Eigenschaften von gesputterten n^+-ZnO/c-Si Heterokontakten: Transport, Grenzfläche und Bandanpassung

von Dipl. Phys.
Margarethe Poschenrieder
aus Isny/Allgäu

vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

Berichter:
Prof. Dr. Mario Dähne
Prof. Dr. Hans-Eckhart Gumlich
Priv.-Doz. Dr. Axel Hoffmann

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2000

Berlin 2000

D 83

Abstract

Das n^+-ZnO/c-Si-Heterosystem bietet die Möglichkeit zur relativ einfachen und umweltverträglichen (nicht-toxische Komponenten) Herstellung von Halbleiter-Heterostrukturen. Es wurden in der Literatur z.B. photovoltaische und optoelektronische Anwendungen angedacht. Von hohem kommerziellem Interesse ist das System durch äußerst geringe Material- und Herstellungskosten, die bei der Sputterdeposition von ZnO-Schichten auf Si-Wafern anfallen – wobei allerdings strukturelle Unordnung und Defekte im Grenzflächenbereich in Kauf zu nehmen sind. Unter dem Aspekt der defektreichen Grenzfläche wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgende Themen bearbeitet und bislang offene Fragen beantwortet:

- Der relevante **Transportmechanismus** der Ladungsträger über die Grenzfläche ist durch Thermionische Emission gegeben; die hierzu eingeschlagenen energetischen Wege der Ladungsträger lassen sich in Analogie zum Metall-Halbleiter-Schottkykontakt beschreiben.
- Für den Transportweg und -mechanismus im ZnO/p-Si-Kontakt sind Grenzflächenzustände verantwortlich, die innerhalb einer dünnen (für gesputterte Kontakte typischen) SiO_x-Grenzflächenschicht lokalisiert sind.

Hierzu wurden an unbehandelten und in Vakuum sowie in H-Atmosphäre getemperten Proben erstmals sytematisch die Barrierenhöhen, Idealitätsfaktoren und effektiven Richardson-Konstanten untersucht. Die in einigen Veröffentlichungen diskutierten (Multistep-)Tunnel-Rekombinationsprozesse sind für den Transport irrelevant.

- Mit einer neuartigen Simulation der Barrierenhöhen im Rahmen der Cowley-Sze-Näherung wurde gezeigt, daß partielles Ferminiveau-Pinning eine wesentliche Rolle bei der **Bandanpassung** spielt.

→ Die Lage des Neutralniveaus wurde zu $\phi_0 \approx 0.8$ eV oberhalb der Valenzbandkante bestimmt. Dieser Wert ist konsistent mit dem energetischen Bereich 0.7 – 1.0 eV der grenzflächennahen Defektniveaus, die für gesputterte Metall/Silizium-Kontakte in der Literatur berichtet werden. Der signifikante Unterschied zu $\phi_0 \approx 0.3$ eV für gedampfte Metall/Silizium-Kontakte kann somit plausibel erklärt werden, und es bietet sich ein neuartiger Ansatz zur Interpretation der Barrierenhöhen und Bandanpassung für alle Halbleiter/Silizium- und Metall/Silizium-Kontakte aus sputternder Präparation.

→ Für die Elektronen-Austrittsarbeit des gesputterten ZnO wurde aus der Simulation ein Wert von $\phi_{ZnO} \approx 4.7$ eV ermittelt, der folgern läßt, daß der ZnO/c-Si-Kontakt für eine kommerzielle photovoltaische Anwendung grundsätzlich nicht geeignet ist.

- Stärkere Nicht-Idealität in der I-V-Charakteristik einiger Proben kann eindeutig der **lateralen Inhomogenität der Barrierenhöhe** zugeschrieben werden. Die Übereinstimmungen zwischen simulierter und struktureller Inhomogenität legen nahe, daß die im Rahmen der Arbeit verwendeten Modelle und vergleichenden Analysen zur Interpretation von Nicht-Idealität in beliebigen inhomogenen Kontaktsystemen universell anwendbar sind.

Inhalt

1 EINLEITUNG 7

2 Modelle zur Beschreibung der I-V- und C-V-Charakteristik 9
2.0 Modelle zur Bandanpassung 10
2.1 Strom-Spannungs-Charakteristik 14
2.1.1 Idealisierter Transport ohne barrierevermindernde Mechanismen 14
2.1.1.1 Thermionische Emission (TE) 14
2.1.2 Nicht-Idealer Transport durch Spannungs- bzw. Temperaturabhängigkeit der Barrierenhöhe 15
2.1.2.1 Bildkraft-Effekt 16
2.1.2.2 Rekombination in der Raumladungszone und an der Grenzfläche 16
2.1.2.3 Tunneln durch eine Barriere 18
2.1.2.4 Grenzflächenschicht 19
2.1.2.5 Laterale Inhomogenität der Barrierenhöhe (Potentialfluktuationen) 22
2.1.3 Standardauswertung der experimentellen I-V-Daten 29
2.1.3.1 Idealitätsfaktor n 29
2.1.3.2 Sättigungsstrom $j_0 \rightarrow$ Aktivierungsenergie E_{akt} 30
2.1.3.3 Sättigungsstrom $j_0 \rightarrow$ Effektive Richardson-Konstante A* 30
2.1.3.4 Sättigungsstrom $j_0 \rightarrow$ Barrierenhöhe $\Phi_B(T)$ 31
2.2 Kapazitäts-Spannungs-Charakteristik 32
2.2.1 Kapazität der Raumladungszone – Depletion-Näherung 32
2.2.2 Kapazität der reellen Diode: Paralleler Beitrag C_P 33
2.2.3 Grenzflächenschicht 34
2.2.4 Festladungen 36
2.2.5 Standardauswertung der experimentellen C-V-Daten 37

3 Proben- und Kontaktpräparation 39
3.1 Verwendete Substrate 39
3.2 Abscheidung von ZnO:Al mittels DC-Magnetron-Sputtern 40
3.3 Abscheidung von ZnO:Ga mittels rf-Magnetron-Sputtern 41
3.4 Herstellung von Dioden-Mesastrukturen 42
3.5 Temperbehandlungen von ZnO:Al/p-Si-Kontakten 43

4 Meßmethoden 45
4.1 Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik 45
4.2 Messung der C-V-Charakteristik 46
4.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) 46
4.4 Messung der Oberflächen-Photospannung (SPV) 46

5 Schichteigenschaften von gesputtertem ZnO:Al 49
5.1 Ziel der Untersuchung der Schichteigenschaften 49

5.2 Experimentelles Vorgehen 50
5.3 Ergebnisse 51
5.3.1 Struktur der ZnO:Al-Schichten 51
5.3.2 Schichtzusammensetzung 51
5.3.3 Elektrische Eigenschaften 52
5.3.4 IR-Reflexion und Drude-Parameter 53
5.3.5 Vergleich der elektrischen und IR-optischen Eigenschaften 55
5.4 Diskussion 57
5.4.1 Einbau von Aluminium ins Zinkoxid bei reaktiver Sputterdeposition 57
5.4.2 Transportlimitierende Streuprozesse 58
5.5 Zusammenfassung 59

6 Ergebnisse der I-V und C-V Untersuchungen 61
6.1 ZnO:Al/c-Si (reaktive Sputterdeposition) 61
6.1.1 ZnO:Al/p-Si Dioden mit variierter Sputterleistung 62
6.1.2 ZnO:Al/p-Si Dioden, Vakuum- und H-Plasma-Temperung 68
6.1.3 ZnO:Al/p-Si- und /n-Si-Kontakte, Maskendioden 74
6.2 ZnO:Ga/c-Si (nicht-reaktive Sputterdeposition) 83
6.2.1 ZnO:Ga auf p-Si 83
6.2.2 ZnO:Ga auf n-Si 88
6.2.3 Vergleich zwischen ZnO:Ga/p-Si- und ZnO:Ga/n-Si-Kontakten 95

7 Diskussion 99
7.1 Transport über die Grenzfläche 99
7.2 Eigenschaften der Grenzfläche im gesputterten ZnO/c-Si-Kontakt: Grenzflächenschicht und Defekte 106
7.2.1 Grenzflächen-Rekombination: β-Defekte 106
7.2.2 Bandanpassung: α-Defekte 112
7.3 Laterale Inhomogenität der Barrierenhöhe 124
7.3.1 ZnO:Al/c-Si-Maskendioden 124
7.3.2 ZnO:Ga/n-Si-Dioden 128

8 ZUSAMMENFASSUNG 137

Literaturverzeichnis 140

Liste der verwendeten Symbole 149

Banddiagramme und wichtige Größen 151

1 EINLEITUNG

In modernen optoelektronischen Bauelementen wie Displays, Leuchtdioden und Solarzellen haben **transparente leitfähige Oxide** (TCO, Transparent Conductive Oxide) eine stetig wachsende Bedeutung [GINL 00]. Bei der derzeit kommerziell wichtigsten **Anwendung** der TCOs, als Frontelektrode für **Flachbildschirme**, ist **Zinkoxid** (**ZnO**) als Alternative zum derzeit verwendeten Indium-Zinnoxid (ITO) anvisiert, da es leichter zu prozessieren und preiswerter ist [GORD 00]. In **Dünnschicht-Solarzellen**, deren Stellenwert in der Photovoltaik stark zunimmt, haben TCO-Schichten eine herausragende Stellung als transparente Elektrode [GINL 00].

Als preiswerte, großflächig anzuwendende **Depositionsverfahren** werden zur Abscheidung von hochleitfähigen, polykristallinen n^+-ZnO-Schichten vorwiegend **Sputtermethoden** eingesetzt [GINL 00]. Al- und Ga-dotierte, gesputterte ZnO-Filme können, im Vergleich zu TCO-Schichten auf anderer Materialbasis, eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit und optische Transparenz erreichen, woraus sich ihre anhaltende Popularität ergibt [MINA 00].

Zur Senkung der Herstellungskosten von Solarzellen existieren unterschiedliche Konzepte für Heterokontaktsysteme [WETT 97]. Die dafür üblichen, kostengünstigen Dünnschichtabscheidungsmethoden implizieren im Allgemeinen, wie z.B. in der CIS-Solarzelle, eine Mikro- oder Nanokristallinität der beteiligten dünnen Schichten, deren Kontakteigenschaften (Transport der Ladungsträger über die Grenzfläche und Bandanpassung) Gegenstand der aktuellen Forschung sind [HENG 00]. Für solche **Heterokontaktsysteme** kann der gesputterte n^+-ZnO/c-Si Heterokontakt, aufgrund der viel erforschten und gut bekannten Eigenschaften des kristallinen Siliziums, als relativ einfaches **Modellsystem** betrachtet werden. Die Grundlagenuntersuchungen am n^+-ZnO/c-Si-System können im Hinblick auf den Einsatz und die Erforschung von Heterokontaktsystemen für die Photovoltaik und andere Anwendungen in der Optoelektronik nützliche Erkenntnisse über die **Transportmechanismen** und die **Bandanpassung** bringen. Von hohem Interesse sind in diesem Zusammenhang auch die Natur und der Einfluß von **Grenzflächendefekten** auf die Bandanpassung und den Transport der Ladungsträger über die Grenzfläche.

Die **bisherigen Veröffentlichungen** zum gesputterten n^+-ZnO/c-Si-Kontakt resultieren in **unterschiedlichen Interpretationen** hinsichtlich der Transportprozesse und der Bandanpassung. So werden nicht-ideale I-V-Charakteristiken Tunnel-Rekombinations- bzw. Multistep-Tunnel-Rekombinationsprozessen und Grenzflächenzuständen zugeschrieben, jedoch nicht durch Modellrechnungen belegt [WASA 71, BREH 95, FENS 96]. Sundaram et al. erklären ihre Befunde mit thermionischer Emission über eine Schottkykontakt-Barriere [SUND 97]. Die von Tansley et al. untersuchten ZnO/c-Si-Kontakte zeigen sehr hohe Idealitätsfaktoren, welche einer Raumladungszone im ZnO und Grenzflächenrekombinationsprozessen zugeschrieben werden [TANS 84]. Insgesamt kann der bisherige Literaturstand so beurteilt werden, daß die Ergebnisse und Aussagen bezüglich Transport, Bandanpassung und Grenzflächendefekten einerseits **widersprüchlich** und andererseits **nicht ausreichend belegt** sind.

Die vorliegende Arbeit zielt daher auf eine **systematische Untersuchung** der Transportmechanismen und der Bandanpassung in gesputterten n^+-ZnO/c-Si-Kontakten. Hierzu werden **Parameter der Sputterabscheidung** des n^+-ZnO variiert, **Si-Substrate** von p- und n-Leitfähigkeitstyp mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen, sowie unterschiedliche **Methoden der Diodenstrukturierung** verwendet. Zur Charakterisierung werden **temperaturabhängige Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungsmessungen** eingesetzt, und deren Ergebnisse mit gängigen und im Rahmen dieser Arbeit **erweiterten theoretischen Modellen** verglichen. Ergänzend werden **rasterelektronenmikroskopische** und DLTS-Untersuchungen gezielt eingesetzt, um strukturelle Besonderheiten an der Grenzfläche bei einigen der n^+-ZnO/c-Si-Dioden aufzuklären.

Die in dieser Arbeit verwendeten Modelle zur Bandanpassung und zur Untersuchung der I-V- und C-V-Charakteristiken werden in Kapitel 2 vorgestellt. In Kapitel 3 wird die Herstellung der Heterokontakte beschrieben. Darauf folgt eine kurze Darstellung der wichtigsten verwendeten Meßmethoden in Kapitel 4.

Kapitel 5 ist den Schichteigenschaften von reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichten gewidmet: es werden Ergebnisse aus elektrischen, IR-optischen und strukturellen Untersuchungen vorgestellt und diskutiert.

In Kapitel 6 werden Ergebnisse aus den I-V- und C-V-Untersuchungen von n^+-ZnO/c-Si-Kontakten vorgestellt. Hierzu werden die Meßdaten, deren Auswertungsergebnisse, sowie Simulationen und Analysen der Ergebnisse erläutert.

Die Ergebnisse der an den Proben gewonnenen Erkenntnisse werden in Kapitel 7 diskutiert. Dabei liegt der Schwerpunkt der Diskussion auf dem Ladungsträgertransport über die Grenzfläche, wobei gezielt auf die Beiträge von Grenzflächenzuständen zum Ladungsträgertransport und zur Bandanpassung sowie auf die laterale Inhomogenität von Barrierenhöhen eingegangen wird. Ergänzt wird die Diskussion mit Ergebnissen aus TEM-, REM- und DDLTS-Untersuchungen an ausgesuchten Proben.

Im Anhang sind verschiedene Banddiagramme für den idealen ZnO/c-Si-Kontakt, sowie Banddiagramme für einen idealen Metall/c-Si-Schottkykontakt, und Gleichungen zur Berechnung der grundlegenden Größen dargestellt.

2 Modelle zur Beschreibung der I-V- und C-V-Charakteristik

Strom-Spannungs- (I-V) und **Kapazitäts-Spannungs**- (C-V) Messungen sind klassische Methoden, um **Transporteigenschaften und Bandanpassung** in einem Heterokontakt zu untersuchen. Die beiden Methoden **ergänzen** einander, da sie auf völlig **unterschiedlichen Prinzipien** basieren: mit I-V wird ein echter Transport von Ladungsträgern, der Strom über die Grenzfläche, gemessen; mittels C-V läßt sich die Raumladungszone eines Hetero-Übergangs ausmessen.

Die I-V- und C-V-Charakteristiken werden in dieser Arbeit bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht, da oft erst die **Temperaturabhängigkeit** von I-V und C-V **eindeutige Aussagen** über Transport und Bandanpassung ermöglicht [HENI 84]. Auch die meisten der hier vorgestellten Modelle enthalten den Aspekt der Temperaturabhängigkeit. (Korrekterweise müßte man die Bezeichnungen I(V,T)- und C(V,T)-Untersuchungen verwenden. In der vorliegenden Arbeit werden die gängigen, kurzen Bezeichnungen „I-V“ und „C-V“ gebraucht.)

Zunächst werden in Abschnitt 2.0 einige **Modelle zur Bandanpassung** vorgestellt. (Das Numerierungsschema weicht im Kapitel 2 mit dem Abschnitt 2.0 von dem ansonsten in der Arbeit verwendeten Schema ab – um dem Umstand gerecht zu werden, daß die Bandanpassungsmodelle in das Theoriekapitel integriert werden, aber per se keine Modelle für die I-V- und C-V-Charakteristik darstellen, sondern mit dem **Begriff der Bandanpassung und der Barrierenhöhe** eher eine Basis dafür liefern.)

Beim System n^+-ZnO/c-Si liegen die experimentellen Daten größtenteils recht nahe an der Idealität; daher können sie in erster Näherung mit den einfachen Modellen der **thermionischen Emission** (Abschnitt 2.1.1.1) und der **Depletion-Näherung** (Abschnitt 2.2.1) beschrieben werden. Geringe bis stärkere Abweichungen von der Idealität werden an allen untersuchten Proben festgestellt. **Modelle zur Beschreibung dieser Nicht-Idealitäten** werden in den Abschnitten 2.1.2.1 bis 2.1.2.5 (I-V-Modelle), und 2.2.2 bis 2.2.4 (C-V-Modelle) vorgestellt. Die Kapitel 2.1 (I-V-Modelle) und 2.2 (C-V-Modelle) enden jeweils mit einem Abschnitt zur Erläuterung der im Rahmen dieser Arbeit **verwendeten Standard-Auswertungsprozeduren**.

Nahezu alle Modelle, die zur Auswertung und Diskussion der Daten herangezogen werden, beziehen sich auf **Metall-Halbleiter-Kontakte**. Wegen der hohen Ladungsträgerkonzentration der gesputterten Zinkoxid-Schichten ($n \geq 10^{20}$ cm^{-3}) und der mäßigen Dotierkonzentration der Siliziumsubstrate ($n \leq 10^{16}$ cm^{-3}) ist nur eine sehr kleine Raumladungszone auf der ZnO-Seite zu erwarten, der ZnO/c-Si-Kontakt ist daher ein **abrupter einseitiger Hetero-Übergang**. Darüber hinaus werden Kontakte zwischen hochdotierten TCO-Schichten und mäßig dotierten Halbleiter-Substraten tatsächlich oft als Metall-Halbleiter-Kontakt (MS-Kontakt) [SUND 97] oder als Metall-Isolator-Halbleiter-Kontakt (MIS-Kontakt) [KOBA 91] diskutiert: Trotz der Bandlücke der TCOs zeigen sich in der I-V-Charakteristik derartige Analogien zum Metall-Halbleiter-Kontakt, daß das TCO in diesem Zusammenhang als Metall betrachtet werden kann.

2.0 Modelle zur Bandanpassung

Der Begriff Heterokontakt (auch Heteroübergang genannt) bezeichnet den Kontakt zwischen zwei unterschiedlichen Halbleitern. Die Bandanpassung im Heterokontakt ist durch die Bandlükkenenergien E_g der beiden Halbleiter sowie durch die Diskontinuitäten bezüglich der Leitungs- und Valenzbänder, den Leitungs- und den Valenzband-Offset ΔE_C und ΔE_V definiert. Mit anderen Worten, für zwei bestimmte Halbleiter ist durch eine der Diskontinuitäten, ΔE_C oder ΔE_V, festgelegt, wie sich die Bänder an der Grenzfläche relativ zueinander anordnen. Abb. 2.1 zeigt hierzu ein schematisches Bänderschema nach dem einfachen Bandanpassungsmodell für Metall-Halbleiter-Kontakte von Schottky und Mott [SCHO 38, MOTT 38]. Nach diesem Modell ergibt sich der Leitungsband-Offset ΔE_C aus der energetischen Differenz zwischen der Metall-Austrittsarbeit ϕ_m (ϕ: energetische Differenz Ferminiveau $E_F \leftrightarrow$ Vakuumniveau E_{Vak}) und der Elektronenaffinität des Halbleiters χ_{HL} (χ: energetische Differenz Leitungsband $E_C \leftrightarrow E_{Vak}$) zu

$$\Delta E_C = \phi_m - \chi_{HL}. \qquad \text{Gl. 2.1}$$

Das Modell basiert auf der Annahme, daß an der Grenzfläche keine Zwischenschicht und keine Grenzflächen-Ladungsdipole vorliegen, und daß der Übergang zwischen den Vakuumniveaus E_{Vak} kontinuierlich erfolgt. Das Bandanpassungsmodell von Anderson für Heteroübergänge [ANDE 62] braucht im Fall des n^+-ZnO/c-Si-Kontaktes nicht betrachtet zu werden, da in Andersons Modell der Leitungsband-Offset durch die Differenz der Elektronenaffinitäten der beiden kontaktierenden Halbleiter, χ_{HL1} und χ_{HL2}, bestimmt wird ($\Delta E_C = \chi_{HL1} - \chi_{HL2}$), und für das hoch dotierte Zinkoxid $\chi_{ZnO} = \phi_{ZnO}$ gilt.

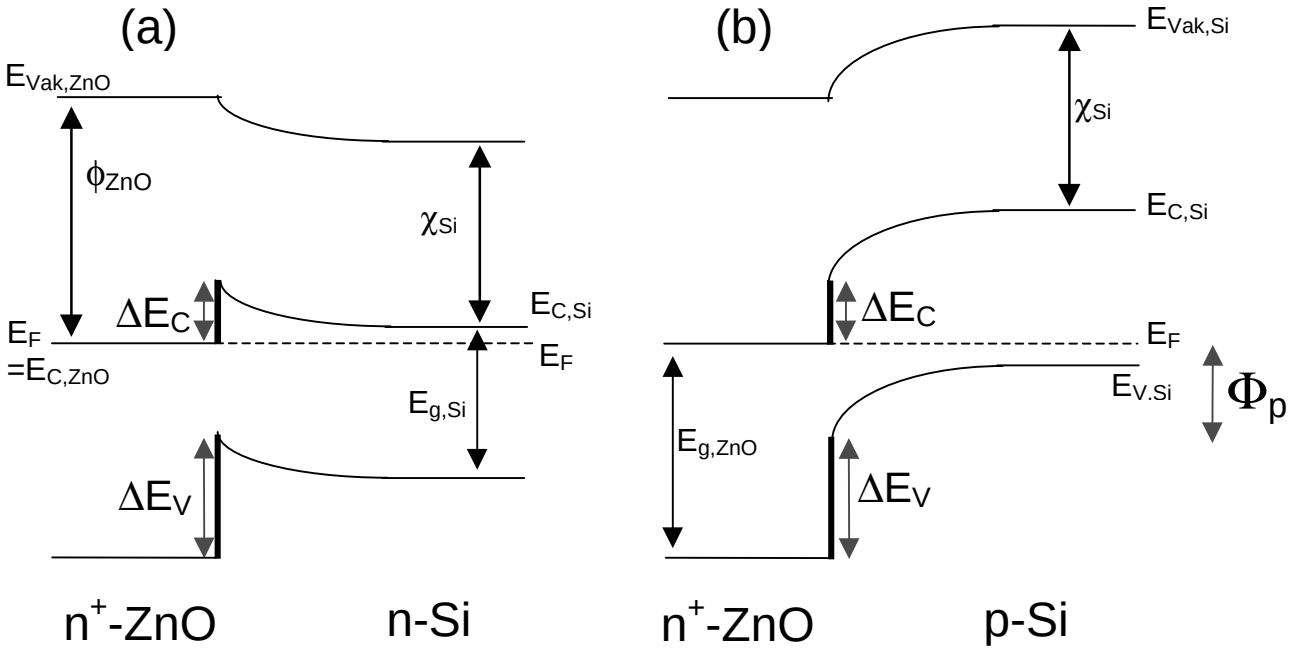


Abb. 2.1:
Schema eines Bänderdiagramms für das System n^+-ZnO/n-Si (a) und n^+-ZnO/p-Si (b). Die Bandoffsets ΔE_C und ΔE_V sind in diesem Schema nach der Schottky-Mott-Näherung Gl. (2.1) gegeben. Die Bandlückenenergien $E_{g,ZnO}$ und $E_{g,Si}$ sowie die Austrittsarbeit ϕ_{ZnO} und Elektronenaffinität χ_{Si} sind nicht maßstabsgetreu (siehe Abb. A.1 im Anhang).

Da die Elektronenaffinität von Silizium, χ_{Si}, 4.05 eV beträgt [SZE 81], folgt für den n^+-ZnO/c-Si-Kontakt ein Leitungsbandoffset von $\Delta E_C = 0.65$ eV, wenn für die Austrittsarbeit von ZnO der Wert nach Swank, $\phi_{ZnO} = 4.7$ eV [SWAN 67], Zugrunde gelegt wird. Der Valenzbandoffset ΔE_V ist mit ca. 3 eV wesentlich größer als ΔE_C ($\Delta E_V = 2.88$ eV ergibt sich aus $\Delta E_V = E_{g,ZnO} + \Delta E_c - E_{g,Si}$ mit $E_{g,ZnO} = 3.35$ eV [MOLL 82]). Hinsichtlich des Transports von Löchern über die Grenzfläche stellen 3 eV ein so hohes energetisches Hindernis dar, daß ein Löcherstrom über diese Barriere gegenüber anderen möglichen energetischen „Wegen“ unterdrückt wird.

Die Barrierenhöhen Φ_n und Φ_p für die Majoritätsladungsträger in einem Metall/Si-Kontakt betragen [SZE 81] (siehe Abb. A.4)

$$q\cdot\Phi_n = \Delta E_C, \qquad q\cdot\Phi_p = E_{g,Si} - \Delta E_C, \qquad \text{Gl. 2.2}$$

Φ_n, Φ_p: Barrieren für die jeweiligen Majoritätsladungsträger im Metall-Halbleiter-Kontakt:
Φ_n: Höhe der Elektronenbarriere im Metall/n-Si-Kontakt
Φ_p: Höhe der Löcherbarriere im Metall/p-Si-Kontakt (als Pfeil ganz rechts in Abb. 2.1b dargestellt).
$E_{g,Si}$: Bandlückenenergie von Silizium.

Zumindest die linke Seite von Gl. (2.2) gilt für den gesputterten ZnO/c-Si-Halbleiter-Heterokontakt, da er als idealer, einseitiger abrupter Kontakt betrachtet werden kann. Daß die rechte Seite ebenso gültig ist, wird in Kapitel 7.1 gezeigt. Ebd. werden auch die Barrieren für die jeweiligen Minoritätsladungsträger (Φ_p im ZnO/n-Si- und Φ_n im ZnO/p-Si-Kontakt) diskutiert.

Experimentell ermittelte Barrierenhöhen weichen für Metall/Silizium-Kontakte jedoch teilweise stark von den theoretischen Barrierenhöhen ab, die sich nach Gl. (2.2) mit dem simplen Modell nach Schottky und Mott, Gl. (2.1), ergeben würden. (Gl. (2.1) kann aber immerhin zum Überschlagen der Barrierenhöhe hilfreich sein.) Das Bandanpassungsmodell von Bardeen [BARD 47, COWL 65, SZE 81] erklärt die Diskrepanzen zwischen dem Schottky-Mott-Modell und den experimentellen Barrierenhöhen mit lokalisierten Grenzflächenzuständen, wobei die Anwesenheit einer dünnen Zwischenschicht an der Grenzfläche angenommen wird (Abb. 2.2).

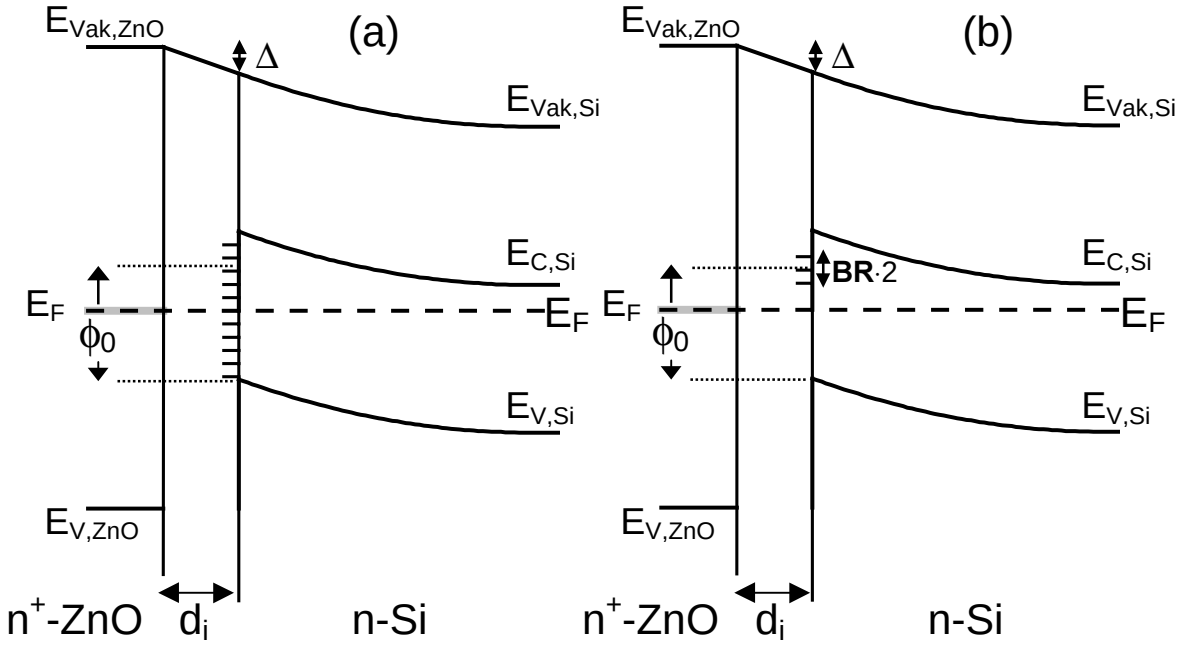


Abb. 2.2:
Schematisches Banddiagramm für den ZnO/n-Si-Kontakt mit Grenzflächen-Zwischenschicht (a) mit kontiniuerlich verteilten Grenzflächenzuständen (Modell von Cowley und Sze [COWL 65]), (b) mit diskretem Bereich von Grenzflächenzuständen im Intervall [ϕ_0 - BR; ϕ_0 + BR]. Hier: BR = 0.1 eV.

Die Besetzung der Grenzflächenzustände kann – zumindest partielles – Ferminiveau-Pinning (to pin: heften, nageln) verursachen:

$$\Phi_n = \gamma \cdot \Phi_n^{MS} + (1 - \gamma) \cdot (E_{g,HL} - \phi_0), \qquad \Phi_p = \gamma \cdot (E_{g,HL} - \Phi_n^{MS}) + (1 - \gamma) \cdot \phi_0; \qquad \text{Gl. 2.3a}$$

Φ_n^{MS}, Φ_p^{MS}: „Schottky-Mott-Barrierenhöhen“ nach den Gleichungen (2.2) und (2.1)
ϕ_0: Neutralniveau (siehe folgender Absatz).

Der Pinning-Parameter γ ist definiert durch

$$\gamma = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_i + q \cdot d_i \cdot D_{St}} \qquad \text{Gl. 2.3b}$$

ε_i: dielektrische Konstante der Grenzflächenschicht
d_i: Dicke der Grenzflächenschicht
D_{St}: Dichte der Grenzflächenzustände (Einheit: 1/cm^{2}eV).

Das Neutralniveau ϕ_0 definiert eine „neutrale“ energetische Position im Bereich der Energieniveaus der Grenzflächenzustände, oberhalb welcher besetzte Zustände negative Ladung tragen, und unterhalb welcher unbesetzte Zustände positive Ladungen tragen.
Die Menge von positiven bzw. negativen Ladungen in diesen Grenzflächenzuständen, Q_{ss}, hängt somit von der relativen Lage des Ferminiveaus zum Neutralniveau, und von der Zustandsdichte D_{St} ab. Q_{ss} bestimmt das Potential Δ, das über der Grenzflächenschicht abfällt. Als Folge dessen wird die Barrierenhöhe Φ_n um den Betrag $q \cdot \Delta$ verkleinert. Die Näherung von Cowley und Sze in Gl. (2.3) besteht darin, daß die Ladungen in der Raumladungszone des Halbleiters hierbei vernachlässigt werden. Typischerweise ist deren Flächendichte von der Größenordnung 10^{11}/cm^2, während die Ladung in den Grenzflächenzuständen bei Metall-Silizium-Kontakten eine Flächenladungsdichte von der Größenordnung 10^{12}/cm^2 oder mehr haben kann [COWL 65].

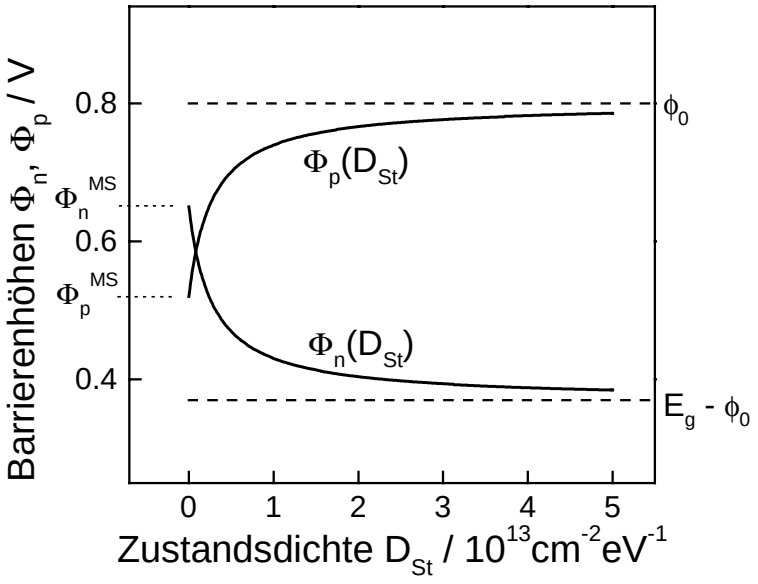


Abb. 2.3:
Barrierenhöhen Φ_n und Φ_p in Abhängigkeit von der Grenzflächen-Zustandsdichte D_{St}, nach der Näherung von Cowley und Sze für Ferminiveau-Pinning [COWL 65], Gl. (2.3a, 2.3b).
Parameter: $E_{g,Si}$ = 1.17 eV, Φ_n^{MS} = 0.65 V, ϕ_0 = 0.8 V, $\varepsilon_i = 2 \cdot \varepsilon_0$, d_i = 4 nm.

Die energetische Lage von ϕ_0 ist relativ zur Valenzbandkante definiert. Für n- und p-Silizium wird die Lage des Neutralniveaus mit $\phi_0 = 0.27 – 0.36$ eV angegeben [COWL 65, SMIT 71]. Diese Werte resultieren aus Untersuchungen von Metall-Silizium-Schottkykontakten mit vielen unterschiedlichen Metallen, die Ungenauigkeit bei der Ermittlung ist allerdings etwa so hoch wie ϕ_0 selbst. Flores et al. geben für Silizium einen Wert von $\phi_0 \approx 0.60$ eV an [FLOR 89]. Die Oberflächenzustände werden im Allgemeinen unabgesättigten Bindungen („dangling bonds“) oder MIGS (metal induced gap states, [HEIN 66]) an der Si-Oberfläche zugeschrieben.

Üblicherweise werden die Barrie-

renhöhen in Abhängigkeit von der Metall-Austrittsarbeit ϕ_m untersucht und mit diversen Bandanpassungsmodellen verglichen. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Ferminiveau-Pinning der Barrierenhöhen in Abhängigkeit von der Zustandsdichte D_{St} untersucht. Dazu zeigt Abb. 2.3 die Barrierenhöhen Φ_n und Φ_p, berechnet nach Gl. (2.3a, 2.3b) für folgende Parameter:
$E_{g,Si}(0\ K) = 1.17\ eV$ (Gl. (A.4)), $\Phi_n^{MS} = 0.65\ V$, $\Phi_p^{MS} = 0.52\ V$, $\phi_0 = 0.8\ V$, $\varepsilon_i = 2 \cdot \varepsilon_0$, $d_i = 4\ nm$.
Die Kurven in Abb. 2.4(a) wurden mit denselben Parametern für verschiedene Dicken d_i berechnet. In beiden Abbildungen zeigt sich die charakteristische Abhängigkeit der Barrierenhöhen von der Zustandsdichte D_{St}: **Für niedrige Zustandsdichten ($D_{St} \rightarrow 0$) bzw. $D_{St} < 10^{11}/cm^2eV$ sind die Barrierenhöhen praktisch ungepinnt und entsprechen den Werten Φ_n^{MS} und Φ_p^{MS}. Für hohe Zustandsdichten streben die Barrierenhöhen gegen $\Phi_n = E_{g,Si} - \phi_0$ und $\Phi_p = \phi_0$ (da γ in Gl. (2.3b) gegen Null geht), d.h. das Ferminiveau an der Grenzfläche strebt gegen ϕ_0, es wird an ϕ_0 „gepinnt".**

Die Gleichungen (2.3a), (2.3b) gelten für eine kontiniuierliche Gleichverteilung der Energieniveaus in der Halbleiter-Bandlücke. Physikalisch sinnvoll können aber auch beliebige andere Verteilungen sein. Eine diskrete Verteilung von Zuständen wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgendermaßen vorgeschlagen: die Grenzflächen-Zustände liegen nicht in der gesamten Silizium-Bandlücke vor, sondern in einem Intervall, welches symmetrisch um das Neutralniveau herum angeordnet ist, $[\phi_0 - BR, \phi_0 + BR]$, wobei BR die halbe Breite eines solchen Intervalls definiert (siehe Abb. 2.2b). Hierzu wurde ein Formalismus entwickelt, um partiell gepinnte Barrierenhöhen für solche „diskreten" Zustandsdichte-Verteilungen zu berechnen. Der Formalismus (Gleichungen (A.9) – (A.11)) ist im Anhang beschrieben. Abb. 2.4(b) zeigt die resultierenden Barrierenhöhen, in Abhängigkeit von der Zustandsdichte D_{St}, für unterschiedliche Breiten BR. Es ergeben sich je zwei Bereiche in den Kurven: für kleine D_{St} zeigen die Barrierenhöhen eine lineare Abhängigkeit von D_{St}, für große D_{St} folgen sie Gleichung (2.3).

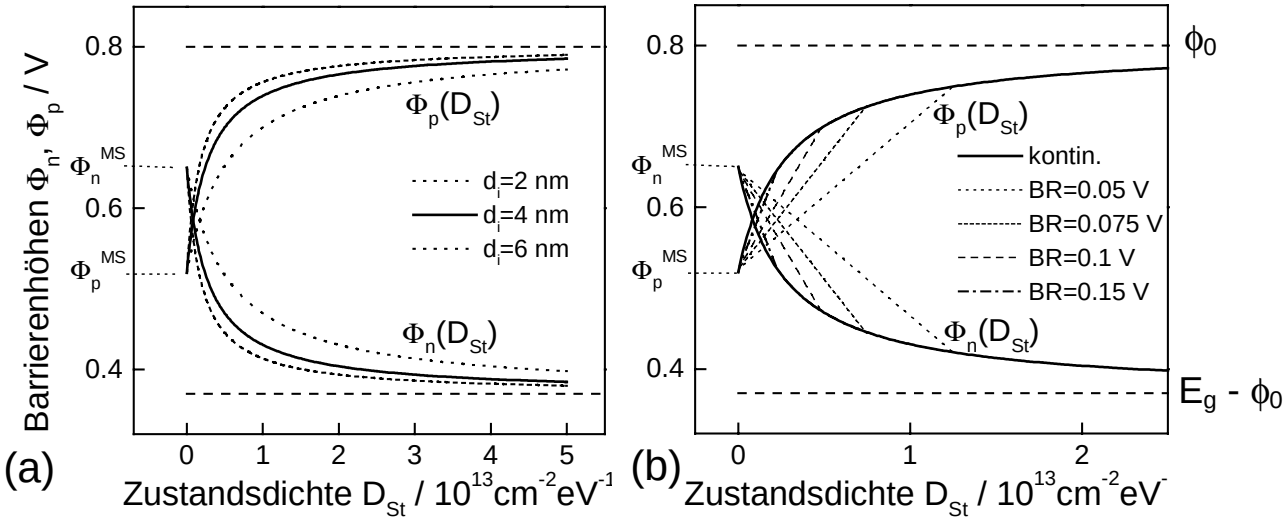


Abb. 2.4:
Partiell gepinnte Barrierenhöhen Φ_n und Φ_p in Abhängigkeit von der Zustandsdichte D_{St}.

(a) für unterschiedliche Dicken d_i der Grenzflächenschicht, nach Gl. (2.3a,b), bei kontiniuierlicher Verteilung der pinnenden Zustände [COWL 65];

(b) bei „diskreter" Verteilung der pinnenden Zustände in einem Bereich um ϕ_0 (siehe Abb. 2.2b), für unterschiedliche Breiten BR dieses Bereiches, berechnet nach dem hierzu entwickelten Formalismus in A.9. $d_i = 4$ nm konstant.

2.1 Strom-Spannungs-Charakteristik

Kapitel 2.1 enthält die Modelle, die zur Beschreibung der Strom-Spannungs-Meßdaten (I-V) verwendet wurden. Die Gleichungen für idealen Transport werden in Abschnitt 2.1.1 wiedergegeben. Verschiedene Modelle für nicht-idealen Transport folgen im Abschnitt 2.1.2. Der Bildkrafteffekt (2.1.2.1) ist stets beim Transport über Grenzflächen-Potentialbarrieren vorhanden. Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszone (2.1.2.2) und Tunneln durch die Grenzflächen-Barriere (2.1.2.3) sind weniger relevante Prozesse für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dioden. Die Modelle werden hier jedoch kurz erwähnt, da sie häufig in der Literatur zur Interpretation von experimentellen I-V-Charakteristika herangezogen werden. Relevant für diese Arbeit sind die Grenzflächenrekombination (2.1.2.2), die Anwesenheit einer dünnen Grenzflächenschicht (2.1.2.4) und die laterale Inhomogenität der Barrierenhöhe (2.1.2.5).

2.1.1 Idealisierter Transport ohne barriereverminderndе Mechanismen

2.1.1.1 Thermionische Emission (TE)

Das Modell der Thermionischen Emission (TE) ist das klassische Transportmodell für Metall-Halbleiter-Kontakte. TE ist der dominante Transportmechanismus, wenn der Halbleiter mäßige Ladungsträgerkonzentration[1] und ausreichend hohe Mobilität[2] hat [SZE 81]. Da diese Kriterien auf die in dieser Arbeit verwendeten Silizium-Substrate zutreffen (siehe Kapitel 3.1), werden die experimentellen I-V-Daten des ZnO/c-Si Kontakts auf der Grundlage der TE ausgewertet. Die ZnO-Seite des Heterokontakts weist mit $n \geq 10^{20}$ cm^{-3} eine hohe Ladungsträgerdichte auf, und kann daher als die Metall-Seite eines Schottky-Kontakts betrachtet werden (bzw. eines einseitigen abrupten Heteroübergangs). Die experimentellen Befunde dieser Arbeit liefern letztendlich die stichhaltigsten Argumente für eine solche Betrachtung des Heterokontakts (siehe z.B. Diskussion in Kapitel 6.1.2 und 7).

Die Stromdichte j^{TE} über eine Barriere resultiert aus der Anzahl der Ladungsträger, deren potentielle Energie mindestens der Barrierenhöhe entspricht und der mittleren thermischen Geschwindigkeit v_{th} der Ladungsträger. Dann ist die Abhängigkeit der Stromdichte j^{TE} von der angelegten Spannung V_a und der Temperatur T gegeben durch

$$j^{TE}(V_a,T) = j_0{}^{TE}(T)\cdot\left[\exp\left(\frac{q\cdot V_a}{k\cdot T}\right)-1\right], \qquad \text{Gl. 2.4}$$

$j_0{}^{TE}$: Sättigungsstromdichte
V_a: angelegte Spannung
k: Boltzmann-Konstante
T: Temperatur.

$j_0{}^{TE}$, die Sättigungsstromdichte aufgrund thermionischer Emission, wird definiert durch

$$j_0{}^{TE}(T) = A^{*}\cdot T^{2}\cdot\exp\left(-\frac{q\cdot\Phi_B}{k\cdot T}\right), \qquad \text{Gl. 2.5}$$

A*: Richardson-Konstante
Φ_B: Barrierenhöhe.

[1] Tunnelprozesse machen sich erst für N_D bzw. $N_A > 10^{17}$ cm^3 bemerkbar (Abschnitt 2.1.2.3).

[2] stromlimitierende Diffusionsprozesse müssen bei hoher Mobilität nicht berücksichtigt werden.

Der theoretische Wert der Richardson-Konstanten A* für Metall/Si-Kontakte beträgt, bei Berücksichtigung von Streuprozessen der Ladungsträger in der Raumladungszone, für n-Si ca. 112 A/Kcm^2 und für p-Si ca. 32 A/Kcm^2 [SZE 81].

A*T^2 ist ein zur Auswertung bequemer Ausdruck, der eine effektive Rekombinationsgeschwindigkeit v_R (die auf der thermischen Geschwindigkeit v_{th} der Majoritätsladungsträger basiert $\rightarrow$ $T^{1/2}$-Abhängigkeit von v_{th}) und die effektive Zustandsdichte im Leitungs- bzw. Valenzband, N_C bzw. N_V ($\rightarrow$ $T^{3/2}$-Abhängigkeit von N_C bzw. N_V) enthält:

$$A^{*}\cdot T^{2} = q \cdot v_R \cdot N_{C/V}\,, \qquad \text{Gl. 2.5b}$$

v_R: effektive Rekombinationsgeschwindigkeit
$N_{C/V}$: effektive Zustandsdichte im Leitungs- bzw. Valenzband.

Demnach beträgt, für c-Si und Raumtemperatur, v_R für Elektronen $v_{R,n} = 2.25\cdot10^6$ cm/s und für Löcher $v_{R,p} = 1.73\cdot10^6$ cm/s (mit N_C und N_V nach Gl. (A.3)).

Die Gleichungen (2.4) und (2.5) beschreiben idealen Transport über eine Barriere. „Ideal“ bedeutet, daß die Barrierenhöhe Φ_B in Gl. (2.5) konstant ist: sie ist weder spannungs- noch temperaturabhängig. Der „Idealitätsfaktor“ n, der im folgenden Abschnitt definiert wird, besitzt hierbei den Wert eins (siehe auch z.B. den Übersichtsartikel von Rhoderick [RHOD 82]).

2.1.2 Nicht-Idealer Transport durch Spannungs- bzw. Temperaturabhängigkeit der Barrierenhöhe

Bei experimentellen I-V-Kennlinien wird häufig eine Abweichung von der Idealität festgestellt. Diese macht sich in vielen Fällen in einem zu flachen Anstieg der Stromdichte bei angelegter Durchlaßspannung bemerkbar. Um solche Abweichungen von der Idealität quantitativ zu beschreiben, wird eine empirische Größe verwendet, der Idealitätsfaktor n, der in den Nenner von Gl. (2.4) eingefügt wird:

$$j(V_a,T) = j_0{}^{BA}(V_a,T)\cdot\left[\exp\left(\frac{q\cdot V_a}{n\cdot k\cdot T}\right)-1\right], \qquad \text{Gl. 2.6}$$

j_0^{BA}: Sättigungsstromdichte unter Anwesenheit eines barriereabsenkenden Mechanismus
n: empirischer Idealitätsfaktor.

Nicht-ideale Kennlinien werden in der Regel durch barriereabsenkende Mechanismen verursacht. Einige dieser Mechanismen sind in den folgenden Abschnitten aufgeführt, z.B. der Bildkrafteffekt, die Spannungsabhängigkeit des Spannungsabfalls über einer Grenzflächenschicht, die Spannungsabhängigkeit des Pinch-Off-Effekts. Diese wirken meist so, daß die Barrierenhöhe mit zunehmender positiver Spannung V_a (in Flußrichtung) zunimmt. Eine solche Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe bewirkt gerade den bekannten Effekt der abgeflachten Kennlinien mit dem Idealitätsfaktor n größer eins [RHOD 82]. Gleichzeitig ist die Sättigungsstromdichte j_0^{BA} modifiziert gegenüber der idealen Sättigungsstromdichte, Gl. (2.5):

$$j_0{}^{BA}(V_a,T) = A^{*}\cdot T^{2}\cdot\exp\left(-\frac{q\cdot\Phi_b(V_a)}{k\cdot T}\right), \qquad \text{Gl. 2.7}$$

Ist die Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe $\Phi_b = \Phi_b(V_a)$ durch ein Modell explizit gegeben, so kann der Idealitätsfaktor modelliert werden:

$$n(V_a,T) = \left[\frac{d\Phi_b(V_a,T)}{dV_a}-1\right]^{-1} \text{ bzw. } n(V_a,T) = \left[\frac{dV_b(V_a,T)}{dV_a}\right]^{-1} \qquad \text{Gl. 2.8}$$

Mittels Gl. (2.8) läßt sich der theoretische Idealitätsfaktor berechnen, der z.B. aus dem Bildkrafteffekt oder aus dem Effekt einer Grenzflächenschicht resultiert, oder aus dem Pinch-Off-Effekt im Fall von lateraler Barrierenhöhe-Inhomogenität.

Auf gleiche Weise entsteht durch eine Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe eine „Soft-Reverse-Charakteristik“ [ANDR 72]: Soft-Reverse bedeutet, daß der Sperrstrom mit zunehmender negativer Spannung leicht zunimmt. Um diese Nichtsättigung der Kennlinien unter Sperrspannung zu quantifizieren, soll hier der reverse Idealitätsfaktor n_{rev} definiert werden:

$$n_{rev}(V_a,T) := \frac{j_r(-1\,V)}{j_r(-0.1\,V)} \qquad \text{Gl. 2.9}$$

wobei j_r(-1 V) und j_r(-0.1 V) die bei den Spannungen –1 und –0.1 V abgelesenen Stromdichten sind. Im theoretischen idealen Fall, Gl. (2.5), beträgt $n_{rev} \approx 1.001$, im Experiment (vorliegende Arbeit) wird oft $n_{rev} \approx 1.5$ bis 2 bei T = 300 K und eine Zunahme von n_{rev} mit abnehmender Temperatur beobachtet.

2.1.2.1 Bildkraft-Effekt

Die effektive Absenkung $\Delta\Phi_{BK}$ der Barriere durch den Bildkrafteffekt beträgt, als Funktion von angelegter Spannung V_a und Temperatur T [SZE 81]:

$$\Delta\Phi_{BK}(V_a,T) = \sqrt{\frac{q \cdot E_{\max}(V_a,T)}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_{HL}}}, \qquad \text{Gl. 2.10}$$

$E_{max}(V_a,T)$: elektrisches Feld an der Grenzfläche, Gl. (A.5)
ε_{HL}: Dielektrische Konstante des Halbleiters.

Der Idealitätsfaktor n_{BK} ergibt sich zu

$$n_{BK}(V_a,T) = \left[1 - \frac{1}{4} \cdot \left[\frac{q^3 \cdot N_{A/D}}{8 \cdot \pi^2 \cdot \varepsilon_{HL}^{\,3}}\right]^{1/4} \cdot \left(V_b(V_a,T) - \frac{k \cdot T}{q}\right)^{-3/4}\right]^{-1}, \qquad \text{Gl. 2.11}$$

$N_{A/D}$: Donatoren- bzw. Akzeptorenkonzentration
$V_b(V_a,T)$: Bandverbiegung nach Gl. (A.1).

Für Dotierkonzentrationen bis 10^{16} cm^{-3} und Barrierenhöhen um 600 mV ergibt sich daraus bei Raumtemperatur eine Bildkraft-Absenkung der Barrierenhöhe von der Größenordnung 10 mV, der Idealitätsfaktor liegt im Bereich 1 - 1.05, und die Nichtsättigung unter Sperrspannung beträgt ca. n_{rev} = 1.2 bis 1.5 (nach Gl. (2.9), mit j_r aus Gl. (2.7) und (2.10)).

2.1.2.2 Rekombination in der Raumladungszone und an der Grenzfläche

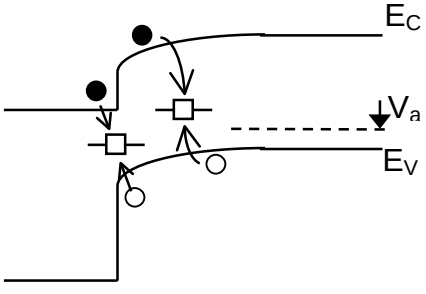


Abb. 2.5: Rekombination von Ladungsträgern an der Grenzfläche und in der Raumladungszone. Schematische Darstellung für den n^+-ZnO/p-Si-Kontakt, $V_a > 0$ V.

Die Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszone (Abb. 2.5) kann eine Erhöhung des Idealitätsfaktors und der Sättigungsstromdichte bewirken. Für Metall-Halbleiter-Kontakte ist diese Rekombination nur bei hohen Barrierenhöhen relevant [YU 69]. Abb. 2.6 zeigt theoretische Kennlinien, deren Strom-

dichte durch Addition eines idealen Stroms (Gl. (2.4), (2.5)) und eines solchen Rekombinationsstroms $j_{R,RLZ}$ entsteht (Gleichung für $j_{R,RLZ}$: siehe z.B. in [SZE 81]). Nur wenige der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Kennlinienfelder $j(V_a,T)$ zeigen eine vergleichbare Form, wie in Abb. 2.6 dargestellt. Der Strombereich der durch TE bestimmt wird, ist dabei gut separierbar. Die Rekombination in der Raumladungszone ist für Halbleiter mit hoher Defektdichte relevant.

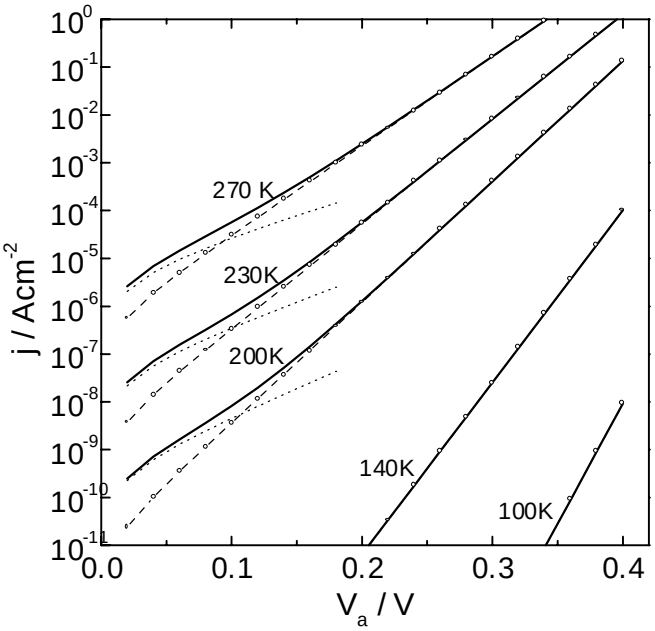


Abb.2.6:
Summe aus idealem Strom j^{TE} (thermionische Emission) und Rekombinationsstrom $j_{R,RLZ}$ (Rekombination in der Raumladungszone): theoretische Kennlinien für einige Temperaturen. Die Kurven sind im typischen Empfindlichkeitsbereich eines Amperemeters, j э [10^{-11} - 1 A/cm^2] dargestellt; die Parameter zur Berechnung von $j_{R,RLZ}$ wurden so gewählt, daß $j_{R,RLZ}$ zum Gesamtstrom deutlich beiträgt. Ausdruck für Rekombinationsstrom: siehe z.B. [SZE 81].
---- j^{TE}
····· $j_{R,RLZ}$
— Summe ($j_{ges} = j^{TE} + j_{R,RLZ}$)

Ein wichtigerer Aspekt für die ZnO/c-Si-Kontakte ist die Rekombination an der Grenzfläche. Die Grenzflächen-Rekombinationsstromdichte j_{GFR} an der Grenzfläche eines einseitigen Heterokontakts [RAU 99] beträgt

$$j_{GFR}(V_a,T) = q \cdot S \cdot N_{C/V} \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot \Phi_B}{k \cdot T}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{q \cdot V_a}{k \cdot T}\right) - 1\right], \qquad \text{Gl. 2.12}$$

S: Grenzflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit
N_C, N_V: effektive Zustandsdichte des Leitungs- bzw. des Valenzbands
Φ_B: Höhe der Grenzflächenbarriere.

Gleichung (2.12) ist fast identisch mit dem Ausdruck für die Stromdichte j^{TE} nach der thermionischen Emission (Gl. (2.4, 2.5, 2.5b)); der Unterschied besteht darin, daß in Gl. (2.12) anstelle von v_R, der effektiven Rekombinationsgeschwindigkeit beim Metall-Halbleiter-Kontakt, die Grenzflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit S steht. Dies hat zum einen die wichtige Konsequenz, daß Gl. (2.12) für maximale Rekombinationsgeschwindigkeit, $S = v_{th}$, in Gl. (2.4, 2.5) übergeht [RAU 99]. v_{th} ist die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger, die im Fall des „realen“ Metall-Halbleiter-Kontakts durch $v_{R,n} = 2.25 \cdot 10^6$ cm/s bzw. $v_{R,p} = 1.73 \cdot 10^6$ cm/s zu ersetzen ist (siehe Abschnitt 2.1.1.1). Zum anderen besagt Gl. (2.12), daß dieser Rekombinationsprozess keinen erhöhten Idealitätsfaktor zur Folge hat.

Die Grenzflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit S ist definiert durch [GROV 67]:

$$S = \sigma \cdot N_{ST} \cdot v_{th}, \qquad S_{KE} = (\pi \cdot k \cdot T) \cdot \sigma \cdot D_{ST} \cdot v_{th} \qquad \text{Gl. 2.13}$$

σ: Wirkungsquerschnitt
N_{ST}: Flächendichte der Rekombinationszentren
D_{ST}: Dichte der Rekombinationszentren pro Fläche und Energie
v_{th}: thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger.

Der linke Ausdruck gilt für die Rekombination über ein Rekombinationszentrum, dessen Energieniveau nahe der Barrierenmitte liegt. Der rechte Ausdruck, S_{KE}, gilt für eine energetisch kontinuierliche Verteilung von Rekombinationszentren, hierbei hat D_{ST} die Einheit $1/(cm^2eV)$.

S, auch Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit genannt, kann beim Silizium Werte zwischen 10 cm/s und 10^6 cm/s haben; niedrige Werte werden durch thermische oder naßchemische Oxidation (Passivierung) der Si-Oberfläche erzielt [SZE 81].

Für S = 0 verhält sich ein Heterokontakt wie ein klassischer Heteroübergang nach Anderson [ANDE 62], d.h. im Fall des n^+-ZnO/p-Si-Kontakts müßten Elektronen den Transport dominieren, wobei die Elektronenbarriere der Höhe $\Phi_n \approx 0.9$ eV zu überwinden wäre (eine theoretisch gute Voraussetzung für eine Solarzelle mit brauchbarer Leerlaufspannung). Dies ist in Abb. A.3a, rechts (im Anhang), durch den Pfeil vom ZnO-Ferminiveau zum Silizium-Bulk-Leitungsbandniveau $E_{C,Si}$ angedeutet.

2.1.2.3 Tunneln durch eine Barriere

Quantenmechanisches Tunneln ist ein Prozeß, der es ermöglicht, daß Ladungsträger trotz niedriger potentieller Energie, $E_{pot} < \Phi_B$, durch eine Potentialbarriere tunneln können. Dabei wird zwischen Feldemission (FE) und thermisch unterstützter Feldemission (TFE) unterschieden, je nachdem, ob die resultierende Stromdichte Temperaturabhängigkeit zeigt.

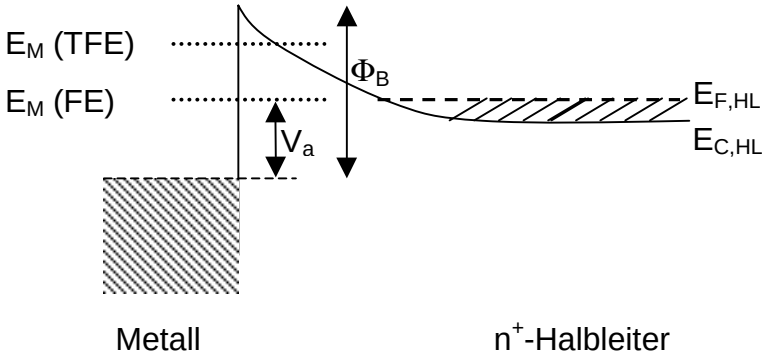


Abb. 2.7:
Metall-Halbleiter-Kontakt mit hochdotiertem Halbleiter (Entartung, $E_F > E_C$): schematische Darstellung der potentiellen Energien, bei denen die Tunnelprozesse Feldemission (FE) und thermionische Feldemission (TFE) erfolgen (unter Vorwärtsspannung V_a).

Abb. 2.7 zeigt die Charakteristika von TFE und TE schematisch: bei FE kann die gesamte Raumladungszone von Ladungsträgern, deren potentielle Energie mit dem Ferminiveau übereinstimmt, durchtunnelt werden. Bei der thermisch unterstützten Feldemission (N_A bzw. $N_D < 10^{18}$ cm^{-3}) ist die Raumladungszone nicht schmal genug, um das Tunneln aller Ladungsträger auf der energetischen Lage des Ferminiveaus zu ermöglichen. Detaillierte Ausführungen finden sich in einer Arbeit von Crowell et al. [CROW 69], eine einfache Darstellung ist in einem Übersichtsartikel von Rhoderick [RHOD 82] gegeben.

Die folgenden Bedingungen definieren die Temperaturgrenzen zwischen thermionischer Emission (TE), TFE und FE:

TE: $k \cdot T/q >> E_{00}$
TFE: $k \cdot T/q \approx E_{00}$
FE: $k \cdot T/q << E_{00}$,

wobei die Energie E_{00} für einen bestimmten Halbleiter nach Gl. (2.14) von seiner Dotierkonzentration N_A bzw. N_D abhängt:

$$E_{00}(N_{A/D}) = 1.85 \cdot 10^{-11} \cdot \sqrt{\frac{N_{A/D}}{m^* \cdot \varepsilon_{r,HL}}} \qquad \text{Gl. 2.14}$$

m*: effektive Masse der Ladungsträger im Halbleiter
$\varepsilon_{r,HL}$: *relative* Dielektrizitätskonstante (z.B. $\varepsilon_{r,Si}$ = 11.8).

Mittels Gl. (2.14) und den obigen Ungleichungen läßt sich abschätzen, ob TFE- oder FE-Tunnelprozesse bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kontakten eine Rolle spielen, und falls ja, in welchem Bereich der Meßtemperatur. Die maximale Dotierkonzentration beträgt bei den verwendeten p-Si-Substraten $N_A = 3.0 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}, bei den n-Si-Substraten $N_D = 1.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}. Für p-Si ergibt sich $E_{00}^{p} \approx 0.45$ meV, entsprechend einer Temperatur von 5 K und für n-Si $E_{00}^{n} \approx 1.42$ meV, entsprechend 16.5 K. FE und TFE-Prozesse sind daher für die Kontakte mit p-Si vernachlässigbar. Für die ZnO/n-Si-Kontakte auf stärker dotiertem Substrat ($N_D = 1.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}) ist bei den tiefsten angewendeten Meßtemperaturen von 43 bzw. 60 K ein Beitrag von TFE-Tunnelströmen zu erwarten.

Die effektive Barrierenhöhe E_M kann direkt anhand Gleichung (A.7) (im Anhang) berechnet werden. Für das obige Beispiel mit $1.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} und einer Barrierenhöhe $\Phi_n = 0.6$ V ergibt sich eine Absenkung der Barriere um ca. 50 mV durch TFE-Prozesse, bei einer Temperatur von 40 K. Der Idealitätsfaktor beträgt hierbei $n_{TFE} \approx 1.1$.

2.1.2.4 Grenzflächenschicht

Zwei wichtige Effekte können auftreten, wenn sich an der Grenzfläche eines Metall-Halbleiter-Kontakts eine dünne Isolatorschicht (z.B. SiO_x) befindet:

- Eine verminderte Transmission von Ladungsträgern, die sich in I-V bemerkbar macht.
- Ein Spannungsabfall über der Zwischenschicht, der sich sowohl in I-V als auch in C-V bemerkbar macht.

Transmission

An der Grenzfläche befinde sich eine sehr dünne quasi-isolierende Schicht mit einer Bandlücke größer als der Halbleiterbandlücke. Majoritätsladungsträger, die die Grenzfläche passieren, müssen dann zum einen die Energie aufbringen, um die Halbleiterbarriere zu überwinden (Thermionische Emission, Gl. (2.4), (2.5)), und zum anderen durch die Zwischenschicht tunneln. Auf diese Weise wird die herkömmliche Stromdichte durch eine Tunnelwahrscheinlichkeit limitiert. Die Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung (WKB-Näherung) für eine rechteckige Barriere [SZE 81] liefert eine Tunnelwahrscheinlichkeit T_t:

$$T_t \cong \exp\left[-2\left(\frac{2 \cdot m_i^*}{\hbar^2}\right)^{1/2} \cdot (q \cdot \Phi_{ox})^{1/2} \cdot d_i\right] \cong \exp\left(-\alpha_i \cdot \Phi ox^{1/2} \cdot d_i\right), \qquad \text{Gl. 2.15}$$

m_i*: effektive Masse der Ladungsträger in der Zwischenschicht
Φ_{ox}: effektive Barriere der dünnen Isolatorschicht (Differenz E_F - $E_{V,Oxid}$ bzw. $E_{C,Oxid}$ - E_F)
d_i: Dicke der Zwischenschicht.

Die Konstante α_i in dem vereinfachten Ausdruck auf der rechten Seite beträgt 1.01, wenn Φ_i in Volt und d_i in Å angegeben werden, und m_i* zu m*=1 abgeschätzt wird [SZE 81]. Der Valenzband-Offset zwischen thermisch präpariertem SiO_2 und n-Si beträgt nach XPS-Untersuchungen von Nohira et al. mehr als 4 eV [NOHI 97].

Die Tunnelwahrscheinlichkeit kann mit einem Transmissionsvermögen T_t von Ladungsträgern durch die Grenzflächenschicht gleichgesetzt werden, da T_t in der WKB-Näherung weder von der Temperatur noch von der angelegten Spannung abhängt. Das Transmissionsvermögen T_t stellt einen konstanten Vorfaktor im Sättigungsstrom der I-V-Charakterstik dar, und bewirkt somit eine effektive, reduzierte Richardson-Konstante A^*_{eff}:

$$j_{0,i}(T) = T_t \cdot j_0(T) = T_t \cdot A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot \Phi_B}{k \cdot T}\right) = A^*_{eff} \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot \Phi_B}{k \cdot T}\right), \qquad \text{Gl. 2.16}$$

das heißt, eine experimentell ermittelte Richardson-Konstante (nach der Standardauswertung, Extrapolation nach Gleichung (2.31)), die kleiner als der Literaturwert ist, kann gerade durch eine solche Transmission $T_t < 1$ verursacht sein. Bei einer Oxid-Barrierenhöhe Φ_{ox}=2 V (Annahme: nicht-stöchiometrisches Oxid) und einer Oxiddicke d_i=10 Å beträgt die theoretische Transmission $T_t = 6.3 \cdot 10^{-7}$.

Spannungsabfall über einer Grenzflächenschicht ohne Grenzflächenzustände („Fall 9“)

Die Vorgänge, die zu einem spannungsabhängigen Spannungsabfall über der Grenzflächenschicht führen, werden in Abschnitt 2.2.3 ausführlicher erläutert, da die Wirkung dieser Effekte auf die C-V-Charakteristik in der Literatur bekannter ist. So wird z.B. von Fonash die Modifizierung der C-V-Charakteristik für diverse Zwischenschicht-Konstellationen, teils mit umladbaren Grenzflächenzuständen, behandelt [FONA 83].

Auf den Effekt der Grenzflächenschicht auf die I-V-Charakteristik weisen Blood und Orton hin [BLOO 92]. Zwar fällt eine Spannung über der Grenzflächenschicht ab, sie ist jedoch für Grenzflächen-überquerende Ladungsträger angenähert transparent [COWL 65]. In den hier folgenden Ausführungen soll zunächst der einfachste Fall („Fall 9“ [FONA 83], übertragen auf die I-V-Charakteristik) betrachtet werden, die Grenzflächenschicht ohne Grenzflächenzustände.

Ein Spannungsabfall ΔV über der Zwischenschicht ergibt sich aus der Raumladung im Halbleiter, Q_{HL}, und der Kapazität der Zwischenschicht, C_i, zu $\Delta V = Q_{RLZ}/C_i$. Dieser Spannungsabfall ist nicht konstant, sondern er ändert sich mit der angelegten Spannung V_a: $\Delta V(V_a) = Q_{RLZ}(V_a)/C_i$. Da die Position der Halbleiter-Bänder $E_{C,HL}$ und $E_{V,HL}$ an die Bänder der Zwischenschicht fixiert ist, „bewegen“ sich die Halbleiter-Bänder mit, wenn sich die Lage der Oxid-Bänder ändert (siehe dazu Abb. 2.14a und b); es ergibt sich somit eine Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe.

Mit anderen Worten, die angelegte Spannung V_a wirkt nicht vollständig auf die Halbleiter-Raumladungszone, wie dies im idealen Fall nach Gl. (A.1): $V_b(V_a) = V_{b0} - V_a$ gegeben ist. Ein Teil der angelegten Spannung wird von der Grenzflächenschicht „konsumiert“ und bewirkt die Spannungsabhängigkeit der Barrierenhöhe. Der daraus resultierende theoretische Idealitätsfaktor kann mit einem einfachen Ausdruck berechnet werden:

$$n(V_a, T) = 1 + \frac{C_{HK}(V_a, T)}{C_i}, \qquad \text{Gl. 2.17}$$

C_{HK}: Kapazität der Raumladungszone im Heterokontakt nach Gl. (2.34)
C_i: Kapazität der Grenzflächenschicht,
mit $C_i = \varepsilon_i/d_i$ (siehe auch Abschnitt 2.2.3):
ε_i: dielektrische Konstante der Zwischenschicht
d_i: Dicke der Zwischenschicht.

Für den einfachen Fall „Fall 9“ (Gl. (2.17)) erfolgt dieser Effekt gerade so, daß ein Idealitätsfaktor größer eins bewirkt wird.

→ Bei einem Metall-Silizium-Kontakt mit Akzeptorkonzentration $N_A = 3 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} und Barrierenhöhe $\Phi_B = 600$ mV bewirkt eine Zwischenschicht der Dicke $d_i = 4$ nm, mit einer dielektrischen Konstante $\varepsilon_i = 2 \cdot \varepsilon_0$, einen Idealitätsfaktor von ca. 1.07.

„Fall 1“, „Fall 3“ und „Fall 4“: Spannungsabfall über einer Grenzflächenschicht mit Grenzflächenzuständen

Grenzflächenzustände (GRFZ), deren Besetzung den Spannungsabfall über der Grenzflächenschicht zusätzlich beeinflußt, können mitberücksichtigt werden [FONA 83, BLOO 92]. Es wird per Definition zwischen α- und β-Zuständen (Terminologie von Fonash: α‘ und α‘‘) unterschieden, wobei in Fonashs Banddiagrammschema die α-Zustände räumlich auf der Halbleiterseite, die β-Zustände auf der Metallseite der Grenzfläche befindlich sind (siehe Abb. 2.14); per Definition läßt sich die Besetzung der Zustände, und somit die Dichte der Grenzflächenladungen, berechnen, und zwar durch die energetische Lage des Ferminiveaus (relativ zu den Niveaus der Grenzflächenzuständen betrachtet) [FONA 83]. Hierzu werden die Größen α und β definiert:

$$\alpha = q \cdot d_i \cdot D_{St\alpha} / \varepsilon_i \qquad \beta = q \cdot d_i \cdot D_{St\beta} / \varepsilon_i \,, \qquad \text{Gl. 2.18}$$

$D_{St\alpha}$, $D_{St\beta}$: Flächenzustandsdichten der α- bzw. β-Defektzustände (Einheit in 1/(cm^{2}eV))
ε_i: dielektrische Konstante der Zwischenschicht.

Die für einen Metall/Silizium-Kontakt nützlichsten Modelle sind durch „Fall 1“ (Grenzflächenzustände nur auf der Halbleiterseite $\alpha \neq 0$, ß = 0), „Fall 3“ (Grenzflächenzustände auf beiden Seiten: $\alpha \neq 0$, $\beta \neq 0$) und“Fall 4“ (Zustände nur auf der Metallseite: $\alpha = 0$, $\beta \neq 0$) gegeben. Die folgende Gleichung für den Idealitätsfaktor beinhaltet beide Arten von Grenzflächenzuständen („Fall 3“: $\alpha \neq 0$, $\beta \neq 0$) [COWL 66]:

$$n(V_a, T) = \frac{1 + \dfrac{C_{HK}(V_a, T)}{C_i} + \alpha + \beta}{1 + \beta}, \qquad \text{Gl. 2.19}$$

C_{HK}, C_i: wie in Gl. (2.17).

Das Beladen der Zustände bewirkt, daß der Effekt der Zwischenschicht gegenüber dem theoretischen „Fall 9“-Effekt (Gl. (2.17)) verstärkt bzw. vermindert wird.

→ Beispielsweise reduziert sich der theoretische Idealitätsfaktor für das oben genannte Beispiel von ca. 1.07 auf ca. 1.04 (mit Gl. (2.19) gegenüber Gl. (2.17)), wenn $D_{St\beta}$ $2 \cdot 10^{12}$ / cm^{2}eV beträgt.

2.1.2.5 Laterale Inhomogenität der Barrierenhöhe (Potentialfluktuationen)

Die Transportmodelle der vorherigen Abschnitte beziehen sich auf Kontakte mit lateral homogener BH, d.h., die mögliche Anwesenheit von Lecks (Gebiete niedriger Barrierenhöhe) wird in diesen Modellen nicht berücksichtigt. Daß die laterale Inhomogenität der Barrierenhöhe für viele Kontaktsysteme von Relevanz ist, zeigen theoretische und experimentelle Arbeiten der letzten zwei Jahrzehnte zu diesem Thema [u.a. OHDO 80, FREE 82, CHIN 90, WERN 91, HORV 95, SCHM 97, MAED 98, MÖNC 99].

Daher soll im folgenden Abschnitt ein kurzer Überblick über die Theorie der Potentialfluktuationen gegeben werden. Die dazu verwendeten Begriffe „Nanoleck", „Pinch-Off-Effekt" „Sattelpunktpotential" werden im Folgenden definiert.

Zur Einführung ist eine „dreidimensionale" Illustration des Potentialverlaufs[3] im Gebiet eines Nanolecks und seiner direkten Umgebung in Abb. 2.8 gegeben: In einer homogenen Umgebung mit Barrierenhöhe 600 mV sei ein kreisförmiges Leck mit Radius R_P=40 nm und Barrierenhöhe Φ^L=200 mV eingebettet. Das Potential der Elektronen ist in zwei Dimensionen, parallel (x) und senkrecht (z_{RLZ}) zur Grenzfläche dargestellt. Der dreidimensionale Potentialverlauf $E_C(x, z_{RLZ})$ wurde nach Gleichung (A.8) berechnet, mit V_a = 0 V. Die Intervalle in x-Richtung (Abstand vom Zentrum des Lecks) betragen jeweils 10 nm, in z-Richtung 5 nm. Das Potential $E_C(x,z,V_a)$=0 V entspricht dem Ferminiveau.

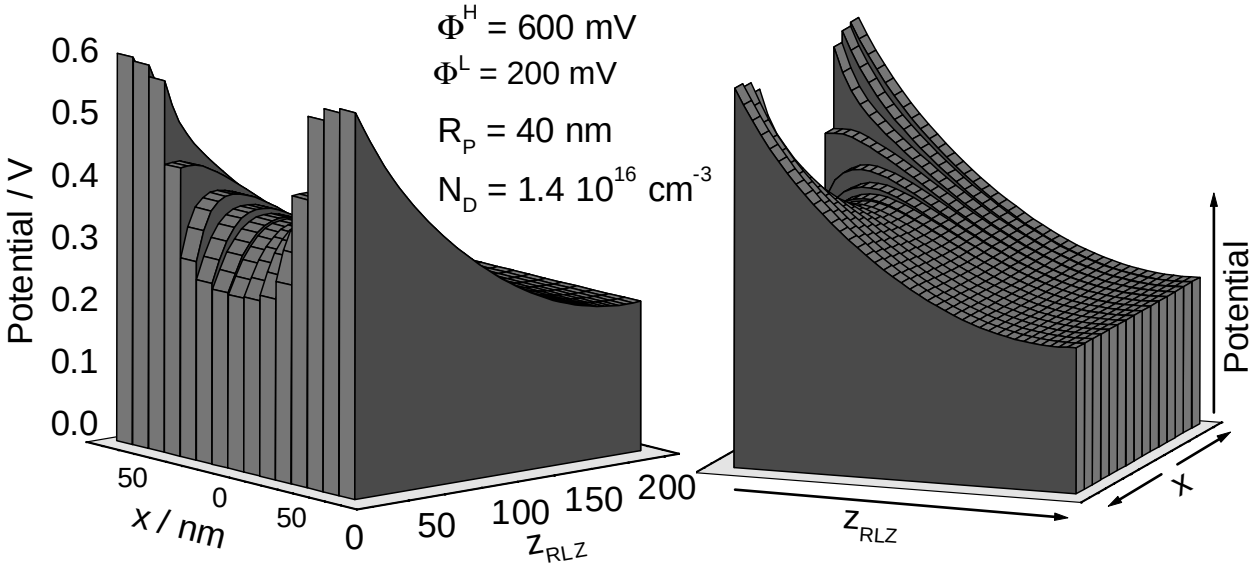


Abb. 2.8:
Pinch-Off eines kreisförmigen Nanolecks mit Radius R_P = 40 nm und Barrierenhöhe Φ^L = 200 mV in einer Umgebung mit hoher Barrierenhöhe Φ^H = 600 mV: Verlauf des Elektronenpotentials $E_C(x,z)$ in der Raumladungszone ab z_{RLZ} = 0 (Lage der Grenzfläche), berechnet nach Gleichung (A.8). Die horizontale Ebene, $E_C(x,z,V_a)$ = 0 V, entspricht dem Ferminiveau. Halbleiter-Parameter: n-Typ Silizium, $N_D = 1.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}.

[3] Im gesamten Abschnitt beziehen sich Abbildungen, Gleichungen und Erläuterungen auf Kontakte mit n-Typ-Halbleiter und auf den Transport von Elektronen (Majoritätsladungsträgern). Alle Ausführungen gelten genauso für Kontakte mit p-Typ-Halbleiter und für den Löchertransport bei inhomogenen Barrierenhöhen.

Die Darstellung zeigt, daß das „theoretische“ 200 mV-Leck nicht zur Geltung kommt, sondern daß nur Potentiale höher als 0.35 V herrschen. Diese Modifizierung der Leck-Barrierenhöhe wird als Pinch-Off bezeichnet (to pinch off: abschnüren). Die Situation in Abb. 2.8 ist zudem spannungsabhängig (in Abb. 2.8 nicht dargestellt). Außerdem können in einer Diode viele unterschiedliche Nanolecks vorliegen. Dementsprechend kann die I(V_a,T)-Charakteristik für eine solche Diode sehr komplex werden. Für praktikable Ausdrücke wurden Modelle vorgeschlagen, die sich unterschiedlicher Vereinfachungen und Näherungen bedienen. Dazu zählen das Modell von Werner und Güttler [WERN 91] und die Punktdipol-Näherung von Tung [TUNG 92]. Eine Erweiterung dieser beiden Modelle wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstellt.

Definition der Begriffe:

Leck: Gebiet niedriger Barrierenhöhe Φ^L in einer Diode mit ansonsten hoher Barrierenhöhe Φ^H. Ein „klassisches“ Leck hat typischerweise Abmessungen in der Größenordnung 1 µm bis 1 mm;

Nanoleck: Sehr kleines Gebiet niedriger Barrierenhöhe Φ^L in einer Diode mit ansonsten hoher Barrierenhöhe Φ^H. Ein Nanoleck hat sehr kleine Abmessungen in der Größenordnung 1 nm bis 1 µm.

Pinch-Off-Effekt [Tung 92]: Genügt ein Nanoleck der folgenden Bedingung

$$\Delta / V_{bb,0} > 2 \cdot R_P / W_{RLZ},$$

Δ: Differenz Φ^H-Φ^L
$V_{bb,0}$: Bandverbiegung im Φ^H-Gebiet unter Zero-Bias
R_P: Radius des Lecks
W_{RLZ}: Breite der Raumladungszone,

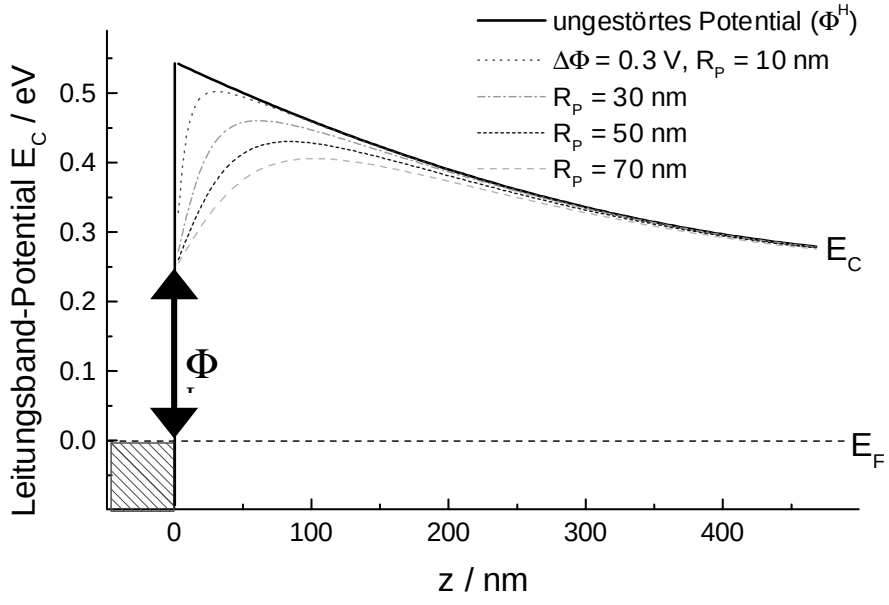


Abb. 2.9: Leitungsbandpotential „vor“ dem Zentrum eines Lecks, als Funktion der Tiefe z der Raumladungszone, für unterschiedliche Leck-Radien R_P, nach Gl. (2.20): Ein Leck mit Φ^L = 0.25 V erfährt unterschiedlich starken „Pinch-Off“, je nach Leckradius. Parameter: n-Typ-Silizium, N_D=1·10^{15} cm^{-3}, Φ^H=0.55 V.

so wirken Pinch-Off-Effekte, wie in den Abbildungen 2.8 bis 2.10 dargestellt: Die niedrige Barrierenhöhe Φ^L eines Lecks wird „abgeschnürt“ (engl.: to pinch off), sein Potential E_C wird in Richtung des ungestörten, hohen Potentials gezogen. Ladungsträger, die im lokalen Bereich des Lecks die Grenzfläche passieren, haben nicht Φ^L zu überwinden, sondern eine höhere Barriere, nämlich die des Sat-

telpunktpotentials E^{SP} (siehe folgende Definition).
Eine Vereinfachung von Gl. (A.8) ist die Schichtdipol-Näherung [TUNG 92]:

$$E_C(0,z,V_a) = V_{bb,0}\left(1-\frac{z}{W_{RLZ}}\right)^2 + \xi_n + V_a - \Delta\left[1-\frac{z}{(z^2+R_P^2)^{1/2}}\right], \qquad \text{Gl. 2.20}$$

$V_{bb,0}$, W_{RLZ}, Δ, R_P: Definition wie in Gl. (2.19)
ξ: Energetischer Abstand Leitungsband – Ferminiveau im Halbleitervolumen.

Gleichung (2.20) gibt das orts- und spannungsabhängige Leitungsband-Potential für ein kreisförmiges Nanoleck an, und zwar nur in Abhängigkeit von der z-Koordinate. Die x- und y-Koordinate ist bei x=0, y=0 fixiert, so daß Gl. (2.20) das Potential „vor" dem Zentrum des Lecks beschreibt. Abbildung 2.9, welche den Pinch-Off der niedrigen Barriere Φ^L für unterschiedliche Radien R_P zeigt, stellt somit einen Schnitt bei x = 0 durch den „dreidimensionalen" Potentialverlauf der Abb. 2.8 dar. Somit ist Gl. (2.20) die auf eine Dimension (z) reduzierte Vereinfachung von Gl. (A.8).

Sattelpunktpotential: Das Sattelpunktpotential $E_C^{SP} = E_C^{max}$ (das Maximum von $E_C(z)$) ist das relevante Potential für die Ladungsträger: Elektronen, die im lokalen Bereich des Nanolecks die Grenzfläche überqueren, müssen mindestens die Barriere des Sattelpunktpotentials überwinden (siehe Pfeile in Abb. 2.10).
Die Stärke des Pinch-Off-Effekts ist nicht nur von der Fläche und der Barrierenhöhe des Nanolecks abhängig, sondern auch von der angelegten Spannung V_a (Gl. (2.20)). Spannungsabhängiger Pinch-Off ist am Beispiel eines 30 nm-Patch in Abb. 2.10 dargestellt. Mit angelegter Vorwärtsspannung ergibt sich eine Anhebung des Sattelpunktpotentials E^{SP}. Diese Anhebung ist in etwa eine lineare Funktion von V_a.

Die Ursache für Pinch-Off ist die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld eines Nanoleck-Gebiets (mit Φ^L) und dem seiner direkten Umgebung (Φ^H). Diese Situation ist vergleichbar mit dem räumlichen Abklingen der Halbleiterbarrierenhöhe am äußeren Rand einer Diode, der Ausbildung einer Raumladungszone in lateraler Richtung [MÖNC 99].

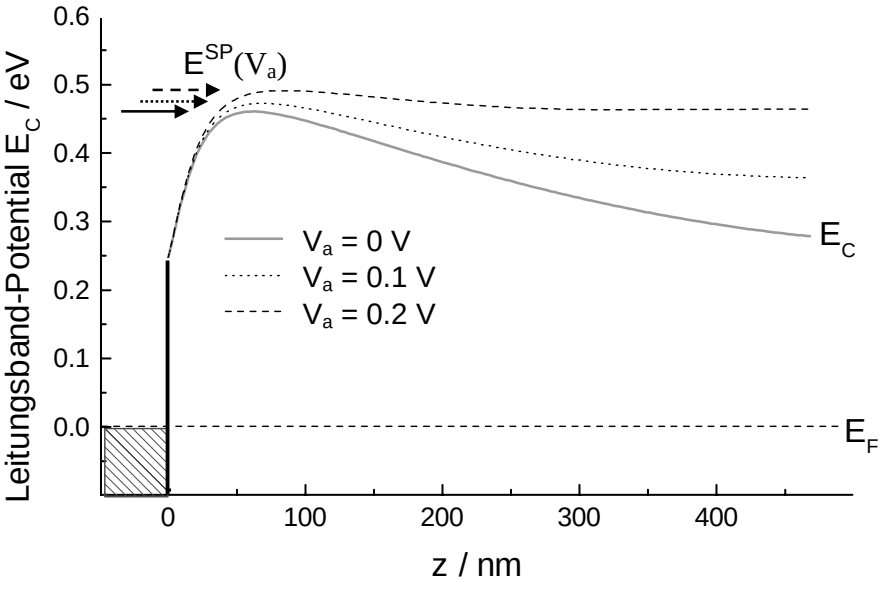


Abb. 2.10:
Pinch-Off des Leitungsbandpotentials in Abhängigkeit von der angelegten Spannung V_a. Berechnung nach Gl. (2.24), R_P=30 nm, sonstige Parameter wie in Abb. 2.6.

Strom über eine Grenzfläche mit lateral inhomogener Barriere

Ist in einer Diode ein Gebiet niedriger Barrierenhöhe vorhanden, so ergibt sich die Gesamtstromdichte $j_{0,ges}$ aus der Summe der Stromdichte über das Leckgebiet und der Stromdichte über die ungestörte Barrierenhöhe ($\Phi=\Phi^H$) im Rest der Diode. Bei Anwesenheit von mehreren – unterschiedlichen - Lecks ist es praktikabel, einen verallgemeinerten Ausdruck zu verwenden:

$$j_{0,ges}(T) = \sum_i j_{0,i} = A^* \cdot T^2 \sum_i A_i \cdot \exp\left[\frac{-q \cdot \Phi_i}{k \cdot T}\right], \qquad \text{Gl. 2.21}$$

A_i: relative Fläche eines Gebiets i mit Barrierenhöhe Φ_i (einschließlich aller Gebiete mit hoher Barrierenhöhe), mit $\Sigma_i A_i = 1$

Φ_i: Barrierenhöhe im Gebiet A_i.

Durch Umstellen von Gl. (2.21) erhält man die effektive Gesamt-Barrierenhöhe $\Phi_{ges}(T)$: Die gesamte inhomogene Diode kann durch **eine** Barrierenhöhe Φ_{ges} beschrieben werden [TALI 94]:

$$\Phi_{ges}(T) = -\frac{k \cdot T}{q} \cdot \ln\left[\sum_i A_i \cdot \exp(-\frac{q \cdot \Phi_i}{k \cdot T})\right], \qquad \text{Gl. 2.22}$$

Würde man die Kennlinien einer Diode, die eine beliebige (A_i, Φ_i)-Verteilung hat, nach der Standardauswertung $\Phi(T)$, Gl. (2.32), auswerten, so wäre genau $\Phi_{ges}(T)$ das Resultat. Die effektive Gesamt-Barrierenhöhe ist außerdem für die im folgenden kurz erläuterten Modelle wichtig.

Die Gleichungen (2.21) und (2.22) gelten für Lecks beliebiger Größe. Für Nanolecks ist aber speziell zu beachten, daß Φ_i keine konstante Größe ist, sondern sich mit der angelegten Spannung V_a ändert: $\Phi_i = \Phi_i(V_a)$. Die Barriere des Nanolecks Φ_i unterliegt ja dem Pinch-Off-Effekt (da Bedingung (2.19) erfüllt ist). Daher ist Φ_i gerade die Barriere am Sattelpunkt: $\Phi_i = \Phi^{SP}(V_a)$ (= $E^{SP}(V_a)$), identisch mit dem Sattelpunktpotential); die Sattelpunktbarriere kann z.B. mit der Schichtdipol-Näherung Gl. (2.20) beschrieben werden. Dieser Implikation wird in den im Folgenden vorgestellten Modellen Rechnung getragen.

Modell von Werner und Güttler [WERN 91]

In einem Metall-Halbleiter-Kontakt seien klassische barrierenvermindernde Mechanismen zu vernachlässigen: Bildkraft-, Zwischenschicht-, Rekombinations- und Tunneleffekte verursachen typischerweise einen Idealitätsfaktor n zwischen 1.0 und 1.05, und eine Absenkung der Barrierenhöhe von der Größenordnung 10 mV. Dann können experimentell beobachtete höhere Idealitätsfaktoren und höhere effektive Barrierenverminderungen mit deutlicher Temperaturabhängigkeit auf laterale Inhomogenitäten der Barrierenhöhe zurückgeführt werden. Die Annahme der Gaußverteilung der Barrierenhöhen (gemeint sind die Sattelpunktbarrierenhöhen) ermöglicht folgende, einfache Beschreibung der effektiven Gesamt-Barrierenhöhe $\Phi^W{}_{ges}$ zu

$$\Phi^W{}_{ges}(T) = \Phi^M - \frac{\sigma_\Phi{}^2}{2\ kT/q}, \qquad \text{Gl. 2.23}$$

Φ^M: mittlere Barrierenhöhe (Mittelwert der Gaußverteilung),

σ_Φ: Breite der Gaußverteilung (Standardabweichung).

Hierzu sei angemerkt, daß Gleichung (2.23) herauskommt, wenn die folgende Gaußverteilung $P(\Phi_i)$ in Gl. (2.22) eingesetzt wird:

$$P(\Phi) = \frac{1}{\sigma_\Phi \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot d\Phi \cdot \exp\left[-\frac{(\Phi^M - \Phi)^2}{2 \cdot {\sigma_\Phi}^2} \right], \qquad \text{Gl. 2.24}$$

P(Φ): Relativer gesamter Flächenanteil der Gebiete mit Barrierenhöhe im Intervall [Φ-dΦ/2; Φ+dΦ/2], mit $\Sigma_\Phi P(\Phi) = 1$
σ_Φ: Breite der Gaußverteilung (Standardabweichung)
Φ^M: Arithmetischer Mittelwert der Barrierenhöhe.

Da für eine Diode mit inhomogener Barrierenhöhe die C-V-Barrierenhöhe annähernd dem arithmetischen Mittelwert der Barrierenhöhe entspricht [SULL 91], kann die Standardabweichung σ_Φ bestimmt werden, indem man die Differenz $\Delta\Phi = \Phi^{C\text{-}V}(T) - \Phi^{I\text{-}V}(T)$ über der reziproken Temperatur aufträgt und die Steigung $d(\Delta\Phi)/d(1/T)$ ermittelt (siehe hierzu z.B. Abb. 6.1.13).

Eine angelegte **Vorwärtsspannung $V_a > 0$** wirkt sich in Gl. (2.20) so aus, daß die Inhomogenität der Barrierenhöhen „**geglättet**“ wird, d.h., die Standardabweichung σ nimmt ab. Dieser Mechanismus **bewirkt einen effektiven Idealitätsfaktor größer eins**. Um den makroskopischen Idealitätsfaktor zu beschreiben, nehmen Werner und Güttler einen **linearen Spannungskoeffizienten** ρ an, anhand dessen die spannungsabhängige Standardabweichung $\sigma(V_a)$ eine einfache Definition erhält:

$$\sigma(V_a) = \sqrt{{\sigma_0}^2 + \rho \cdot V_a}\ , \qquad \text{Gl. 2.25}$$

σ_0: Standardabweichung für $V_a = 0$ V.

Der Spannungskoeffizient ρ ist negativ und beträgt einige mV bei den von Werner analysierten Diodendaten. Er kann in der Auftragung der reziproken Idealitätsfaktoren über der inversen Temperatur aus der Steigung ermittelt werden. Der effektive Idealitätsfaktor n(T) der gesamten Diode ergibt sich durch Einsetzen von Gl. (2.25) in Gl. (2.23), und durch Ableiten von Gl. (2.23) gemäß Gl. (2.8).

Das Modell von Werner und Gütttler enthält keine explizit mikroskopischen (genauer: nanoskopischen) Betrachtungen der Situation an der Grenzfläche. Die Annahme einer Gaußverteilung und der Linearität des spannungsabhängigen Pinch-Offs ermöglichen eine *globale* Beschreibung der I(V,T)-Charakteristik.

Punktdipol-Näherung von Tung

Die Punktdipol-Näherung [TUNG 92] erlaubt es, die Strom-Spannungs-Charakteristik $j(V_a,T)$ einer inhomogenen Diode mit Nanolecks direkt anhand eines analytischen Ausdrucks zu berechnen. Die entscheidenden Parameter sind dabei zum einen ein Grenzflächen-Parameter γ, der die Situation an der Grenzfläche beschreibt, und zum anderen die Halbleiter-Dotierungskonzentration N_D (bzw. N_A), welche die Stärke der Pinch-Off-Effekte mitbestimmt.

Die folgenden Gleichungen gelten für eine „scharfe“ (2.26) und eine „breite“ (2.27) Verteilung des Grenzflächen-Parameters γ in einem Ensemble von kreisförmigen Nanolecks. Erstere beschreibt den Fall, daß sämtliche Nanolecks in der Diode nur von einer Art (γ) sind. Gleichung (2.27) behandelt den Fall einer statistischen (Gauß-) Verteilung des Parameters γ, mit der Standardabweichung σ_γ:

$$j_{ges}(V_a,T) = A^{*}\cdot T^2 \cdot \exp(-\beta\cdot\Phi^H)\cdot[\exp(\beta\cdot V_a)-1]\cdot \cdot\{1+f_1\cdot\exp\left(\beta\cdot\gamma\cdot(V_b(V_a)/\eta)^{1/3}\right)\} \quad \text{Gl. 2.26}$$

$$j_{ges}(V_a,T) = A^{*}\cdot T^2 \cdot \exp(-\beta\cdot\Phi^H)\cdot[\exp(\beta\cdot V_a)-1]\cdot \cdot\left\{1+f_2\cdot\exp\left(\beta^2\cdot(\sigma^2/2)\cdot(V_b(V_a)/\eta)^{2/3}\right)\right\} \quad \text{Gl. 2.27}$$

γ: „Grenzflächenparameter“, $\gamma = 3\cdot(R_P^2\cdot\Delta/4)^{1/3}$
mit **R_P: Radius des Φ^L-Gebietes,** $\Delta = \Phi^H - \Phi^L$ (Differenz der Barrierenhöhen)

η: „Halbleiterparameter“, mit $\eta = \varepsilon_{HL}/q\cdot N_A$ bzw. $\eta = \varepsilon_{HL}/q\cdot N_D$ (beschreibt die Stärke des Pinch-Off-Effektes in Abhängigkeit vom Halbleiter-Abschirmvermögen)

β: $\beta = k\cdot T/q$

f_1, f_2: effektive Fläche der Φ^L-Gebiete. f_1 und f_2 beinhalten u.a. den „Verdünnungs-Parameter“ c_T, (Flächenbruchteil der Φ^L-Gebiete relativ zur Diodenfläche).

Der zweite Summand in der geschweiften Klammer beschreibt jeweils den Effekt der Nanolecks auf die Diodencharakteristik: der Ausdruck im Exponenten faßt die Gesamtheit der Φ^L-Barrieren in einer effektiven Gesamt-Leckbarrierenhöhe zusammen.

Nachteilig ist bei der Punktdipol-Näherung, daß die Näherung für große γ zu grob ist (d.h. für große Δ und/oder große R_P) [SULL 91]. Die Ergebnisse, die anhand der Punktdipol-Näherung berechnet werden (effektive Barrierenhöhe, Idealitätsfaktor), weichen um mehr als ca. 20% von den Ergebnissen der exakten numerischen Rechnungen [SULL 91] und von den Ergebnissen der Schichtdipol-Näherung (Gl. 2.20) ab. Je nach Dotierkonzentration im Halbleiter ergeben sich deutliche Abweichungen für $\gamma \geq 2\cdot10^{-4}$ bis $\gamma \geq 5\cdot10^{-4}$ $cm^{1/3}V^{2/3}$.

So besitzt γ z.B. für die nicht unrealistischen Werte von $\Phi^H = 600$ mV, $\Delta = 400$ mV (d.h. $\Phi^L = 200$ nm) und $R_p = 100$ nm (Radius des Nanolecks) bereits einen Wert von $\gamma = 6.5\cdot10^{-4}$ $cm^{1/3}V^{2/3}$, der deutlich über den oben genannten Grenzen liegt.

VBG-Modell: „Verdünnte“ und beschränkte Gaußverteilung

Dieses Modell wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt. Es enthält Elemente aus dem Modell von Werner und Güttler [WERN 91] (Gaußverteilung der Sattelpunkt-Barrierenhöhen) und aus der Punktdipol-Näherung von Tung [TUNG 92] (Verdünnungsfaktor c_L). Neu am VBG-Modell ist im Vergleich zu den bisher existierenden Modellen: **(1)** die Kombination der Gaußverteilung mit dem Verdünnungsfaktor zu einem Ausdruck für die effektive Gesamt-Barrierenhöhe in folgender Gl. (2.28), und **(2)** die darin zusätzlich enthaltene Beschränkung der Gaußverteilung durch eine minimale und eine maximale Barrierenhöhe:

$$\Phi_{ges}(T) = -\frac{kT}{q}\cdot\ln\left[(1-c_L)\cdot\exp(-\frac{q\cdot\Phi^H}{k\cdot T})+c_L\cdot\left[\sum_{\Phi_i=\Phi_{\min}}^{\Phi_{\max}} P(\Phi_i)\cdot\exp(-\frac{q\cdot\Phi_i}{k\cdot T})\right]\right] \quad \text{Gl. 2.28}$$

c_L: Verdünnungsfaktor
Φ^H: Hohe, homogene BH
Φ_{min}: minimale lokale Sattelpunkt-Barrierenhöhe
Φ_{max}: maximale Barrierenhöhe der betrachteten Diode ist;
$P(\Phi_i)$: Gaußverteilung wie in Gl. (2.24).

Gleichung (2.28) folgt aus Talins Ausdruck einer effektiven Barrierenhöhe Gl. (2.22), angewendet auf eine verdünnte und beschränkte Verteilung $c_L\cdot P(\Phi_i)$.

Zu (1): Die kontinuierliche Gaußverteilung der Barrierenhöhe bezieht sich im VBG-Modell nicht auf die gesamte Diode. Man kann sich leicht eine Situation vorstellen, wo Nanolecks nur einen Bruchteil c_L ($c_L < 1$) der Diodenfläche ausmachen. Dann hat der restliche Flächenanteil der Diode, $(1\text{-}c_L)$, eine homogene Barrierenhöhe Φ^H. Die praktische Ursache für eine „verdünnte" Gaußverteilung von Barrierenhöhen kann in einer extrinsischen Störung der Grenzfläche (z.B. Oberflächenkontamination des Substrats vor der Beschichtung) liegen.

Zu (2): Die Gaußverteilung der Barrierenhöhe ist im VBG-Modell durch eine untere Schranke Φ_{min} und eine obere Schranke Φ_{max} beschränkt – im Gegensatz zu den Modellen von Werner und Güttler (Gl. (2.24)) und Tung (Gl. (2.27)), wo sich die Gaußverteilung der Barrierenhöhe bzw. des Grenzflächenparameters γ über unendlich erstreckt. Die Unbeschränktheit dieser Gaußverteilungen bedeutet aber, daß einerseits in der theoretischen Diode Gebiete negativer Barrierenhöhe vorliegen, und andererseits, daß für genügend tiefe Temperaturen auch die effektive Gesamt-Barrierenhöhe[4] negativ ist. Dies ist jedoch nach meinem Kenntnisstand im Widerspruch zu experimentellen Befunden, da bei I-V-Untersuchungen keine negativen Barrierenhöhen beobachtet werden (der Sättigungsstrom j_0 müßte sehr hoch sein: $\Phi^{I\text{-}V} \leq 0\ V \rightarrow j_0/(A^{*}\cdot T^2) \geq 1$).

Diesem Umstand kann mit Gl. (2.28) Rechnung getragen werden, indem man die Summation z.B. ab einer Barrierenhöhe von 0 V beginnen läßt. Daher gibt die beschränkte Verteilung eine realistischere Beschreibung der Barrierenhöhe-Inhomogenitäten.

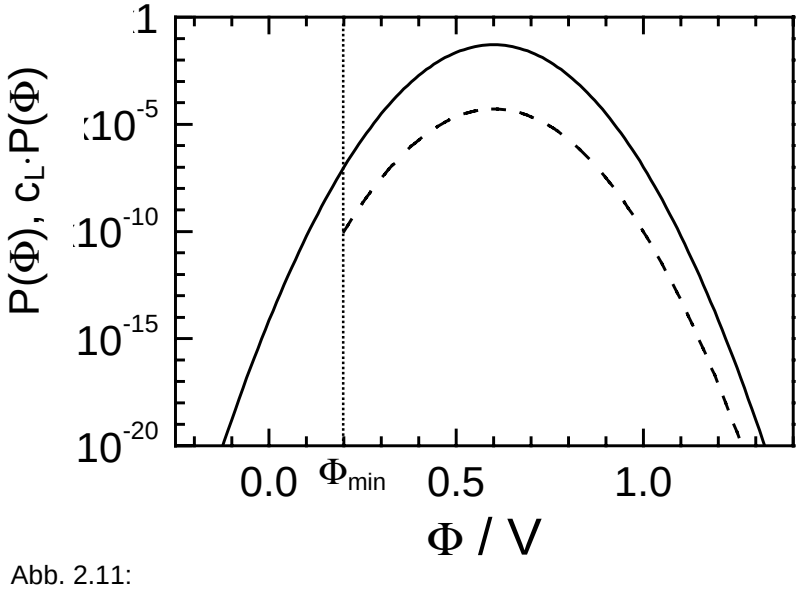


Abb. 2.11:
Verteilung P(Φ) für Modelle zur lateralen Inhomogenität der Barrierenhöhe: (—) „normale" Gaußverteilung (Modell von Werner und Güttler); (---) verdünnte und beschränkte Gaußverteilung (VBG-Modell): $c_L\cdot\Sigma P(\Phi)d\Phi$; die minimale vorhandene Barrierenhöhe ist durch Φ_{min} (hier 0.2 V) gegeben. ($d\Phi$ = 0.01 V).

In Abb. 2.11 ist die Gaußverteilung der Barrierenhöhe nach dem VBG-Modell mit $\Phi_{min} = 0.2$ V und $c_L = 10^{-4}$, im Vergleich zur Standard-Gaußverteilung der Barrierenhöhe nach dem Modell von Werner und Güttler [WERN 91], dargestellt. Die y-Achse wurde in logarithmischem Maßstab gewählt, um die Unterschiede zu verdeutlichen.

Zur Modellierung des Idealitätsfaktoren geht man vor, wie im Abschnitt „Modell von Werner und Güttler" beschrieben; Gl. (2.25) wird in Gl. (2.24) eingesetzt, so daß eine spannungsabhängige Gaußverteilung $P(\Phi_i,V_a)$ gegeben ist. Diese wird in Gl. (2.28) eingesetzt, und die resultierende effektive Barrierenhöhe $\Phi_{ges}(V_a,T)$ gemäß Gl. (2.8) nach der Spannung abgeleitet.

[4] Zwar ist bei mäßig breiten Gaußverteilungen (σ_Φ beträgt z.B. einige 10 mV) die Wahrscheinlichkeit $P(\Phi_i)$ (= relativer Flächenanteil) negativer Barrierenhöhen sehr gering, aber bei ausreichend tiefen Temperaturen kommen diese zur Geltung und bewirken nach Gl. (2.23) und Gl. (2.27) negative Gesamt-Barrierenhöhen.

2.1.3 Standardauswertung der experimentellen I-V-Daten

Zur Untersuchung der I-V-Charakteristik wird die Stromdichte j (Strom geteilt durch Diodenfläche) in Abhängigkeit von einer angelegten Spannung V_a gemessen. Die Stromdichte j wird zur üblichen Darstellung der I-V-Kennlinien logarithmisch über V_a aufgetragen, wobei von den negativen Sperrstromdichten der Betrag genommen wird. An die log(j)(V_a)-Kennlinien in Durchlaßrichtung des Kontakts werden Geradenfits gelegt, deren Steigung und y-Achsabschnitt ausgewertet werden. Voraussetzung für eine solche Auswertung ist, daß die Kennlinien hinreichend lineare Abschnitte haben, d.h., der Logarithmus der Stromdichte sollte über wenigstens zwei Dekaden eine lineare Funktion der Spannung sein. Die Fits müssen in einem geeigneten Spannungs- bzw. Stromdichtebereich liegen: der Fitbereich sollte möglichst wenige Datenpunkte bei kleiner Spannung (im Bereich $V_a < 3 \cdot k \cdot T$) und großer Stromdichte (Stromsättigung durch Serienwiderstand) enthalten. Daraus lassen sich die folgenden Größen ermitteln:

- Die Steigung der Kennlinie ergibt den Idealitätsfaktor n → (a).
- Der y-Achsabschnitt liefert den Sättigungsstrom j_0.
  Für höhere Temperaturen (meistens bei 240 - 300 K) beeinträchtigt der Serienwiderstand die Auswertung der Kennlinien in Durchlaßrichtung zu stark. In diesen Fällen wurde j_0 aus der Sperrstromdichte j_r bei V_a = -0.1 V abgelesen, denn für nicht beeinträchtigte Kennlinien findet sich eine ungefähre Übereinstimmung von j_0(Extrapolation des Durchlaßstroms) mit j_r(-0.1 V).
  Die Sättigungsstromdichte j_0 dient zur Ermittlung
  der Aktivierungsenergie E_{akt} (=Barrierenhöhe Φ_B), → (b)
  der Richardson-Konstante A* und → (c)
  der **temperaturabhängigen** Barrierenhöhe $\Phi_B(T)$ → (d).

In den folgenden Abschnitten (a) – (d) wird beschrieben, wie die Größen $\Phi_B=E_{akt}$, A*, $\Phi_B(T)$ und n(T) aus den I-V-Daten der ZnO/c-Si-Dioden gewonnen werden. Diese Auswertung basiert auf dem Modell der thermionischen Emission, und wird auf alle I-V-Daten im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendet, falls nicht ausdrücklich anders vermerkt. Die so ermittelten Größen (Φ_B, A*, n, $\Phi_B(T)$) werden mit den Transportmodellen aus 2.1.1.1 bis 2.1.2.5 verglichen.

2.1.3.1 Idealitätsfaktor n

Der Idealitätsfaktor wird aus der Steigung der Fitgeraden nach Gl. (2.29) ermittelt:

$$n(T) = \left[\frac{d \ln(j(V_a, T))}{dV_a} \right]^{-1} \cdot \frac{q}{k \cdot T} \qquad \text{Gl. 2.29}$$

Bei den höheren Temperaturen (ca. 240 bis 300 K) muß beachtet werden, daß die Bestimmung von n durch den Effekt des Serienwiderstands beeinträchtigt sein kann.

- Der Idealitätsfaktor ist für ein ideales System gleich eins (Abschn. 2.1.1.1).
- Korrekt ermittelte Idealitätsfaktoren, die größer als eins sind, sind im Prinzip immer ein Hinweis auf einen barriereabsenkenden Mechanismus. Modelle für solche Mechanismen werden in den Abschnitten 2.1.2.1 bis 2.1.2.5 vorgestellt.

2.1.3.2 Sättigungsstrom j_0 → Aktivierungsenergie E_{akt}

Wird die Sättigungsstromdichte durch einen thermischen Prozeß getrieben, so kann man die thermische Aktivierungsenergie E_{akt} aus der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsstromdichte $j_0(T)$ ermitteln. Im Fall eines idealen Kontakts kann E_{akt} mit der Barrierenenergie $q \cdot \Phi_B$ gleichgesetzt werden:

$$\frac{E_{akt}}{q} = \frac{d\ln(j_0(T)/T^2)}{d(1/T)} \cdot \frac{-k \cdot T}{q} \equiv \Phi_B ; \qquad \text{Gl. 2.30}$$

gemäß dem Schottky-Modell der thermionischen Emission über eine Barriere wird hierzu j_0 (Abschnitt 2.1.1.1, Gl. (2.5)) durch T^2 dividiert. Die typische Auftragung von $\log(j_0(T)/T^2)$ über der reziproken Temperatur („Richardson-Plot“) ist in Abb. 2.12 dargestellt.

Für ein hinreichend ideales System ist die Steigung im Richardson-Plot konstant und eindeutig, und liefert mittels Gl. (2.30) die Barrierenhöhe Φ_B (Abb. 2.12, Symbole (1) und (2)).

- Ein Beispiel für den Sättigungsstrom einer Diode mit einem kleinen Gebiet niedriger Barrierenhöhe (Leck) ist in Abb. 2.12 (Symbol (3)) dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsstroms j_0/T^2 ist durch zwei Temperaturbereiche unterschied-

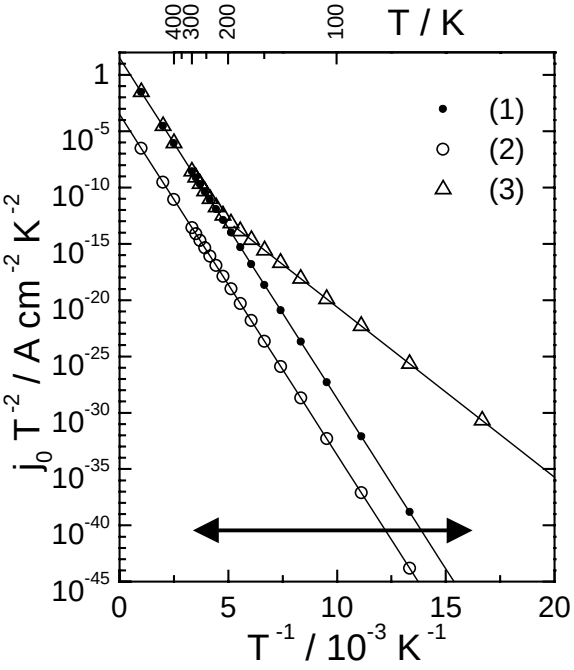


Abb. 2.12:
Richardson-Plot (Aktivierungsplot) des Sättigungsstroms j_0 mit einigen theoretischen Beispielen, für Φ_B=0.6 V, A*=32 A/K^{2}cm^2.
Symbole:
(1) idealer Kontakt
(2) idealer Kontakt, $A^*_{eff}=1\cdot10^{-5}\cdot A^*$, (verminderte Transmission)
(3) idealer Kontakt plus Leck (Φ^{Leck}=0.3 V, $A^{Leck}=1*10^{-7}$)
Linien: Geradenfits an die j_0.
Pfeil: typischer Temperaturbereich der I-V-Messungen.

licher Steigung gegeben. Durch den kleinen relativen Flächenanteil des Lecks $A^{Leck}=1\cdot10^{-7}$ ist es möglich, die beiden Bereiche separat auszuwerten, so daß korrekt die Barrierenhöhen von 0.6 und 0.3 V resultieren. Die Thematik von Dioden-Lecks und Barrierenhöhe-Inhomogenitäten wird im Abschnitt 2.1.2.5 behandelt.

2.1.3.3 Sättigungsstrom j_0 → Effektive Richardson-Konstante A*

Im Fall eines idealen Kontaktes (Abb. 2.12, Symbol (1)) kann die Richardson-Konstante A* direkt aus dem y-Achsabschnitt der Fitgerade (Ausgleichsgerade) im Richardson-Plot abgelesen werden, vgl. Gl. (2.5):

$$A^* = \left(\frac{j_0}{T^2} \right)_{T=\infty} \qquad \text{Gl. 2.31}$$

Die Bedeutung der Richardson-Konstante wird in Abschnitt 2.1.1.1 erläutert.

Zwei Beispiele für eine scheinbar verminderte effektive Richardson-Konstante sind in Abb. 2.12, Symbole (2) und (3), gegeben:

- Dünne, z.B. oxidische, Schichten an der Grenzfläche können die Transmission T_t der Ladungsträger durch die Grenzfläche herabsetzen. Im Experiment findet man dann eine scheinbar verminderte Richardson-Konstante $A^*_{eff} = T_t \cdot A^*$. In dem abgebildeten Beispiel beträgt $T_t = 1 \cdot 10^{-5}$. Zu Grenzflächenschichten und Transmission, siehe Kap. 2.1.2.4.
- Entsprechend der relativen Fläche des Lecks $A^{Leck} = 10^{-7}$ ist der Sättigungsstrom j_0^{Leck}, der über dieses kleine Gebiet niedriger Barrierenhöhe fließt, um den Faktor 10^{-7} verkleinert. Die effektive Richardson-Konstante des Lecks beträgt daher $A^{*\prime} = 10^{-7} \cdot A^*$. In dem hier dargestellten Beispiel mit gut separierbaren Sättigungsströmen kann somit die Fläche des Lecks aus $A^{*\prime}$ abgeschätzt werden.

2.1.3.4 Sättigungsstrom $j_0 \rightarrow$ Barrierenhöhe $\Phi_B(T)$

Nur in einem idealen Kontakt ist die I-V-Barrierenhöhe konstant für alle Temperaturen. Die Temperaturabhängigkeit der Barrierenhöhe, $\Phi_B = \Phi_B(T)$ kann verschiedene Ursachen haben:

Zeigt die Barrierenhöhe eine ausgeprägte Abnahme zu tiefen Temperaturen hin, so handelt es sich in der Regel um eine *effektiv* temperaturabhängige Barrierenhöhe. Nicht die Bandanpassung oder die Situation in der Raumladungszone (also die tatsächliche Barrierenhöhe) ändern sich mit der Temperatur, sondern die Barrierenhöhe, die die Ladungsträger „wahrnehmen“. Der Begriff der effektiven Barrierenhöhen ist z.B. in den Modellen für TFE-Tunneln (2.1.2.3) und für laterale Potentialfluktuationen (2.1.2.5) von Bedeutung.

Eine geringe Zunahme der Barrierenhöhe mit abnehmender Temperatur hingegen kann durch eine konkrete Änderung der Bandanpassung verursacht sein, nämlich durch die Temperaturabhängigkeit der Halbleiterbandlücke (Gleichung (A.4)) oder auch des Zwischenschicht-Effekts (Kapitel 2.1.2.4 und 2.2.3).

Das Konzept der effektiven Barrierenhöhe $\Phi(T)$ wird bei den Meßdaten der vorliegenden Arbeit durchgängig verwendet, da es den Vergleich mit der experimentell ermittelten C-V-Barriere (s. Abschnitt 2.2) und den theoretischen I-V-Barrierenhöhen aus den diversen Modellen, hinsichtlich Höhe und Temperaturabhängigkeit, ermöglicht. Dazu wird $\Phi_B(T)$ jeweils aus dem Sättigungsstrom jeder einzelnen Kennlinie bestimmt:

$$\Phi_B(T) = \ln\left[\frac{j_0(T)}{A^* \cdot T^2} \right] \cdot \frac{-k \cdot T}{q} \qquad \text{Gl. 2.32}$$

Für ideale Metall-Halbleiter-Kontakte kann die theoretische Richardson-Konstante nach Sze, $A^* = 32\ A/K^2cm^2$ bzw. $112\ A/K^2cm^2$ für p-Si bzw. n-Si angenommen werden [SZE 81]. Um in Gl. (2.32) die korrekte Richardson-Konstante einzusetzen, wird diese aus dem Richardson-Plot ermittelt (da jeder Heterokontakt im Prinzip eine individuelle Richardson-Konstante haben kann, siehe Abschnitt c). Bei stärkerer Nicht-Idealität erfolgt dies in einem eingeschränkten Temperaturbereich, in welchem die Kennlinien Idealitätsfaktoren nahe Eins haben.

2.2 Kapazitäts-Spannungs-Charakteristik

Während bei I-V-Messungen der Fluß von Ladungsträgern gemessen wird, handelt es sich bei der Kapazitäts-Spannungs-Methode (C-V) um eine idealerweise stromlose Methode. Hierbei wird die Kapazität der Diode in Sperrichtung gemessen, welche im Wesentlichen durch die Kapazität der Halbleiter-Raumladungszone (siehe Abschnitt 2.2.1: Depletion-Näherung) bestimmt wird. Aus der Spannungsabhängigkeit der Diodenkapazität kann die Dotierkonzentration[5] N_A bzw. N_D und die Barrierenhöhe ermittelt werden.

Zur Messung wird einer festen, an die Diode angelegten Spannung V_a, ein kleines, hochfrequentes Signal überlagert. Die daraus folgende modulierte Änderung der Raumladung wird ausgenutzt, um die Kapazität der Diode relativ genau zu bestimmen. Durch das Prinzip der Kleinsignal-Modulation erfolgt die Bestimmung der Halbleiterkapazität am Rand der Raumladungszone, nicht an der Grenzfläche. Bei der I-V-Methode hingegen ist der gemessene Strom sensibel auf die Situation im Bereich der Grenzfläche.

Eine Nicht-Idealität der Diodenkapazität wird durch zusätzliche Beiträge zur Kapazität hervorgerufen. Für realistische Diodenstrukturen sind Probenhalter- und Kantenkapazität (Abschnitt 2.2.2), die Kapazität einer Grenzflächenschicht (Abschnitt 2.2.3) und die Wirkung von Festladungen (2.2.4) zu berücksichtigen. In Abschnitt 2.2.5 wird die Standard-Auswertungsprozedur der C-V-Daten vorgestellt.

Im gesamten Abschnitt 2.2 gilt die Nomenklatur: "Halbleiter“ ≡ Silizium.

2.2.1 Kapazität der Raumladungszone – Depletion-Näherung

Die Kapazität $C_{M\text{-}HL}$ eines idealen Metall-Halbleiter-Kontakts resultiert nach der Depletion-Näherung[6] aus der Breite der Raumladungszone, W_{RLZ}, und der dielektrischen Konstante des Halbleiters [SZE 81]. Mit der Spannungsabhängigkeit der Raumladungszone nach Gl. (A.6) beträgt $C_{M\text{-}HL}$

$$C_{M-HL}(V_a,T) = A_D \frac{\varepsilon_{HL}}{W_{RLZ}(V_a,T)} = A_D \cdot \sqrt{\frac{2\cdot\varepsilon_{HL}}{q\cdot N_{A/D}} \cdot \frac{1}{V_{b0}(T) - V_a - \frac{k\cdot T}{q}}} \qquad \text{Gl. 2.33}$$

mit A_D: Fläche der Diode, $N_{A/D}$: N_A bzw. N_D, Dotierkonzentration im Halbleiter, V_{b0}: Bandverbiegung bei $V_a = 0$ V.

Im Fall eines abrupten einseitigen Heteroübergangs liegt die Raumladungszone fast vollständig im Gebiet des niedriger dotierten Halbleiters. Demzufolge ist der Ausdruck für die Kapazität C_{HK} eines solchen Heterokontakts fast identisch mit Gl. (2.33), bis auf den Term $2\cdot k\cdot T/q$, der für Homo- und Heteroübergänge zu berücksichtigen ist [SZE 81]:

---

[5] Genaugenommen wird die effektive Dotierkonzentration $N_{A,eff} = N_A - N_D$ bzw. $N_{D,eff} = N_D - N_A$ ermittelt [BLOO 85]. Der Beitrag der Hintergrunddotierung, $-N_D$ bzw. $-N_A$ wird im Folgenden vernachlässigt.

[6] Die Depletion-Näherung geht von einer kastenförmigen Raumladungsvereteilung aus: die Dichte der ionisierten Störstellen sei konstant von x = 0 (Grenzfläche) bis $x = W_{RLZ}$. Die tatsächliche Abweichung von der Kastenform am Rand der Raumladungszone(n) durch Majoritätsladungsträger wird durch den Term $k\cdot T/q$ berücksichtigt.

$$C_{HK}(V_a,T) = A_D \frac{\varepsilon_{HL}}{W_{RLZ}(V_a,T)} = A_D \cdot \sqrt{\frac{2\cdot\varepsilon_{HL}}{q\cdot N_{A/D}} \cdot \frac{1}{V_{b0}(T) - V_a - \frac{2\cdot k\cdot T}{q}}} \qquad \text{Gl. 2.34.}$$

2.2.2 Kapazität der reellen Diode: Paralleler Beitrag C_P

Die tatsächlich gemessene Kapazität einer Diode kann zusätzlich zur Kapazität der Raumladungszone noch weitere Kapazitäten enthalten. Parallel geschaltete Kapazitäten sind einfach als additiver Term zu berücksichtigen:

$$C_{ges}(V_a,T) = C_{HK}(V_a,T) + C_p \qquad \text{Gl. 2.35}$$

Eine konstante parallele Kapazität C_P liegt bei allen Proben vor, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Diese kann einer Probenhalter- und Kantenkapazität zugeschrieben werden [BLOO 92]. C_P beträgt ca. 1 pF für die meisten Proben, bei einigen wenigen Proben liegt sie um 3 bis 4 pF. (Die Gesamtkapazität der Dioden bei V_a=0 V beträgt, je nach Diodenfläche und Substratdotierkonzentration, 10 bis 100 pF.)

Ein anschauliches Beispiel ist in Abb. 2.13 gegeben. Zwei Dioden mit unterschiedlichen Diodenflächen auf einer Probe (n141) zeigen scheinbar unterschiedliche C-V-Charakteristiken. Die Auswertung unter Berücksichtigung der parallelen Kapazität C_P (siehe oben, „Standardauswertung der experimentellen C-V-Daten“) ergibt jedoch – für beide Dioden und für alle Meßtemperaturen (60 - 300 K) – eine einheitliche Dotierkonzentration N_D, eine C-V-Barrierenhöhe $\Phi^{C\text{-}V}$, die um höchstens 4 mV differiert, und eine Parallelkapazität C_P von ca. 0.9 pF. Die Ursache für die stärkere Krümmung bei der kleineren Diode liegt einfach darin, daß C_p für eine kleinere Diodenfläche einen größeren relativen Beitrag liefert, und somit die Abweichung von der idealen Kapazität stärker ist.

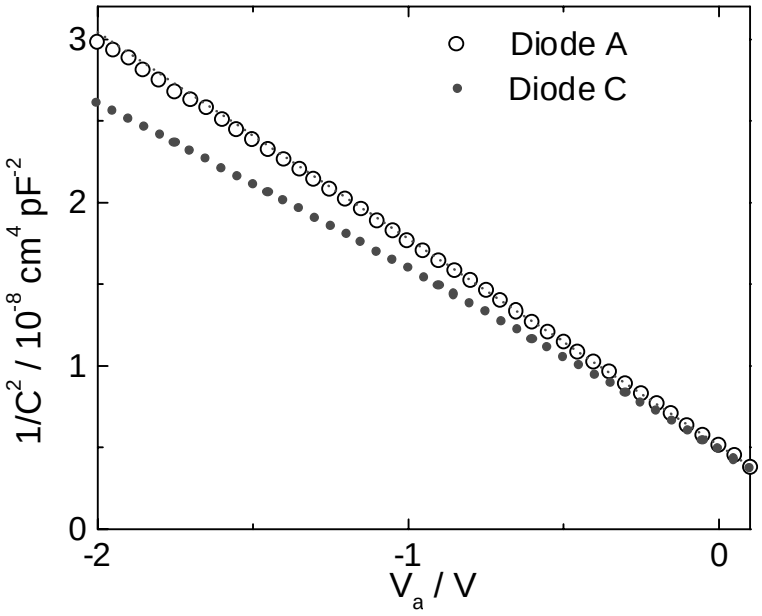


Abb. 2.13:
Dioden-Dots mit unterschiedlichem Durchmesser:
Diode A: 800µm,
Diode C: 400µm (Probe n141).
Für beide Dioden resultiert $\Phi^{C\text{-}V}$ = 580 mV und $N_A = 9\cdot10^{14}$ cm^{-3}, wenn C_P (≈ 0.9pF) im Fit enthalten ist.
Die Kapazität ist auf die Dot-Flächen normiert.

2.2.3 Grenzflächenschicht

Viele Metall-Halbleiter-Kontakte enthalten dünne oxidische Zwischenschichten an der Grenzfläche und sind somit eigentlich Metall-Isolator-Halbleiter- (MIS) Strukturen [z.B. RHOD 82, FONA 83]. Auch an der Grenzfläche von Halbleiter-Halbleiter-Kontakten wird oft ein unbeabsichtigtes Grenzflächenoxid festgestellt [KOBA 91]. Die Anwesenheit einer Grenzflächenschicht mit nur wenigen Nanometern Dicke kann die C-V-Charakteristik deutlich beeinflussen, so daß die einfache $C(V_a)$-Beziehung, Gl. (2.33) bzw. (2.34) nicht mehr gilt. Fonash hat die entsprechenden Modifizierungen der C-V-Charakteristik für verschiedene Zwischenschicht-Situationen dargestellt [FONA 83]. Beim ZnO/c-Si Kontakt sind „Fall 9“ und „Fall 4“ die plausibelsten Fälle, die auch in [BLOO 92] diskutiert werden: die Zwischenschicht ohne umladbaren Grenzflächenzustände („Fall 9“), und die Zwischenschicht mit Grenzflächenzuständen, die vom Metall aus (Metall: n^+-ZnO) quasistatisch (mit V_a) umgeladen werden („Fall 4“).

Wie sich die Anwesenheit einer solchen Schicht auswirkt, wird im Folgenden – für den einfachen Fall der Abwesenheit von umladbaren Zuständen an der Grenzfläche – erläutert:

Beim idealen Metall-Halbleiter-Kontakt Fall – ohne Grenzflächenschicht – gilt

$$V_b(V_a,T) = V_{b0}(T) - V_a, \qquad \text{Gl. 2.36}$$

d.h., die gesamte angelegte Spannung V_a wirkt in der Raumladungszone. Bei Anwesenheit einer Grenzflächenschicht wird jedoch stets ein Teil der angelegten Spannung V_a in der Zwischenschicht „konsumiert“.

Man betrachte zunächst in Abb. 2.14a den Spannungsabfall Δ_0, der bei $V_a = 0V$ über der Zwischenschicht abfällt, analog zu einem Plattenkondensator:

$$\Delta_0 = Q_{HL}(V_a=0V)/C_i, \qquad \text{Gl. 2.37}$$

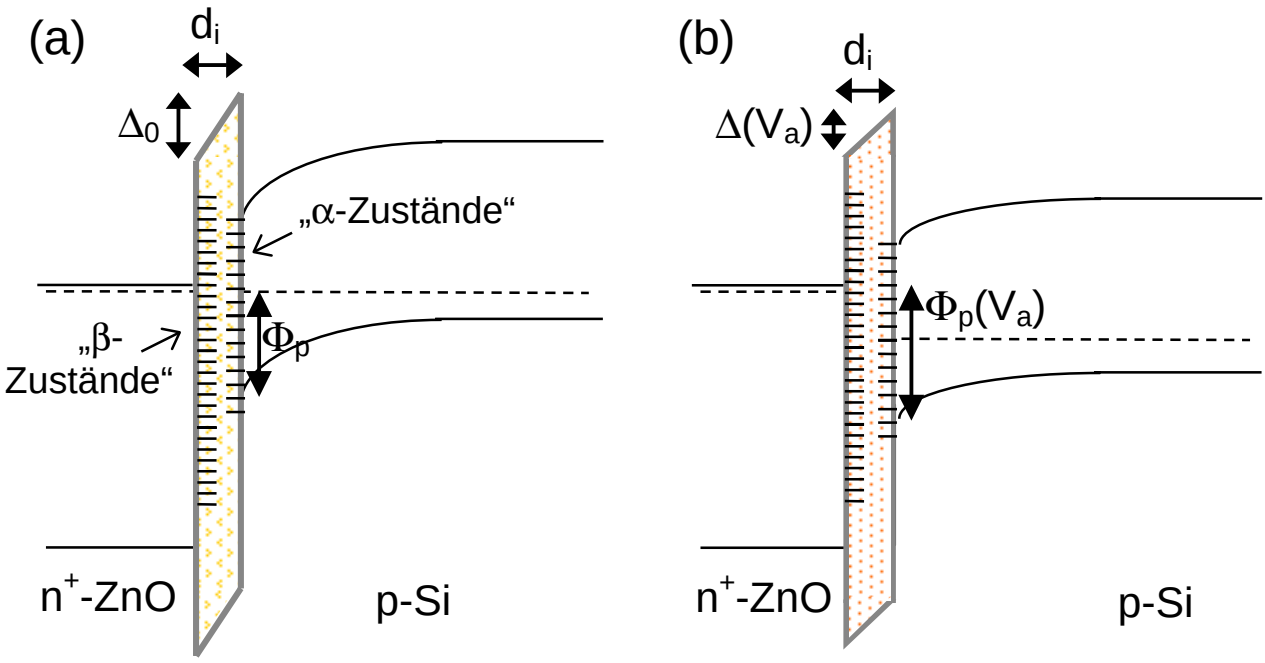


Abb. 2.14:
Banddiagramm mit Grenzflächenschicht für $V_a = 0$ V (a) und $V_a > 0$ V (b). Gestrichelte Bereiche: umladbare α- und β-Grenzflächen-Defektzustände mit Zustandsdichten $D_{St\alpha}$ und $D_{St\beta}$.

hierbei ist $C_i = \varepsilon_i/d_i$ die Kapazität der Zwischenschicht, mit ε_i: dielektrische Konstante der Zwischenschicht; Q_{HL} ist die gesamte Raumladung im Halbleiter, welche nach dem Modell auf die Grenzfläche Halbleiter-Zwischenschicht, als Flächenladungsdichte, projiziert wird.

Der Spannungsabfall Δ ist spannungs- (und leicht temperatur-) abhängig:

$$\Delta = \Delta(V_a,T) = Q_{HL}(V_a,T)/C_i, \qquad \text{Gl. 2.38}$$

da Q_{HL} gemäß Gl. (A.6b) spannungsabhängig ist, während C_i konstant ist. Dadurch werden die Bandverbiegung als auch die Barrierenhöhe modifiziert, siehe $\Phi_p(V_a)$ in Abb. 2.14b:

$$V_{bn}(V_a,T) = V_b(V_a,T) + (\Delta_0 - \Delta(V_a,T)), \qquad \text{Gl. 2.39}$$

wobei $V_b(V_a)$ die „klassische“ Bandverbiegung nach Gl. (2.36) und (A.1) ist. Mit V_{bn} ergibt sich eine neue, modifizierte Kapazität der Raumladungszone im Halbleiter:

$$C_n(V_a,T) = A_D \cdot \sqrt{\frac{2\cdot\varepsilon_{HL}}{q\cdot N_{A/D}} \cdot \frac{1}{V_{bn}(V_a,T) - \dfrac{2\cdot k\cdot T}{q}}} \qquad \text{Gl. 2.40}$$

Die Gesamtkapazität der Diode läßt sich nun berechnen durch

$$C_{ges}(V_a,T) = \left[\frac{1}{C_n(V_a,T)} + \frac{1}{C_i}\right]^{-1} \qquad \text{Gl. 2.41}$$

da C_i und C_n in Serie geschaltet sind.

Grenzflächenschicht ohne umladbare Zustände

Im Fall der Grenzflächenschicht ohne umladbare Grenzflächenzustände hat die Gesamtkapazität C_{ges} (Gl. (2.41)) in der Schottky-Mott-Auftragung, $1/C_{ges}^2(V_a)$ über V_a, dieselbe Steigung wie die ideale Kapazität, C_{HK}. Sie ist jedoch in der x-Achse, in Richtung Vorwärtsspannung, um den Betrag Δ_0 (Gl. (2.37)) verschoben. Daher ist die resultierende Achsabschnittspannung V_0^i (siehe Standardauswertung, Abschnitt 2.2.5) größer als die Achsabschnittspannung V_0 der idealen Diodenkapazität in Gl. (2.46).

Fonash gibt einen geschlossenen Ausdruck für die modifizierte Achsabschnitt-Spannung V_0^i [FONA 83]:

$$V_0^{\,i}(T) = \sqrt{V_1\cdot(V_{b0}(T) - V_2(T))} + (V_{b0}(T) - V_2(T)) + \frac{V_1}{4} \qquad \text{Gl. 2.42}$$

mit $V_1 = 2\cdot\varepsilon_{HL}\cdot N_{A/D}\cdot d_i^2/\varepsilon_i^2$, $V_2(T) = k\cdot T/q$. Auf diese Weise entsteht eine scheinbare Vergrößerung der C-V-Barrierenhöhe $\Phi^{C\text{-}V}$, zumindest für den oben dargelegten Fall der Grenzflächenschicht ohne umladbare Zustände. Außerdem ergibt sich ein scheinbarer Temperaturkoeffizient $\alpha^i_{T,C\text{-}V}$: $\Phi^{C\text{-}V}$ nimmt mit abnehmender Temperatur zu, wie man aus Gl. (2.42) direkt ersehen kann. Für diese beiden Effekte ist hauptsächlich der erste Summand in Gl. (2.42) verantwortlich; er addiert zur idealen Bandverbiegung V_{b0} (zweiter Summand) einen Betrag, der ebenfalls temperaturabhängig ist. Mit dem Faktor V_1 folgt: Je höher die Dotierkonzentration $N_{A/D}$ bzw. die Schichtdicke d_i ist, desto stärker sind die Effekte des Barrierenhöhen-Offsets $\Phi^{C\text{-}V}$-$\Phi^{I\text{-}V}$ und des scheinbaren Temperaturkoeffizienten $\alpha^i_{T,C\text{-}V}$.

Beispiel: Für einen Metall/p-Si-Kontakt mit Φ = 600 mV und $N_A = 3 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}, mit den Zwischenschicht-Parametern d_i = 4 nm und $\varepsilon_i = 2 \cdot \varepsilon_0$ resultiert ein Offset von 43 mV sowie ein scheinbar erhöhter Temperaturkoeffizient $\alpha^i_{T,C\text{-}V}$ von $-2.5 \cdot 10^{-4}$ V/K (der Bandlücken-Temperaturkoeffizient von Silizium beträgt ca. $-2 \cdot 10^{-4}$ V/K).

Grenzflächenschicht mit umladbaren Zuständen

Existieren an der Grenzfläche umladbare Zustände, so wird der soeben beschriebene Effekt verstärkt bzw. reduziert. Grenzflächendefektniveaus in Anlehnung an Cowley et al. [COWL 65] sind in Abb. 2.14 mit eingezeichnet, ihre Zustandsdichten seien $D_{St\alpha}$ und $D_{St\beta}$, siehe auch Kap. 2.1.2.4. Die scheinbare Erhöhung der Achsabschnitt-Spannung $V_0{}^i$ (und somit der Barrierenhöhe) und des Temperaturkoeffizienten $\alpha_{T,C\text{-}V}$, die mit Gl. (2.42) gegeben ist, nimmt mit steigender Zustandsdichte $D_{St\alpha}$ zu, und mit steigender Zustandsdichte $D_{St\beta}$ ab [COWL 66]:

$$V_0{}^i(T) = \frac{1}{1+\beta} \cdot \sqrt{V_1 \cdot (V_{b0}(T) - V_2(T))} + \frac{1+\alpha+\beta}{1+\beta}(V_{b0}(T) - V_2(T)) + \frac{V_1}{4 \cdot (1+\beta)(1+\alpha+\beta)} \qquad \text{Gl. 2.43}$$

mit $\alpha = q \cdot d_i \cdot D_{St,\alpha}/\varepsilon_i$ (die Grenzflächen-Ladungsdichte hängt von der relativen Lage des Halbleiter-(Si-)Ferminiveaus ab), $\beta = q \cdot d_i \cdot D_{St,\beta}/\varepsilon_i$ (die Grenzflächen-Ladungsdichte ist von der relativen Lage des Metall-(ZnO-)Ferminiveaus abhängig).

Für das oben genannte Beispiel mit Φ_p = 600 mV, $N_A = 3 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}, d_i = 4 nm, und $\varepsilon_i = 2 \cdot \varepsilon_0$ reduziert sich mit $D_{St} = 2 \cdot 10^{12}$/cm^{2}eV der Barrierenhöhen-Offset von 43 mV auf 25 mV und der scheinbare Temperaturkoeffizient $\alpha_{T,C\text{-}V}$ von $-2.5 \cdot 10^{-4}$ V/K auf $-2.2 \cdot 10^{-4}$ V/K.

Die Lage der Neutralniveaus ϕ_0 für α- und β-Zustände nach Fonash [FONA 83] muß im Zusammenhang mit den Gl. (2.19) und (2.43) nicht berücksichtigt werden.

2.2.4 Festladungen

Der Begriff der Festladung wurde von Nicollian und Götzberger für SiO_2/Silizium-Systeme eingeführt, um beobachtete Spannungs-Offsets ΔV – die zusätzlich zum Offset durch Grenzflächenschicht und Grenzflächenzustände vorhanden sind – zu beschreiben.

In thermischen Oxiden können Festladungen mit einer Flächendichte D_{QF} von $5 \cdot 10^{10}$ cm^{-2} und mehr vorhanden sein. Ihr Ursprung wird Stöchiometrie-Defekten des Oxids zugeschrieben. Die Bezeichnung „Festladung“ rührt daher, daß sie im Oxid eine feste lokale Position besitzt[7] und nicht umgeladen werden kann. Die Festladung bewirkt eine Verschiebung der C-V-Charakteristik um ΔV_{QF} entlang der Spannungsachse, vergleichbar mit dem Effekt der Grenzflächenschicht (Abschnitt 2.2.3). Zur Berechnung der Spannungsverschiebung ΔV_{QF} kann die Festladung als Ladungsschicht nahe der Grenzfläche betrachtet werden [SZE 81]:

$$\Delta V_{QF} = D_{QF}/C_i. \qquad \text{Gl. 2.44}$$

[7] Nach Untersuchungen von Nicollian und Götzberger befinden sich die Festladungen in einem thermischen Oxid ca. 30 Å von der SiO_2/Si-Grenzfläche entfernt [NICO 82]

Beispielsweise beträgt die Spannungsverschiebung 72.4 mV bei einer Festladung von $2 \cdot 10^{11} cm^{-2}$ und einer Grenzflächenschicht-Kapazität $C_i = \varepsilon_i / d_i$ mit $\varepsilon_i = 2 \cdot \varepsilon_0$ und $d_i = 4$ nm.

2.2.5 Standardauswertung der experimentellen C-V-Daten

Zur Standardauswertung von C-V-Daten wird üblicherweise die Schottky-Mott-Auftragung verwendet: $1/C(V_a)^2$ wird über V_a aufgetragen, um den x-Achsabschnitt V_0 und die Steigung abzulesen. Gilt die ideale Diodenkapazität nach Gl. (2.33) bzw. (2.34), so stellen die Datenpunkte einer C-V-Kurve in der $1/C^2$–Darstellung eine Gerade dar. Aus deren Steigung läßt sich die (effektive) Dotierkonzentration N_A bzw. N_D ermitteln:

$$N_A{}^{C-V} \; bzw. \; N_D{}^{C-V} = \frac{2}{q \cdot \varepsilon_{HL} \cdot (d(1/C^2)/dV_a)} \qquad \text{Gl. 2.45}$$

Aus dem extrapolierten Schnittpunkt der $1/C^2$ mit der x-Achse, dem sog. x-Achsabschnitt V_0, kann die 0V-Bandverbiegung V_{b0} (Bandverbiegung bei $V_a = 0$ V) und aus dieser die C-V-Barrierenhöhe $\Phi^{C\text{-}V}$ bestimmt werden:

$$V_{b0}(T) = V_0(T) + 2 \cdot k \cdot T/q \,, \quad \Phi^{C\text{-}V}(T) = V_{b0}(T) + \xi(T), \qquad \text{Gl. 2.46}$$

$V_0(T)$: x-Achsabschnitt-Spannung aus Extrapolation der experimentellen $1/C^2$-Datenpunkte zu $1/C^2 = 0$
$\xi(T)$: Differenz zwischen Ferminiveau und Valenz- bzw. Leitungsband im Volumen des Halbleiters, kann mittels Gl. (A.2) berechnet werden.

Die C-V-Barrierenhöhe ist für den Metall-Halbleiterkontakt im idealen Modell der Depletion-Näherung identisch mit den Barrierenhöhen Φ_n und Φ_p nach Gleichung (2.2). Nach den Ausführungen auf Seite 11 gilt Gl. (2.2) auch für den gesputterten n^+-ZnO/c-Si-Halbleiter-Heterokontakt. Somit ist die Banddiskontinuität ΔE_C aus $\Phi^{C\text{-}V}$ ermittelbar. Abweichungen von der Depletion-Näherung sollten hierbei berücksichtigt werden.

Alle C-V-Daten wurden anhand einer Fitroutine ausgewertet, in welcher Gl. (2.34) mittels Gl. (2.35) erweitert ist, da die $1/C^2$-Plots für alle Proben, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, eine leichte Krümmung zeigen. Die Krümmung ist einer konstanten, parallelen Kapazität C_P (siehe Abschnitt 2.2.2) zuzuschreiben. Freie Parameter für diese Fits sind N_A bzw. N_D, $\Phi^{C\text{-}V}$ und C_P; feste Parameter sind $\varepsilon_{Si} = 11.8 \cdot \varepsilon_0$, die Meßtemperatur T und die Diodenfläche A_D.

3 Proben- und Kontaktpräparation

In diesem Kapitel wird die Präparation der ZnO/c-Si-Meßstrukturen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, beschrieben. Zunächst folgt eine Liste der verwendeten c-Si-Substrate. Die Schicht-Herstellung (und somit Kontaktbildung) auf c-Si-Substraten erfolgte mittels zweier Magnetron-Sputterverfahren. Die Strukturierung der ZnO-Schichten in Meßstrukturen, sogenannte Dioden-Dots, für die I-V- und C-V-Messungen wurde mit naßchemischer Prozessierung bzw. mit Metallmasken durchgeführt.

3.1 Verwendete Substrate

Es wurden kommerzielle Silizium-Scheiben („Wafer“) von kristallinem Silizium verwendet, die mittels Czochralski-Verfahren von den Firmen Wacker Chemitronics und CIS Erfurt hergestellt wurden. Die aus dem Silizium-Block gesägten Scheiben haben Dicken von 400 ± 100 µm. Die p-Typ-Leitfähigkeit von Silizium wird durch Dotieren mit Bor erzielt, für n-Typ-Leitfähigkeit wird mit Phosphor dotiert. Tabelle 3.1 gibt die (im Rahmen dieser Arbeit benützten) Charge-Bezeichungen der Si-Wafer, die Herstellerangaben zum spezifischen Widerstand ρ^{HA} und den aus Van-der-Pauw-Messungen ermittelten spezifischen Widerstand ρ^{VdP}. Die Löcher- bzw. Elektronenkonzentration p^{VdP} bzw. n^{VdP} wurde aus ρ^{VdP} und den Literaturwerten der Ladungsträgerbeweglichkeit [SZE 81] μ_p bzw. μ_n ermittelt.

Tabelle 3.1

Leitfähigkeits-typ, Charge-bezeichnung	Orientie-rung	$\rho^{(HA)}$ [Ωcm]	ρ^{VdP} [Ωcm]	μ_p bzw. μ_n [cm^2/Vs]	p^{VdP} bzw. n^{VdP} [cm^{-3}]
p150	(100)	5 – 10	7.2	440	$1.6 \cdot 10^{15} \pm 0.1$
p130	(111)	4.5	4.8	430	$2.4 \cdot 10^{15} \pm 0.1$
p90	(111)	3.5	4.3	430	$2.7 \cdot 10^{15} \pm 0.15$
n190	(111)	70	78	1400	$5.7 \cdot 10^{13} \pm 0.25$
n140	(111)	3.5	4.6	1350	$10 \cdot 10^{14} \pm 0.4$
n120	(111)	0.2 – 0.4	0.38	1180	$1.4 \cdot 10^{16} \pm 0.1$

$\rho^{(HA)}$: Herstellerangabe zum spezifischen Widerstand; $\rho^{(VdP)}$: spezifischer Widerstand, aus Van der Pauw-Messung; μ_p, μ_n: Löcher- und Elektronenbeweglichkeit in Silizium [SZE 81]; p^{VdP}, n^{VdP}: Löcher-, Elektronenkonzentration aus $p=1/(q \cdot \rho^{VdP} \cdot \mu_p)$ bzw. $n=1/(q \cdot \rho^{VdP} \cdot \mu_n)$.

Die 3‘‘-Silizium-Wafer wurden zerteilt und mit einem RCA-Vefahren (benannt nach der Firma RCA, bei welcher es entwickelt wurde [KERN 90]) zur Entfernung von Fett, organischen Adsorbaten und Schleifmittelresten behandelt. Die Kernreinigung wurde von Frau Gisela Keiler am HMI (Abt. Silizium-Photovoltaik, Adlershof) durchgeführt. Direkt vor dem Einbringen der Waferstücke in die Sputteranlage erfolgte ein HF-Dip für 30 s in einer 2%igen Flußsäure-Lösung zur Beseitigung des nativen Oxids an der Substrat-Oberfläche und zur H-Terminierung.

Sputterverfahren zur Schichtabscheidung

Sputtermethoden (folgende Abschnitte 3.2 und 3.3) sind sehr gängige Verfahren zur Herstellung von TCO-Schichten (TCO: transparentes, leitfähiges Oxid, siehe auch Kapitel 5). Sie werden industriell vielfach verwendet, z.B. bei der großflächigen Beschichtung von Fensterglas mit Wärme- oder Lichtschutzschichten und bei der Herstellung von Solarzellen.

Beim „Sputtern“ (engl.: zerstäuben) wird ein definiertes Plasma vor einer Materialscheibe (Target, engl.: Zielscheibe) erzeugt, so daß positiv geladene Plasma-Ionen mit kinetischen Energien von typischerweise 100 – 500 eV [WEND 96] schichtbildende Teilchen aus der Scheibe herausschlagen (also zerstäuben, sputtern) können. Eine ausführliche Beschreibung des DC- und rf-Magnetron-Sputterverfahrens findet sich z.B. bei Wendt [WEND 96].

Der wichtigste Zweck der Sputteranlagen am HMI ist es, transparente und leitfähige Oxide (in der Regel n^+-ZnO) herzustellen. Diese bilden üblicherweise, als einige 100 nm dicke Schichten, den transparenten Vorderseitenkontakt von Solarzellen. Um diesen Zweck optimal zu erfüllen, sind die Depositionsparameter in den Sputteranlagen auf hohe Transparenz und elektrische Leitfähigkeit optimiert. Diese Optimums-Parameter werden im Folgenden als „Standardwert“ bezüglich des jeweiligen Parameters bezeichnet.

3.2 Abscheidung von ZnO:Al mittels DC-Magnetron-Sputtern

Das Sputterplasma wird in einer Gleichstromentladung erzeugt, daher wird das Verfahren üblicherweise mit „DC-Magnetron-Sputtern“ bezeichnet. Die Sputterdeposition der ZnO:Al-Schichten wurden von Frau Dagmar Patzek und Frau Brigitte Rabe, unter der Leitung von F. Fenske durchgeführt.

Anlage (HMI, Adlershof, Abt. SE1):

- Basisdruck: 10^{-6} mbar.
- Als Target dient ein metallisches Zn:Al-Target, mit ca. 2 $\%_{wt}$ Al-Gehalt, Durchmesser des Targets: 90 mm.
- Als Arbeitsgas (Plasma) dient Argon, als Oxidant O_2-Gas (Reaktives Sputtern, da von metallischem Target gesputtert wird). Der O_2-Fluß ϑ_{o2} wird mittels Massenflußregler eingestellt. Standardwert des Ar-Drucks: $6 \cdot 10^{-3}$ mbar.
- Der Abstand zwischen Target und Substrat mißt 5.5 cm.

Depositionsparameter:

- Die Leistung[8] des Sputterplasmas, P_{Sp}, wurde für die Probenserie „U“ (Kapitel 6.1.1) zwischen 50 und 120 W variiert. Die Probenserien P6 und N7 (Kapitel 6.1.3) sind bei P_{Sp} = 160 W ± 5 hergestellt worden.
- Die Sauerstoffflußrate ϑ_{O2} wurde für die ZnO:Al/c-Si-Kontakte auf 13 bzw. 14 sccm gesetzt (Standardkubikzentimeter: 1 sccm = 1 cm^3/min bei 21°C und 1013 mbar). Der Standardwert lag zu diesem Zeitpunkt bei etwa 12 sccm.

[9] Die Sputterleistung P_{Sp} ist das Produkt aus der Spannung, die zwischen Target und Substrat anliegt, und dem Strom, der aus dem Plasma über die Elektroden fließt. Beim Standardwert P_{Sp} = 100 W beträgt die Spannung ungefähr 350 V und der Strom 285 mA.

- Für IR-optische und laterale elektrische Untersuchungen (Kapitel 5) wurden ZnO:Al-Schichten auf SiO_2/Silizium-Substraten abgeschieden. Dazu wurde der Sauerstofffluß zwischen 0 sccm und 36 sccm variiert (damaliger Standardwert: ca. 18 sccm).
- Die Depositionsrate liegt um 1 nm/s, wenn die Deposition bei den Standardparametern erfolgt.
- Die Dauer der ZnO:Al-Deposition betrug bei der Probenserie „U“ um 20 s, so daß die Schichtdicke um 20 nm liegt. Die Proben U36 bis U38 wurden mit „Standard“-ZnO (P_{Sp} = 100 W) auf 200 nm verdickt. Die Probe U32 erhielt nachträglich (2 Jahre später) in der rf-Sputteranlage (Abschnitt 3.3) eine 80 nm dicke ZnO:Ga-Deckschicht. Die verdikkenden ZnO:Al- bzw. ZnO:Ga-Schichten dienten hierbei der Sichtbarkeit[9] der Schicht und dem Schutz der Grenzfläche bei ohmscher Vorderseiten-Kontaktierung.
- Die Fläche[10] des Sputterplasmas beträgt ca. 10 cm^2.

3.3 Abscheidung von ZnO:Ga mittels rf-Magnetron-Sputtern

Zum rf-Sputtern (rf: Radiofrequenz) wird das Plasma in einer Wechselstrom-Entladung bei einer Frequenz von 13.56 MHz erzeugt. Michael Kirsch führte die Sputterdeposition der ZnO:Ga-Schichten aus.

Anlage (HMI, Wannsee, Abteilung SE2):

- Basisdruck: 10^{-7} mbar.
- Als Target dient ein keramisches ZnO:GaO_x-Target, Durchmesser des Targets: 120 mm.
- Die Sputterabscheidung von ZnO:Ga erfolgt nicht-reaktiv, d.h., es wird zum Arbeitsgas Argon kein Sauerstoff zugegeben, da das keramische ZnO:GaO_x-Target ausreichend Sauerstoff für eine stöchiometrische Zusammensetzung der ZnO:Ga-Schichten enthält. Standardwert des Ar-Drucks: $5 \cdot 10^{-3}$ mbar.
- Der Abstand Target – Substrat beträgt ca. 4 cm.

Depositionsparameter:

Für die ZnO:Ga/c-Si-Proben wurden nicht die Parameter variiert, sondern die c-Si-Substrate (Leitfähigkeitstyp, Dotierkonzentration, siehe Abschnitt 3.3 und Kapitel 6.2). Die folgenden Parameter waren daher feste Abscheidungsparameter:

- Leistung des Sputterplasmas: P_{Sp} = 200 W (Standardwert der Sputterleistung in dieser Anlage). Dabei liegt ein Potential von 90 V zwischen Target und Substrat. Die Depositionsdauer betrug jeweils 100 s. Die Depositionsrate beträgt ca. 0.83 nm/s, die ZnO:Ga-Schichten weisen Dicken von 82 ± 3 nm auf.
- Die Fläche[11] des Sputterplasmas beträgt in der Regel ca. 100 cm^2, so daß als Leistungsdichte des Sputterplasmas ein Wert von ca. 2 W/cm^2 angegeben wird.

---

[9] Ab einer Dicke von ca. 40 nm sind ZnO-Schichten auf Silizium gut erkennbar.

[10] Die Schichten weisen eine stärkere Dicken-Inhomogenität auf, als die Proben aus der rf-Sputteranlage (Abschnitt 3.3). Farb-homogene Flächen erstrecken sich nur über ca. 3x3 cm^2, weswegen die Fläche des Sputterplasmas in der DC-Sputteranlage auf ca. 10 cm^2 abgeschätzt wird.

[11] Farb-Homogene Flächen betragen mindestens 8x8 cm^2.

3.4 Herstellung von Dioden-Mesastrukturen

Lithographie und HCl-Ätzen zur Definition von ZnO-Dots

Zur Definition von ZnO-Dioden (auch Mesa-Struktur genannt) wurde Photolithographie und naßchemische Prozessierung an der TU Berlin durchgeführt.

Dazu werden die Probenstücke (Abb. 3.1a) in Azeton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und eine dünne Photolackschicht mit einer Lackschleuder aufgebracht. Der Photolack wird bei 85°C ausgehärtet und unter einem Mask-Aligner mit einer Hg-Lampe belichtet. Die Maske hat Kreise mit Durchmessern von 800 und 400 µm. Im anschließenden Entwickler-Bad löst sich der belichtete Lack. Die Probe ist nun mit Lack-Dots versehen und wird für ca. 1 s einer 5%igen Salzsäurelösung ausgesetzt. Dabei löst sich der Teil der ZnO-Schicht, welcher nicht mit Lack bedeckt ist. Sofort nach dem Ätzschritt wird mit Reinstwasser gespült, und danach werden mittels Azeton die Lack-Dots entfernt. Abschließend werden nochmals Isopropanol und Wasser verwendet, um die Probe zu reinigen. Auf dem Si-Substrat befinden sich nun jeweils ca.10x10 cm^{-2} 800 µm- und 400 µm-ZnO-Dots (Abb. 3.1b).

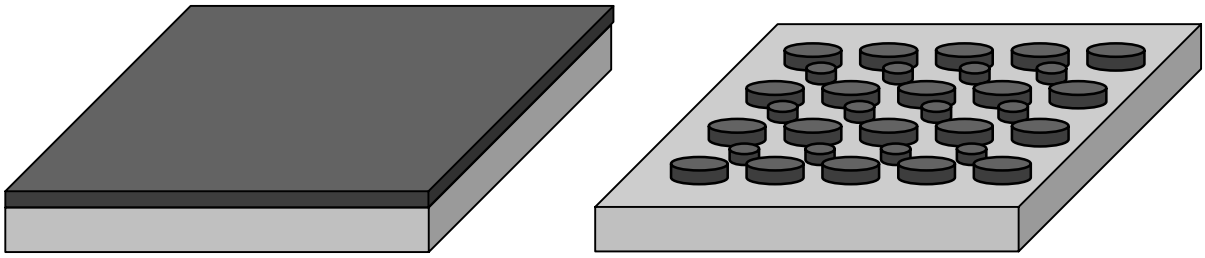


Abb. 3.1:
(a) ganzflächige ZnO-Schicht auf Silizium-Substrat
(b) ZnO-Mesa-Struktur für I-V- und C-V Messungen mit kreisförmigen Dioden (Durchmesser 800 und 400 µm)
Die Abbildungen sind nicht maßstabsgetreu (ZnO-Schichtdicke um 100 nm).

Verwenden einer Schattenmaske zur Definition von ZnO-Dots

Eine herkömmliche, weil bequeme Methode zur Strukturierung ist das Verwenden von Schattenmasken während der Deposition des kontaktbildenden Materials (Abb. 3.2a).

Nur die Dioden der Probenserien P6 und N7 wurden auf diese Art definiert. Die hierbei verwendeten Masken aus V2-Edelstahl hatten neun Löcher mit einem Durchmesser von je 1.2 mm.

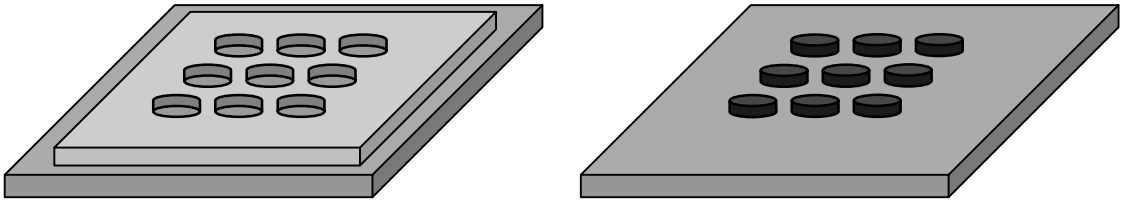


Abb. 3.2:
(a) Eine Lochmaske zur Definition von Dioden-Dots liegt während des Sputterns auf dem zu beschichtenden Substrat.
(b) ZnO:Al-„Maskendots“, Durchmesser 1.2 mm (nur Probenserien P6 und N7).

Kontaktieren der Dioden-Dots

Rückseitenkontaktierung:

Die Substrat-Rückseite wird auf einer Fläche von einigen mm^2 mit einer Stahlnadel aufgerauht und mit „Reibelot[12]“ versehen. Diese Prozedur bewirkt bei n-Typ und p-Typ Silizium einen ohmschen Kontakt.

- Für I-V- und C-V-Messungen an der TU Berlin (siehe Kap. 4.1, 4.2) werden die Proben mit den ZnO-Dots in einen 7x7 mm^2-Probenhalter eingesetzt und die Substrat-Rückseite mittels leitendem silbergefülltem Epoxid-Kleber mit dem Boden des Probenhalters fest verbunden.
- Für I-V-Messungen in der Meßapparatur am HMI, Adlershof (Kap. 4.1) werden die Proben auf ein Blech aufgesetzt, das auf einem Goldteller aufliegt. Die Meßspitze für den ohmschen Kontakt zur Silizium-Rückseite kontaktiert den Goldteller.

Vorderseitenkontaktierung:

- TU Berlin: Die ZnO-Dioden-Dots erhalten eine Bond-Kontaktierung mittels leitendem Epoxid-Kleber und 25µm-Aluminium-Bonddraht. Der Bond-Kontaktpunkt hat einen Durchmesser von ca. 50 - 100 µm. Für die Proben mit ZnO:Ga wurde außerdem vor dem Prozessieren der Dioden eine 250 µm dicke Aluminiumschicht auf das ZnO aufgedampft.
- HMI, Adlershof: Die Oberseite der Dioden wird direkt mit einer Meßspitze kontaktiert. Hierzu wird in der Regel eine Meßspitze aus Gold verwendet.

3.5 Temperbehandlungen von ZnO:Al/p-Si-Kontakten

Temperbehandlungen in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit hohem Anteil atomaren Wasserstoffs wurden im HMI, Abteilung SE1, Adlershof, durchgeführt. Zur Dissoziation des H_2-Gases wird ein rf-Plasma verwendet [NICK 98]. Die Probenfläche ist in dieser Anlage auf ca. 15 x 15 mm^2 beschränkt. Zu Vergleichszwecken erfolgten außerdem, in derselben Anlage und unter identischen Bedingungen, Temperungen in Vakuum mit geringer Sauerstoffzugabe.
Die Temperbehandlungen wurden an Stücken von ZnO:Al/p-Si-Proben der Probenserie "U" bei einer Temperatur von 400°C für jeweils 10 Minuten durchgeführt, die Leistung des Plasmas betrug bei den H-Temperungen 70 W.
Zum Abschluß der Temperung erfolgt eine rasche Abkühlung ($t < 10$ s) von 400°C auf Raumtemperatur.

[12] bei Raumtemperatur flüssiges InGa-Eutektikum

4 Meßmethoden

Es werden im Folgenden kurz die in dieser Arbeit verwendeten wichtigsten Charakterisierungsmethoden beschrieben.

4.1 Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik

Strom-Spannungs-Kennlinien wurden mit einem Hewlett-Packard Semiconductor-Parameter-Analyzer[13] aufgenommen. Der minimal meßbare Strom liegt bei ca. 10^{-13} A (0.1 pA). Daher sind die Kennlinien nach unten in der Stromdichte auf $8 \cdot 10^{-11}$ A/cm^2 bei den 400 µm-Dioden, und auf $2 \cdot 10^{-11}$ A/cm^2 bei den 800 µm-Dioden begrenzt.

Zur I-V-Messung wurden im Meßbereich von -1 V (Sperrspannung) bis +1.5 V (Vorwärtsspannung) Spannungsschritte zu je 0.01 V festgelegt, bei maximaler Mittelungsanzahl der Meßwerte (Meßmodus "high"). Zur Messung bei unterschiedlichen Temperaturen diente ein heizbarer Gas-Durchfluß-Kryostat, der mit Helium-Gas aus einer Kanne mit flüssigem Helium betrieben wurde. Ein Kontaktgas im Kryostaten sorgt für den Wärmekontakt zwischen der Probe und der He-gekühlten Umgebung des Probenraums. Ein programmierbarer Temperatur-Controller ermöglicht die Stabilisierung auf die gewählte Meßtemperatur zwischen 15 und 500 K (im Rahmen dieser Arbeit wurden Temperaturen zwischen 30 und 300 K gewählt). Die Temperaturschritte betrugen in der Regel 20 bzw. 30 K. Abb. 3.1 zeigt die Meßanordnung, die für die I-V- und C-V-Messungen an der TU Berlin verwendet wurde.

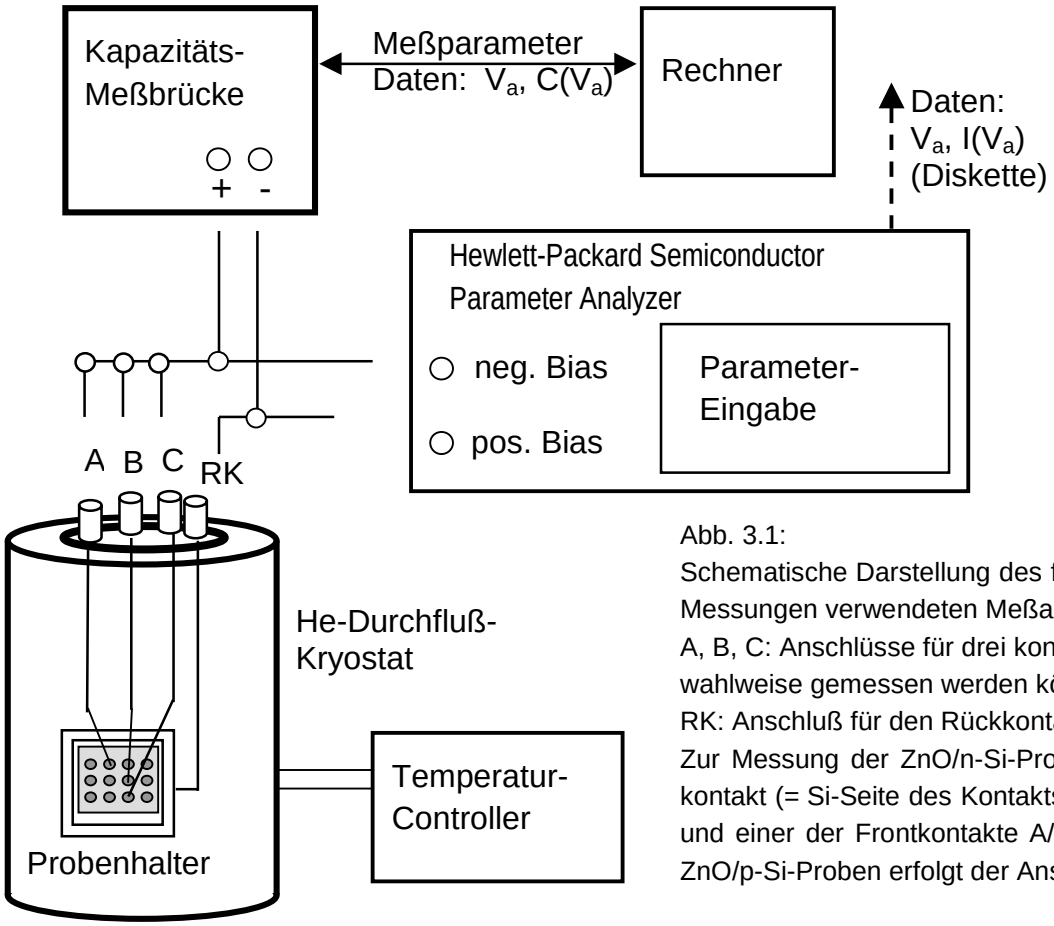


Abb. 3.1:
Schematische Darstellung des für die I-V- und C-V-Messungen verwendeten Meßaufbaus.
A, B, C: Anschlüsse für drei kontaktierte Dioden, die wahlweise gemessen werden können.
RK: Anschluß für den Rückkontakt der Probe.
Zur Messung der ZnO/n-Si-Proben wird der Rückkontakt (= Si-Seite des Kontakts) mit „-“ verbunden, und einer der Frontkontakte A/B/C mit „+“. Für die ZnO/p-Si-Proben erfolgt der Anschluß umgedreht.

[13] Am Institut für Festkörperphysik, TU Berlin, AG Bimberg

Einige I-V-Messungen erfolgten am HMI, Adlershof, mit einer Spannungsquelle und einem Lock-In-Verstärker zur Strommessung (SMU-236, Keithley). Der Probenteller wird mit einem Stickstoff-Durchflußsystem gekühlt, daher erfolgten die I-V-Messungen nur im Temperaturbereich zwischen 100 und 300 K. Die Temperaturschritte betrugen dabei in der Regel 20 K.

4.2 Messung der C-V-Charakteristik

Die Kapazitäts-Spannungs-Messungen wurden mit einer Boonton-7200 Kapazitätsmeßbrücke[14] durchgeführt. Der Probenhalter befindet sich hierzu in dem in Kap. 4.1 beschriebenen und in Abb. 3.1 dargestellten Helium-Durchfluß-Kryostaten. Die C-V- und I-V-Daten wurden stets direkt nacheinander und somit bei identischer Temperatur aufgenommen. Das Wechselspannungs-Meßsignal (auch „Kleinsignal“ genannt) von 100 mV wurde mit einer Frequenz von 1 MHz moduliert. Die Schrittgröße der quasistatisch variierten Spannung V_a betrug 0.05 V im Meßbereich von –2 V bis +0.3 V. Einige Messungen wurden zur Ergänzung über einen größeren Spannungsbereich, von -8 V bzw. -4 V bis 0 V, durchgeführt. Die Mittelung des Kapazitätssignals erfolgte über 10 Meßwerte.

Das Signal der Kapazitätsmeßbrücke kann wahlweise im parallelen oder im seriellen Schaltbild ausgewertet werden (die Auswertung wird von der Meßbrücke automatisch erledigt); der parallele Modus ist für die Berücksichtigung von hohen Leckströmen, der serielle Modus für die Berücksichtigung eines hohen Serienwiderstands der Diode angezeigt. Bei den untersuchten ZnO/c-Si-Dioden waren für alle untersuchten Proben (bis auf die „Maskendioden“) die seriell und die parallel gemessenen C-V-Daten in Übereinstimmung.

4.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Die Morphologie und Struktur der ZnO-Schichten wurde mit einem HITACHI S-4100 Rasterelektronenmikroskop am HMI, Adlershof, untersucht. Das Mikroskop ist mit einer kalten Feldemissionskathode ausgestattet, die eine Ortsauflösung bis zu 2 nm ermöglicht.

Im Mikroskop befindet sich außerdem ein Silizium-Detektor zur energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX). Hiermit wurde an einigen Proben ortsaufgelöst die Stöchiometrie der ZnO-Filme bestimmt. Die Auflösung beträgt ca. 100 nm, je nach Dicke der ZnO-Schichten.

Zur Methode der Rasterelektronenmikroskopie und der Mikroanalyse, siehe Goldstein et al. [GOLD 81]. Frau Ina Sieber (HMI, Abt. AP) führte die REM- und EDX-Untersuchungen durch.

4.4 Messung der Oberflächen-Photospannung (SPV)

Mit der Methode der Oberflächen-Photospannung (SPV: Surface Photo Voltage) kann die Bandverbiegung einer Halbleiter-Raumladungszone bestimmt werden. Durch lichtinduzierte Ladungsträgergeneration wird eine Flachbandsituation in der Raumladungszone bewirkt. Dazu wird für Silizium ein Laserpuls der Wellenlänge[14] 904 nm auf die Probe gegeben. Direkt nach

[14] Diese Wellenlänge entspricht einer Energie knapp oberhalb der Bandlücke von Silizium. Wegen des geringen Absorptionskoeffizienten bei dieser Wellenlänge hat das Licht eine große Eindringtiefe, so daß eine homogene Ladungsträgergeneration in der Raumladungszone gegeben sein sollte.

dem Lichtpuls wird die Transiente der Potentialdifferenz zwischen Vorder- und Rückseitenkontakt aufgenommen. Dazu dient ein schnelles Speicheroszilloskop TDS 684 (Tectronix). Aus dem Maximum der Potentialdifferenz wird anhand einer Auswertungsroutine [KLIE 97] die Flachbandspannung ermittelt, wobei die Demberspannung [RYWK 65] berücksichtigt wird. Zur Messung sind keine äußeren Kontakte notwendig, die Probenfläche sollte mindestens 15x15 mm^2 betragen[15].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die SPV als dritte Methode, neben den I-V- und C-V-Untersuchungen, zur Barrierenhöhe-Bestimmung von ZnO/c-Si-Kontakten eingesetzt. Dazu wird angenommen, daß die Flachbandspannung mit der Bandverbiegung im Silizium identisch ist. Auch unbeschichtete Si-Substrate wurden mittels SPV untersucht: Substrate direkt nach den üblichen Substratvorbehandlungen (Kapitel 3.1), und „ehemalige“ ZnO/c-Si-Kontakte, bei denen die kontaktierende ZnO-Schicht unmittelbar vor der SPV-Messung ganzflächig mittels HCl-Lösung entfernt worden ist.

Die ermittelte Flachbandspannung kann allerdings durch eventuell auftretende ultraschnelle Rekombination der generierten Ladungsträger oder durch Reflexionsverluste bei optischen Dünnschicht-Interferenzen etwas zu niedrig ausfallen [KLIE 97]. Ferner kann der Einfluß eines Grenzflächenoxids auf die Transiente nicht berücksichtigt werden. Die Methode kann daher mit relativ hohen Ungenauigkeiten behaftet sein, bietet aber die Vorteile einer schnellen Charakterisierungsmethode: Die SPV-Untersuchung kann sofort nach der Probenpräparation durchgeführt werden und ermöglicht z.B. qualitative Vergleiche bei Probenserien.

[15] Messungen erfolgen also an flächigem ZnO/c-Si und nicht an ZnO/c-Si-Dioden.

5 Schichteigenschaften von gesputtertem ZnO:Al

Ein Teil dieser Arbeit ist den Schichteigenschaften von gesputtertem, aluminium-dotiertem Zinkoxid gewidmet. Hierzu wurden die strukturellen, elektrischen und infrarot-optischen Eigenschaften von reaktiv DC-gesputterten ZnO:Al-Schichten, hergestellt bei variierter Sauerstoffflußrate, untersucht. Die Untersuchungen wurden in einer Kooperation von wissenschaftlichen Mitarbeitern am Hahn-Meitner-Institut und am Ferdinand-Braun-Institut, Berlin-Adlershof in den Jahren 1995 – 1996, durchgeführt. In Kapitel 5 werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen [BREH 99], nebst Ergänzungen zu den Simulationen der Reflexionsspektren, vorgestellt.

5.1 Ziel der Untersuchung der Schichteigenschaften

Reaktives DC-Magnetron-Sputtern (siehe Kapitel 3.2) ist eines der Standardverfahren zur Abscheidung von ZnO:Al. Bereits mehrere Veröffentlichungen behandelten, für ZnO:Al-Schichten aus reaktiver DC-Sputterabscheidung, den Zusammenhang zwischen strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten in Abhängigkeit von den Depositionsparametern [SCHÄ 93, HARD 91, ELLM 94, MENG 94, ZAFA 95]. Dabei zeigte sich, daß der Sauerstoffpartialdruck (im Folgenden: die Sauerstoffflußrate $f(O_2)$ bei der Abscheidung ein entscheidender und empfindlicher Parameter für den spezifischen Widerstand und die optische Transmission ist: Der spezifische Widerstand hat ein Minimum bei niedriger Sauerstoffflußrate $f(O_2)$. Zu geringe Beigaben von O_2 beim reaktiven Sputtern aus metallischem Target haben jedoch zur Folge, daß die Schichten eine für photovoltaische Anwendungen zu geringe optische Transmission ($T \leq 90$ %) besitzen. Solche Verluste in der Transmission beruhen zum einen auf der Drude-Absorption des freien Elektronengases, zum anderen auf metallischen Ausscheidungen [SERN 88]. Für die Anwendung als TCO (transparentes leitfähiges Oxid) gibt es daher einen optimalen Bereich des Depositionsparameters $f(O_2)$, bei welchem gleichzeitig die Anforderungen von niedrigem Filmwiderstand als auch der hohen optischen Transmission erfüllt werden.

Elektrische Eigenschaften von gesputterten TCO-Schichten werden oft im Zusammenhang mit ihrer Morphologie diskutiert. In der Regel findet man Wachstum in einer Säulentextur mit typischen Säulendurchmessern von 10 bis 40 nm (siehe Abb. 5.1). Die Säulenkörner ihrerseits bestehen aus kleineren, einkristallinen Bereichen [SIEB 98].

In einem derart heterogenen System kann der Vergleich zwischen elektrischen und optischen Eigenschaften neue Erkenntnisse über die transportlimitierenden Prozesse liefern: Die gängigen Meßmethoden für Leitfähigkeitsuntersuchungen von Schichten, z.B. Van der Pauw- und Hallmessung, werden im Gleichstrommodus betrieben. Untersuchungen der Leitfähigkeit bei optischen Frequenzen bieten einen alternativen Zugang zu den Streuprozessen, da hierbei der Transport unter AC-Bedingungen gemessen wird. Die Ladungsträger können während der sehr kurzen Perioden des Wechselfeldes (etwa 10^{-14} s) nur kurze Wege zurücklegen [BLAC 70]. Auf diese Weise können Transportprozesse in Abmessungen, die kleiner als z.B. die Säulenkörner in gesputterten ZnO:Al-Schichten sind, untersucht werden.

5.2 Experimentelles Vorgehen

Die Herstellung der ZnO:Al-Filme erfolgte in der in Kapitel 3.2 beschriebenen Anlage. Dabei wurde die Sauerstoffflußrate f(O_2) zwischen 0 und 32 sccm (Standard Kubikzentimeter pro Minute) variiert, während die Entladungsleistung P_{Sp} und der Gesamtdruck p_{ges} konstant auf die Standardwerte P_{Sp} = 100 W und $p_{ges} = 6 \cdot 10^{-3}$ mbar eingestellt wurden. Die Abscheidungsdauer wurde für die Probenserie auf 200 s gesetzt, so daß die Proben Schichtdicken im Bereich 170 nm bis 400 nm aufweisen. Die beobachteten deutlich unterschiedlichen Schichtdicken sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Referenz [ELLM 94]: bei niedriger Sauerstoffflußrate kann die Abscheidungsrate bis zu 2 nm/s betragen. Mit zunehmender f(O_2) nimmt die Abscheidungsrate monoton auf unter 1 nm/s ab.

Als Substrate wurden c-Si-Substrate mit einer 400 nm dicken, thermisch hergestellten SiO_2-Deckschicht verwendet. Dadurch konnten die elektrischen (Van der Pauw- und Hallmessung), IR-optischen (FTIR-Reflexionsspektroskopie) und strukturellen (RBS und Rasterelektronenmikroskopie) Meßmethoden an denselben Proben angewendet werden.

Die strukturellen Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) (siehe Kapitel 4.4) und mit Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (3°) untersucht. Zur Bestimmung der Schichtstöchiometrie, nämlich des Zn-, O-, und Al-Gehalts, wurden Rutherford Rückstreumessungen (RBS, zur Meßmethode siehe [CHU 78]) mit 1.4 MeV $^4He^+$-Ionen unter 5° Einfallswinkel gegen die Probennormale durchgeführt. Für die Ermittlung der Atomkonzentrationen wurden die RBS-Spektren mit einem Simulationsprogramm gefittet, basierend auf dem von Chu et al. angegebenen Formalismus [CHU 78]. Tiefenprofile der Schichtkomponenten wurden mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) in einer Camera IMS4F-Meßanlage unter Verwendung von 10 keV Cs^+-Primärionen aufgenommen. Die Schichtdicken wurden sowohl anhand der REM-Querschnittsaufnahmen als auch aus der RBS-Analyse bestimmt. Reflexionsspektren wurden mit einem Fourierspektrometer (Kapitel 4.5) im mittleren und nahen infraroten Spektralbereich unter 10° gegen die Probennormale aufgenommen. Als Referenz wurden hierbei Gold- und Aluminiumspiegel verwendet. Aus den Spektren wurden die optischen Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten anhand eines Simulationsprogramms ermittelt.

Alle bisher genannten Untersuchungsmethoden wurden bei Raumtemperatur angewendet.

Der spezifische Widerstand, die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit wurden mittels Leitfähigkeitsmessungen in Van der Pauw-Anordnung [BLOO 92] und Hallmessungen im Temperaturbereich 12 K bis 300 K ermittelt.

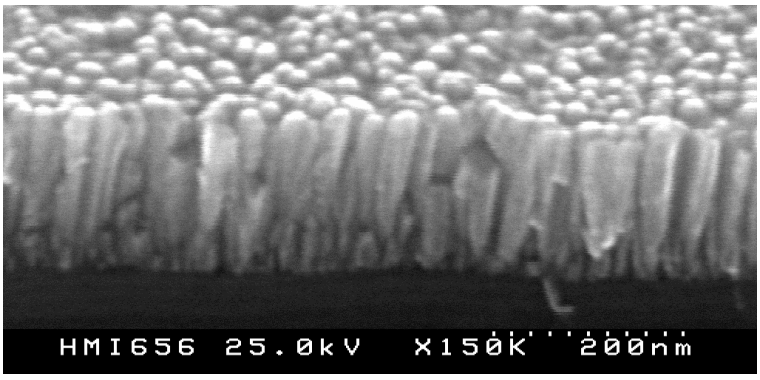


Abb. 5.1:
ZnO:Al-Schicht, hergestellt bei f(O_2) = 20 sccm. REM-Aufnahme, Querschnittsansicht unter 30°-Winkel zur Probenebene.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Struktur der ZnO:Al-Schichten

Die XRD Spektren und die REM-Aufnahmen zeigen, daß die Schichten bei Sauerstoffflußraten $f(O_2) \geq 12$ sccm eine starke Texturierung aufweisen, wobei die c-Achse des hexagonalen Wurzit-Gitters senkrecht zur Substratebene orientiert ist. Ein typisches REM-Bild ist in Abb. 5.1 dargestellt. Alle Schichten mit deutlicher Säulenstruktur zeigen den (0002)-Reflex in Röntgenbeugung bei 34.4°, gemäß der JCPDS-Tabelle für die Zinkit-Phase von ZnO.

Der mittlere Durchmesser der Säulenkörner d_G wurde aus einer statistischen Analyse der REM-Aufnahmen bestimmt. Dabei zeigt sich, daß d_G von der Sauerstoffflußrate $f(O_2)$ abhängt, (Abb. 5.2). Ein Maximum des mittleren Säulendurchmesser von 30 nm liegt hier bei $f(O_2) = 18$ sccm vor. Für diese und höhere Sauerstoffflußraten zeigt d_G eine monotone Abnahme auf etwa 15 nm mit zunehmender Sauerstoffflußrate.

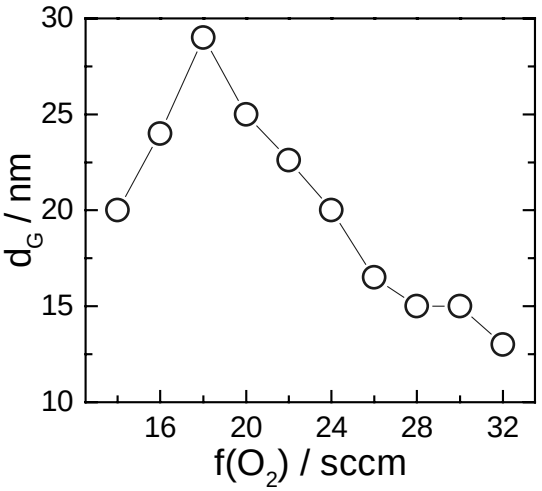


Abb. 5.2:
Mittlerer Säulenkorndurchmesser d_G in Abhängigkeit von der Sauerstoffflußrate $f(O_2)$. Der Fehler bei der Ermittlung von d_G beträgt für alle Proben etwa ± 2.5 nm.

Eine detaillierte Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie liefert mehr Erkenntnisse über die Nanostruktur der gesputterten ZnO:Al-Schichten: die Säulenkörner sind aus leicht gegeneinander verkippten Kristalliten zusammengesetzt. Diese Kristallite haben Abmessungen von ca. 10 – 15 nm [SIEB 98].

5.3.2 Schichtzusammensetzung

In Abbildung 5.3 ist ein typisches RBS-Spektrum einer ZnO:Al/SiO_2/Si-Probe dargestellt. Es wurde hierbei eine logarithmische Skalierung gewählt, so daß auch der kleinere Beitrag des Aluminiums zum Rückstreusignal deutlich erkennbar ist. Die breiten, hier nicht simulierten Anteile des Signals stammen von Sauerstoff und Silizium in der SiO_2-Schicht und im c-Si-Substrat. Der Sauerstoffgehalt hat einen konstanten Wert von 51 ± 0.5 $\%_{at.}$ für Sauerstoffflußraten $f(O_2) \geq 14$ sccm. Für niedrigere $f(O_2)$ wird ein ausgeprägter Zink-Überschuß beobachtet. Bei diesen Proben zeigt sich dementsprechend die metallische Zn-Phase auch in den Röntgenbeugungslinien. Im Folgenden werden nur noch Ergebnisse der Proben berichtet, die bei $f(O_2) \geq 14$ sccm abgeschieden wurden.

Der Al-Gehalt liegt im Bereich 1.6 bis 2.1 $\%_{at.}$ SIMS-Untersuchungen an einigen der Proben zeigen eine homogene Tiefenverteilung der Al-, Zn- und O-Komponenten. Schwache Signale von Ca^{40} und Ca^{44} beeinträchtigten den SIMS-Nachweis von eingebautem Argon aus der Sputteratmosphäre. Der Argon-Gehalt kann jedoch nicht größer als 0.2 $\%_{at.}$ sein.

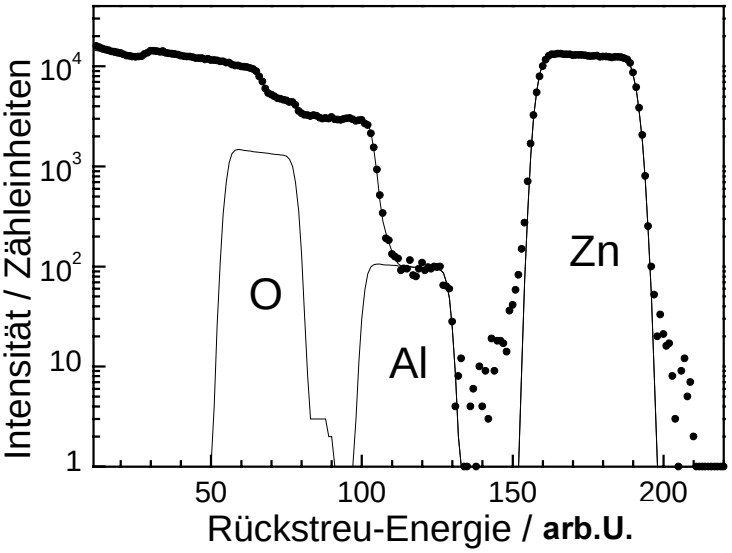


Abb. 5.3:
RBS-Spektrum einer ZnO:Al/SiO_2/c-Si-Probe. Symbole: Gesamtsignal (Überlagerung der Komponenten aus den Schichten und dem Substrat). Linien: Simulation der Schichtkomponenten. RBS-Analysen: B. Selle.

Die nahezu perfekte Simulation des Signals an der niederenergetischen Kante des Zn-Signals weist darauf hin, daß die Oberflächenrauhigkeit der Schichten unterhalb von 10 nm liegt.

Aus den RBS-Spektren wurde außerdem die Dicke der ZnO:Al-Schichten bestimmt, aus der Breite des Zn-Signals und der energetischen Lage des Silizium-Signals. Die so ermittelte Schichtdicke wird weiter unten mit der optischen Schichtdicke verglichen (Abb. 5.8).

5.3.3 Elektrische Eigenschaften

Vierspitzen- und Van der Pauw-Messungen bei Raumtemperatur zeigen ein Minimum des spezifischen Widerstands von $8 \cdot 10^{-4}$ Ωcm bei $f(O_2)$ = 16 sccm, vergleichbar mit den Angaben in anderen Referenzen [HARD 91, ELLM 94]. Dieses Minimum kommt durch die starke Abnahme der Elektronendichte n_{Hall} mit zunehmendem $f(O_2)$ und durch das Beweglichkeitsmaximum bei 18 sccm zustande (Abb. 5.4).

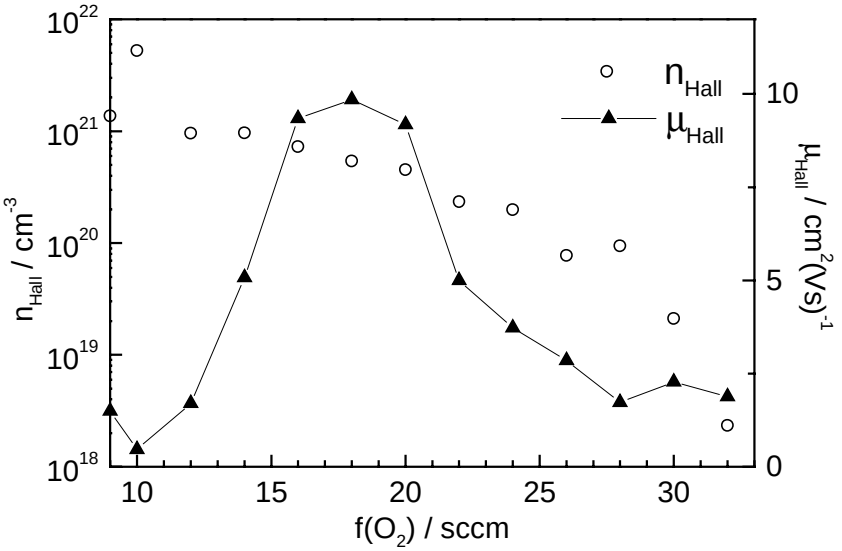


Abb. 5.4:
Elektronenkonzentration n_{Hall} und Beweglichkeit μ_{Hall} aus Hallmessungen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Sauerstoffflußrate $f(O_2)$. Hallmessungen: S. Brehme.

Da anhand der RBS-Spektren ein konstanter Al-Gehalt bei allen Proben festgestellt wurde, muß die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration als eine drastische Verminderung der Dotiereffizienz der eingebauten Al-Atome interpretiert werden. Die Dotiereffizienz hat bei $f(O_2)$ =12 sccm mit 0.85 einen recht hohen Wert, und sinkt mit zunehmender Sauerstoffflußrate monoton auf etwa 10^{-3} ab (Abb. 5.11).

Abbildung 5.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Daten. Bei allen Proben findet man, daß die Elektro-

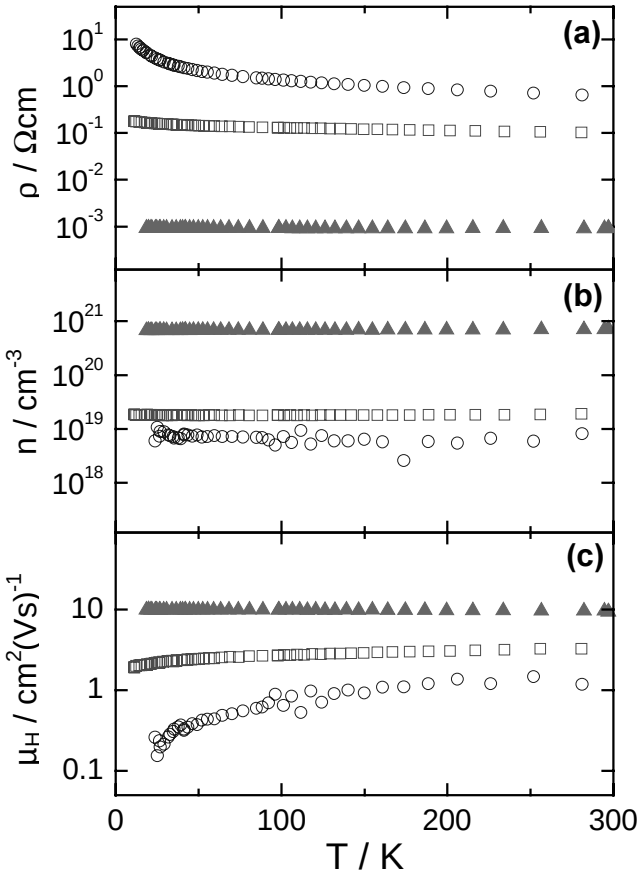


Abb. 5.5:
Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands ρ (a), der Elektronenkonzentration n (b) und der Hall-Beweglichkeit μ_H (c) von ZnO:Al-Schichten, hergestellt bei mittlerer (▲: 16 sccm) und bei hoher Sauerstoffflußrate (□: 30 sccm, ○: 32 sccm).
Halldaten: S. Brehme, Abb. aus [BREH 99].

nendichte unabhängig von der Temperatur ist: Ausfrier-Effekte konnten selbst bei T = 12 K nicht beobachtet werden. Die mittels Hallmessung bestimmten Beweglichkeiten μ_{Hall} sind ebenfalls temperaturunabhängig. Nur bei den Schichten, die bei $f(O_2)$ = 30 und 32 sccm abgeschieden wurden, macht sich eine schwache Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten bemerkbar. Diese verursacht mithin die leichte Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands bei den beiden Proben (vgl. Abb. 5.5a und c).

5.3.4 IR-Reflexion und Drude-Parameter

Das optische Reflexionsvermögen im Infraroten wurde gemessen, um die Drude-Parameter der ZnO:Al-Schichten zu ermitteln. Die freien Elektronen tragen nach dem Drude-Modell zum Realteil der gesamten dielektrischen Funktion $\varepsilon_1(\omega)$ einen Suszeptibilitätsterm $\chi_{Dr} = -\omega_p^2 / \omega^2 + \gamma^2$ bei, so daß gilt

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^{\,2}}{\omega^2 + \gamma^2} \qquad \text{Gl. 5.1}$$

mit ω_p: Plasmaresonanzfrequenz des freien Elektronengases; γ: Dämpfungsfrequenz, entsprechend einem Reibungsterm im Oszillatormodell der Plasmaschwingungen; ε_∞: Konstante für die „Hintergrund"-dielektrische Funktion: der Beitrag der Valenzelektronen wird im hier untersuchten Spektralbereich näherungsweise als dispersionsfrei[16] betrachtet.
Die Plasmaresonanzfrequenz ω_p der freien Elektronen ist mit der Elektronendichte n nach Gleichung (5.2) korreliert:

$$\omega_p = 2\pi \cdot c \cdot \nu_p = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m^*}}\,; \qquad \text{Gl. 5.2}$$

mit $2\pi \cdot c \cdot \nu_p$ ist die Umrechnung in die Plasmaresonanzwellenzahl ν_p gegeben; e: Elementarladung, ε_0: Permittivität des Vakuums; m*: effektive Masse der Elektronen im ZnO.

[16] der Beitrag des „dielektrischen Hintergrunds" der Valenzelektronen, oft mit ε_∞ oder ε_0 bezeichnet, hat im untersuchten Spektralbereich nur eine geringe Frequenzabhängigkeit, da Intrabandabsorption bei wesentlich höheren Frequenzen auftritt. Daher kann „ε_∞" als Konstante angenommen werden [JACK 82].

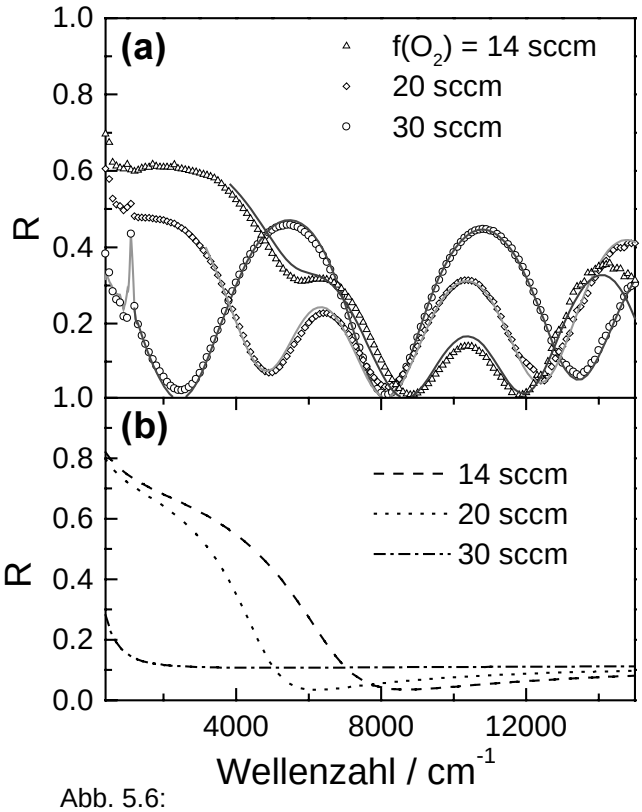


Abb. 5.6:
(a) IR-Reflexionsspektren von ZnO:Al/SiO_2/Si-Proben und Simulationen. (b) Theoretische IR-Spektren für Volumen-ZnO:Al mit denselben Drude-Parametern.
FTIR-Rohdaten: B. Selle.

Abb. 5.6 zeigt Spektren des Reflexionsvermögens von drei Proben, hergestellt bei niedriger, mittlerer und hoher Sauerstoffflußrate. Die 400 nm dicke SiO_2-Schicht zwischen Si und ZnO:Al beeinträchtigt die Gestalt der Reflexionsspektren insofern, daß zusätzliche Dünnschicht-Interferenzen generiert werden.

Die Plasmakante[17] ist durch die Dünnschicht-Interferenzen in den ZnO:Al- und SiO_2-Schichten nicht zu erkennen. Daher wurden Simulationen anhand eines speziellen Fitprogramms durchgeführt, das die optischen Effekte von Schichtstapeln mehrerer dünner Schichten auf einem Substrat und den Beitrag eines freien Elektronengases errechnet („SCOUT“, [THEI 95, GROS 91]). Die Fitkurven an die experimentellen Reflexionsspektren sind in Abb. 5.6.1 als durchgezogene Linien dargestellt. Abb. 5.6.2 zeigt zur Darstellung der Plasmakante das simulierte Reflexionsvermögen von Volumen-ZnO:Al, wobei die Drudeparameter ν_p und γ_ν aus der obigen Simulation (a) verwendet wurden.

- Zur Simulation wird das ZnO:Al/SiO_2/c-Si-Schichtsystem als Stapel aus zwei Schichten mit definierter Dicke d_1 und d_2 auf einem Substrat betrachtet (siehe Abb. 5.7). Die Dimension des Substrats erstreckt sich unendlich in den „unteren“ Halbraum, der Halbraum oberhalb von Schicht 1 ist als Vakuum definiert. Allen Schichten dieses Stapels werden die zugehörigen dielektrischen Funktionen zugewiesen:
- Für das Silizium-Substrat und das thermisch präparierte SiO_2 (Schicht 2) werden dielektrische Funktionen $\varepsilon_1(\nu)$ und $\varepsilon_2(\nu)$ aus optischen Standard-Tabellen [PALI 85] eingegeben.
- Die dielektrische Funktion der ZnO:Al-Schicht (Schicht 1) wird modelliert

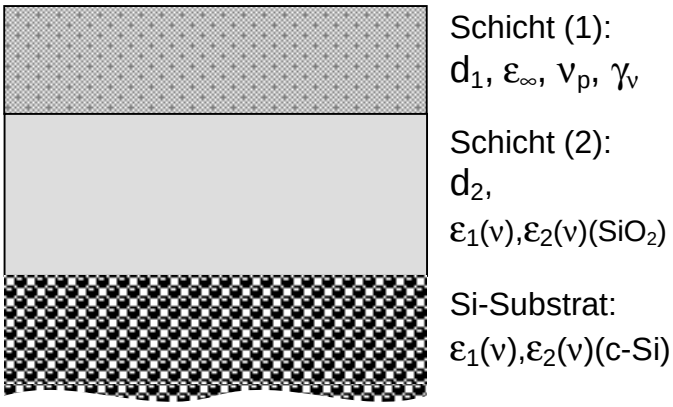


Abb. 5.7: Schichtstapel und Parameter der Schichten zur Simulation der IR-optischen Reflexionsspektren. Schicht(1): ZnO:Al mit freien Ladungsträgern,
Schicht(2): Thermische SiO_2-Schicht.

[17] Für Volumenkristalle mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit kann die Plasmaresonanzwellenzahl ν_p aus der Plasmakante ν_0 (steilste Stelle des Reflexionsanstiegs) bestimmt werden mit $\nu_p = \nu_0/\varepsilon_\infty^{1/2}$.

gemäß Gl. (5.1): ε_∞ beschreibt die dielektrische Funktion von ZnO ohne freie Ladungsträger und wird auf den konstanten Wert $\varepsilon_\infty = 4$ gesetzt, da der Brechungsindex n_{ZnO} ($= \varepsilon_{1,ZnO}^{1/2}$) im sichtbaren Spektralbereich einen Wert von 2.0 hat. Die Drude-Parameter ν_p und γ_ν zur Beschreibung des optischen Verhaltens der freien Ladungsträger sind freie Fit-Parameter.

- Ebenfalls freie Fit-Parameter sind die Dicke der ZnO:Al-Schicht und der SiO_2-Schicht. Für die letztere lieferte die Fitroutine Werte von 410 ± 10 nm, in Übereinstimmung mit der Dicke des SiO_2 aus ellipsometrischen Messungen am SiO_2/c-Si-Substrat.

Die für die ZnO:Al-Schichten resultierenden Schichtdicken d_{opt} sind in guter Übereinstimmung mit den aus RBS ermittelten Schichtdicken d_{RBS}. Dazu zeigt Abb. 5.8 die Auftragung der optischen Schichtdicke d_{opt} über d_{RBS}: Mit Ausnahme der Proben, die bei $f(O_2) = 16$ und 18 sccm abgeschieden wurden, liegt die Standardabweichung bei 2.3 %, woraus auf die Güte der optischen Simulationen geschlossen werden kann. Im Spektralbereich unterhalb von ca. 3000 cm^{-1} konnten die Reflexionsspektren einiger Proben aus bisher ungeklärten Gründen nicht angepaßt werden.

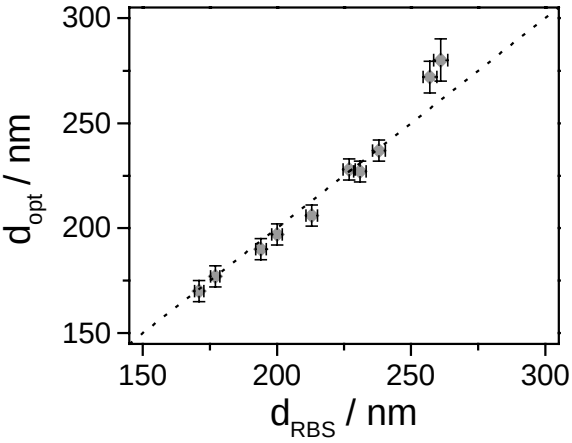


Abb. 5.8:
Vergleich der Dicke der ZnO:Al-Schichten, ermittelt aus RBS- und IR-optischen Untersuchungen.
Linie: $d_{opt} = d_{RBS}$.
RBS-Dicken: B. Selle.

5.3.5 Vergleich der elektrischen und IR-optischen Eigenschaften

Im Folgenden sollen die elektrischen und die IR-optischen Eigenschaften miteinander verglichen werden.

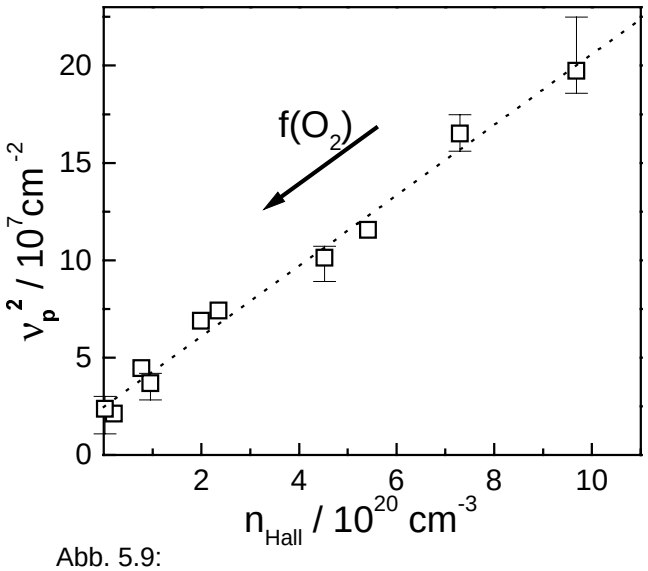


Abb. 5.9:
Quadrat der Plasmaresonanzwellenzahl ν_p über der Elektronenkonzentration n_{Hall}.

In Abb. 5.9 ist das Quadrat der Plasmaresonanzwellenzahl ν_p über der Ladungsträgerkonzentration n_{Hall} aufgetragen. Ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen ist offensichtlich vorhanden. Der y-Achsabschnitt ($\nu_p(n=0) \neq 0$) weist auf eine systematische Abweichung hin, die dadurch verursacht sein kann, daß optische Phononen bei der Simulation nicht berücksichtigt worden sind. Die Steigung der Fitgeraden beträgt $1.8 \cdot 10^{-13}$ cm. Hingegen liegt die theoretische Steigung bei $3.2 \cdot 10^{-13}$ cm, wenn in Gleichung (5.2) für die effektive Elektronenmasse im ZnO:Al der Literaturwert $m^* = 0.28 \cdot m_0$ [MOLL 82] eingesetzt wird. Die Steigung der Fitgeraden in Abb. 5.9 deutet somit für die ZnO:Al-Filme auf eine effektive Masse $m^* = 0.50 \pm 0.05 \cdot m_0$ hin.

Der Literaturwert stammt aus Untersuchungen an Volumenkristallen mit geringer Ladungsträgerkonzentration (ca. 10^{16} bis 10^{17} cm^{-3}). Die Diskrepanz in der effektiven Elektronenmasse kann durch die Entartung in den hochdotierten ZnO:Al-Filmen bedingt sein. Das Einsetzen der Entartung kann bereits bei $n = 5 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} erwartet werden, da die effektive Zustandsdichte des ZnO-Leitungsbandes $N_C \approx 5 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} beträgt [BASU 93]. Sernelius et al. [SERN 88] haben die Burstein-Moss-Verschiebung (Vergrößerung der optischen Bandlücke bei Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich der Entartung) an ZnO-Schichten untersucht. Dabei war eine deutliche Burstein-Moss-Verschiebung ab $n \approx 10^{20}$ cm^{-3} zu beobachten, d.h., die untere Kante des ZnO-Leitungsbandes (in E(k)-Darstellung: nahe des Γ-Punkts) ist bei dieser Elektronenkonzentration komplett besetzt. Hat das Leitungsband in diesem k-Bereich keine Parabelform, sondern einen flacheren Verlauf, so wird sich bei weiterer Auffüllung mit freien Elektronen eine erhöhte effektive Masse bemerkbar machen. Unter diesen Annahmen konnten auch Minami et al. [MINA 92] ihre an ZnO:Al-Schichten experimentell bestimmten Beweglichkeitswerte quantitativ erklären. Die strukturelle Unordnung in den gesputterten ZnO-Schichten (Ausbildung von Tailzuständen) könnte ein weiteres Argument für die erhöhte effektive Masse sein. Ein signifikanter Einfluß der Plasmon-Phonon-Wechselwirkung auf die ermittelten Plasmaresonanzwellenzahlen ν_{Pl} kann ausgeschlossen werden, da sie nach der sog. „non-crossing rule“ [KIM 78] eine relativ geringe Verschiebung von ν_{Pl} bewirkt. So ergibt sich beispielsweise für $\nu_{Pl} = 1000$ cm^{-1} eine Verschiebung um nur 100 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen, welche für höhere ν_{Pl} noch kleiner wird. Die zur Berechnung verwendeten LO- und TO-Phononen-Wellenzahlen $\nu_{LO} = 580$ cm^{-1} und $\nu_{TO} = 392$ cm^{-1} entstammen der ZnO-Datenbank von Mollwo et al. [MOLL 82].

Die Dämpfungsfrequenz γ bzw. Dämpfungswellenzahl γ_ν kann als Streufrequenz von Ladungsträgern gedeutet werden, als reziproke Stoßzeit. Die mittlere Stoßzeit $\langle\tau\rangle$ eines Ladungsträgers wiederum ist mit der Ladungsträgerbeweglichkeit gemäß $\mu = q \cdot \langle\tau\rangle / m^*$ korreliert [SZE 81]. Daher kann die Dämpfungswellenzahl γ_ν in eine optische Beweglichkeit umgerechnet werden:

$$\mu_{opt} = \frac{q}{m^* \cdot \gamma_\nu \cdot 2\pi \cdot c} \qquad \text{Gl. 5.3}$$

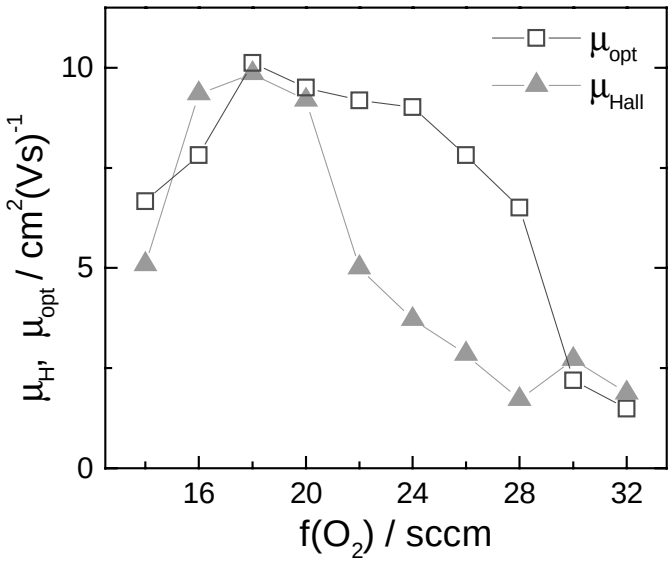


Abb. 5.10:
Hallbeweglichkeit μ_{Hall} (Daten: Abb. 5.4) und optische Beweglichkeit μ_{opt} in Abhängigkeit von der Sauerstoffflußrate $f(O_2)$.

Hierzu wurden die γ_ν aus den optischen Simulationen verwendet, und für m* der erhöhte Wert (siehe Abb. 5.9 und obige Diskussion) von $0.5 \cdot m_0$ eingesetzt.
Abb. 5.10 zeigt die optischen und die elektrischen Beweglichkeiten, μ_{opt} und μ_{Hall}, im Vergleich. Dabei fällt auf, daß die beiden Beweglichkeiten von der selben Größenordnung sind. Die recht niedrigen Werte der Hall-Beweglichkeit sind typisch für gesputterte dünne ZnO:Al-Schichten [ZAFA 95, MINA 85, MINA 92]. Der Vergleich der Beweglichkeiten zeigt auch, daß beide qualitativ eine ähnliche Abhängigkeit von der Sauerstoffflußrate haben, und das Maximum jeweils bei $f(O_2) = 18$ sccm liegt.

5.4 Diskussion

5.4.1 Einbau von Aluminium ins Zinkoxid bei reaktiver Sputterdeposition

In aluminiumdotierten ZnO-Schichten kann die hohe Elektronenkonzentration von typischerweise $n > 10^{20}$ cm^{-3} hauptsächlich dem Al-Dotanden zugeschrieben werden, der sich substitutionell auf Zink-Plätzen ins ZnO-Gitter einbaut. Zusätzlich können native Defekte, Sauerstoffleerstellen V_O und Zink-Zwischengitteratome Zn_i, als flache Störstellen mit donatorischem Charakter wirken [KALD 81, WEIß 97].

Der Vergleich der Al-Konzentration [Al] aus den RBS-Analysen mit der Ladungsträgerdichte n_{Hall} (Daten wie in Abb. 5.4) ergibt allerdings eine starke Abnahme der Dotiereffizienz (:= n / [Al]) mit zunehmender Sauerstoffflußrate (Abb. 5.11).

Diese Beobachtung, und die Ergebnisse anderer Autoren [HARD 91, MENG 94, ZAFA 95] liefern Hinweise darauf, daß der Einbau von Al-Atomen auf einem substitutionellen Gitterplatz in starkem Maße vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. Je sauerstoffreicher die Sputter-Atmosphäre ist, desto mehr Aluminiumatome werden offensichtlich neutralisiert, d.h., sie werden nicht dotierend in das ZnO-Gitter eingebaut [ELLM 94].

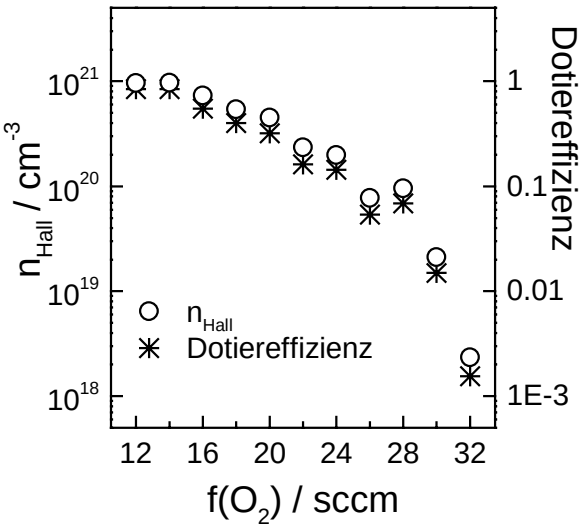


Abb. 5.11: Elektronenkonzentration n_{Hall} und Dotiereffizienz in Abhängigkeit von der Sauerstoffflußrate $f(O_2)$. Dotiereffizienz := n_{Hall} / $[Al]_{RBS}$. ($[Al]_{RBS}$: B. Selle.)

Strukturelle Belege zur Oxidation:

Eine Hauptkomponentenanalyse von Augerspektren zeigt, daß Bindungen in einer Al_2O_3-Konfiguration für einen beträchtlichen Teil des Aluminiums vorliegen [FENS 99]. Es wurden außerdem XPS-Untersuchungen des Al 2p-Niveaus in gesputterten ZnO:Al-Schichten durchgeführt. Das Zentrum der Linie liegt bei 74.7 ± 0.1 eV. Die energetische Lage und die relativ große Breite der Linie von ca. 2 eV stimmt mit der AlO_x-Linie von oxidiertem Aluminium bei Barrie überein [BARR 73], ein weiteres Indiz für die unterschiedlichen Oxidationsstufen des Aluminiums im gesputterten ZnO:Al.

Fazit:

Der oben erwähnte substitutionelle, mithin dotierend wirkende Einbau von Aluminium auf Zn-Plätzen bedeutet, daß Al mit seiner direkten Sauerstoffumgebung eine Stöchiometrie von 1:1 besitzt (entsprechend dem Wirtsgitter, [Zn]:[O] = 1:1). Die strukturellen Befunde (AES, XPS) belegen, daß die Aluminium-Atome allerdings in unterschiedlichen, höheren Oxidationsstufen im ZnO:Al vorliegen. Eine erhöhte Anzahl von direkten Sauerstoff-Nachbarn, also eine Stöchiometrie zugunsten des Sauerstoffs, wie z.B. beim Al_2O_3 mit [Al]:[O] = 1:1.5, führt zu einer verminderten dotierenden bzw. nicht-dotierenden Wirkung des Aluminiums im ZnO. Solche AlO_x-Komplexe ($x \neq 1$) können zum einen die Dotiereffizienz vermindern, zum anderen als neutrale Streuzentren wirken.

5.4.2 Transportlimitierende Streuprozesse

Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ kommt im Allgemeinen durch eine Summierung von mehreren Streuprozessen zustande. Dabei wird die gesamte Beweglichkeit μ_{ges} dominiert durch den Term mit der niedrigsten Beweglichkeit, es gilt z.B.:

$1/\mu_{ges} = 1/\mu_{Korngrenzen} + 1/\mu_{ion.Störst.} + 1/\mu_{neutr.Störst.} + 1/\mu_{Phonon}$, wenn Streuung an Korngrenzen, ionisierten und neutralen Störstellen und an Phononen eine Rolle spielen.

Für gesputterte TCO-Schichten mit Beweglichkeitswerten um 10 cm^2/Vs werden häufig zwei Prozesse als dominant diskutiert: Streuung an Korngrenzen [ZAFA 95] und an ionisierten Störstellen [MINA 92, ZHAN 96]. Die Streuung der Elektronen mit Phononen kann für $T \leq 300$ K mit $\mu_{Phonon} \geq 200$ cm^2/Vs [MOLL 82] vernachlässigt werden.

- **Streuung an Korngrenzen:**

Die Abnahme des Säulenkorndurchmessers d_G mit zunehmender Sauerstoffflußrate (Abb. 5.2) weist auf Korngrenzenstreuung hin. Jedoch können Korngrenzen bei $n > 10^{20}$ cm^{-3} leicht durchtunnelt werden; außerdem muß dieser Tunnelprozess wegen der hohen Ladungsträgerdichte temperaturunabhängig sein [ZHAN 96]. Aus der Temperaturabhängigkeit der Hall-Beweglichkeiten (Abb. 5.5) kann gefolgert werden, daß Korngrenzenstreuung keine große Rolle spielt. Typischerweise wird in polykristallinen TCO-Schichten keine thermische Aktivierung der Beweglichkeit (und der Leitfähigkeit) beobachtet.

→ Daher wird thermionische Emission über die Korngrenzen-Barrieren nur bei nichtentarteten polykristallinen ZnO-Schichten den Transport dominieren, für n unterhalb von ca. $5 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} [WEIß 97]. Dies könnte für die Probe, die bei $f(O_2) = 32$ sccm hergestellt wurde, zutreffen. Eine Auftragung von $\ln(\mu_H/T^{1/2})$ über 1/T [ORTO 80, SETO 75] im Temperaturbereich von 85 K bis 300 K ergibt eine effektive Barrierenhöhe von 15 mV. Die tatsächliche Barrierenhöhe ist wahrscheinlich höher; die Probe liegt mit ihrer Ladungsträgerkonzentration offensichtlich in einem Bereich des Übergangs zwischen Tunnelprozessen und thermionischer Emission. Durch die Überlagerung beider Prozesse wird der Elektronenstrom über die Korngrenzenbarrieren erhöht, woraus eine effektiv verminderte Barrierenhöhe resultiert.

- **Streuung an ionisierten Störstellen:**

Niedrige Beweglichkeiten, die nicht auf Korngrenzenstreuung zurückgeführt werden, werden in [MINA 92, ZHAN 96] analysiert. Die Autoren zeigen, daß in entarteten TCO-Schichten die Streuung an ionisierten Störstellen der dominante beweglichkeitslimitierende Prozeß ist, ein Streuprozeß, der nur geringe Temperaturabhängigkeit aufweist. Für diesen Streuprozeß sollte die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration einem $\mu \sim n^{-2/3}$ Gesetz folgen [ZAFA 95, MINA 85, MINA 92].

→ Ein solcher Trend wird jedoch bei der Probenserie mit variiertem $f(O_2)$ gerade nicht beobachtet: Die Beweglichkeit nimmt mit der Ladungsträgerkonzentration ab (siehe Abb. 5.4), jedenfalls für alle Proben mit $f(O_2) \geq 16$ sccm.

- **Mittlere freie Weglänge, Streuung an neutralen Störstellen:**

Die beiden genannten Streuprozesse tragen sicherlich zu den experimentell ermittelten Beweglichkeiten bei. Die beobachtete Temperatur(un)abhängigkeit **und** der Trend mit der Sauerstoffflußrate $f(O_2)$ weisen auf die Beteiligung eines weiteren Streuprozesses hin. Ein wichtiger Hinweis darauf liefert der Vergleich der elektrischen mit der optischen Beweglichkeit:

→ μ_{Hall} und μ_{opt} zeigen sehr ähnliche Beweglichkeitswerte(Abb. 5.10): beide Beweglichkei-

ten werden durch die selben Streuprozesse limitiert.

→ Die mittlere freien Weglänge eines Elektrons kann aus $v_{th} \cdot \langle\tau\rangle$ abgeschätzt werden. Mit $v_{th} \approx 10^7$ cm/s (thermische Geschwindigkeit der Elektronen) und $\langle\tau\rangle \approx 3 \cdot 10^{-15}$ s (Stoßzeit, s.56, mit $\mu \approx 10$ cm^2/Vs) ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von unter 1 nm: ein Elektron legt im Mittel nur einen Weg von etwa 1 nm zurück, bevor es gestreut wird. Dies gilt sowohl für die Hall-Beweglichkeit μ_{Hall}, die unter Gleichstrombedingungen gemessen wird, als auch für die optische Beweglichkeit μ_{opt}. Da die Abmessungen von Säulenkörnern ($d_G > 15$ nm) und kristallinen Bereichen ($d \geq 10$ nm, [SIEB 98]) wesentlich größer sind als 1 nm, kann gefolgert werden, daß der dominante Streuprozeß innerhalb von Körnern stattfindet.

Aus den Betrachtungen im vorhergehenden Abschnitt haben die ZnO:Al-Schichten mit zunehmender Sauerstoffflußrate einen zunehmenden Anteil von nicht-dotierungsaktiven Aluminiumatomen, die wahrscheinlich in diversen AlO_x-Konfigurationen vorliegen. AlO_x-Komplexe können im ZnO-Wirtsgitter für $x \neq 1$ als lokale Gitterdefekte, und somit als potentielle Streuzentren betrachtet werden. Ein Modell für Streuung an neutralen Störstellen [GILL 75] scheint geeignet, um deren Wirkung zu beschreiben.

→ Dieses Modell liefert Beweglichkeiten kleiner als 10 cm^2/Vs, wenn man eine Dichte der neutralen Störstellen von 10^{20} cm^{-3} annimmt. Die Dichte von AlO_x-Komplexen kann aus der Dotiereffizienz (Abb. 5.11) abgeschätzt werden. Bei der höchsten Dotiereffizienz von 85 % liegt der Rest von 15 % möglicherweise in AlO_x-Komplexen vor, das entspricht $1.8 \cdot 10^{20}$ cm^{-3}, da die Gesamtdichte der Al-Atome ca. $1.2 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} beträgt (RBS-Analyse). Das Modell für Streuung an neutralen Störstellen beschreibt fernerhin diesen Streuprozeß als temperaturunabhängig, in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

5.5 Zusammenfassung

Die hier beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, daß die elektrischen und optischen Eigenschaften von hochdotierten ZnO:Al-Schichten, hergestellt mittels reaktivem DC-Magnetron-Sputtern, durch Elektronenkonzentrationen im Bereich der Entartung dominiert sind. Die Ladungsträgerdichte hängt stark von der Sauerstoffflußrate bei der Deposition ab. Mit zunehmendem Sauerstofffluß wird die Dotiereffizienz der eingebauten Al-Atome vermindert, wobei vermutlich die Bildung von AlO_x-Komplexen dafür verantwortlich ist.

Der Vergleich der Ergebnisse aus elektrischen und optischen Untersuchungen ergibt einen $\omega \sim n^{1/2}$ Zusammenhang, in Übereinstimmung mit dem Drude-Modell. Dabei wird eine effektive Elektronenmasse im ZnO:Al gefunden, die höher ist als der Literatuurwert der effektiven Masse für ZnO-Volumenkristalle. Die Entartung aufgrund der hohen Elektronenkonzentration, und die möglicherweise damit einhergehende Auswirkung von nicht-parabolischer Form des Leitungsbandes, und auch strukturelle Unordnung mit ihren Konsequenzen auf die elektronischen Bänder, könnten die Ursache für die erhöhte effektive Masse der Elektronen in den gesputterten ZnO:Al-Schichten sein. Die optische AC-Beweglichkeit, abgeleitet aus der Dämpfungsfrequenz (Parameter im Drude-Modell) stimmt mit den Beweglichkeiten aus Hallmessungen überein. Dieses Ergebnis, zusammen mit der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und Hall-Beweglichkeit, führt zu der Schlußfolgerung, daß Korngrenzenstreuung kein dominanter Streuprozeß in den hier untersuchten ZnO:Al-Schichten darstellt, aufgrund der Tunnelprozesse bei hohen Dotierungen. Die niedrige Beweglichkeit ist daher hauptsächlich auf Streuung innerhalb

von Körnern zurückzuführen, wobei ionisierte Donatoren und neutrale AlO_x-Komplexe als Streuzentren wirken.

6 Ergebnisse der I-V und C-V Untersuchungen

In diesem Kapitel werden Meßdaten und Ergebnisse an ZnO/c-Si-Kontakten aus I-V- und C-V-Untersuchungen vorgestellt. Die Abschnitte 6.1 und 6.2 sind nach den Sputterverfahren zur Abscheidung der ZnO-Schichten gegliedert:

(6.1) reaktives DC-Sputtern von ZnO:Al aus metallischem Target

(6.2) nicht-reaktives Sputtern von ZnO:Ga aus keramischem Target

Die Ergebnisse werden in dieser Reihenfolge vorgestellt:

- Die Meßdaten (I-V-Kennlinien, C-V-Daten in Schottky-Mott-Darstellung) einer oder mehrerer typischer Proben. Im Fall von nahezu idealen I-V- bzw. C-V-Charakteristiken wird zum Teil auf die Darstellung verzichtet, um Wiederholungen zu vermeiden; wo Daten stärker von der Idealität abweichen, werden sie dargestellt, um die Charakteristika der Nicht-Idealität hervorzuheben.
- Die Ergebnisse nach den Standard-Auswertungsprozeduren (Kap. 2.1.3 und 2.2.5). Diese Fitergebnisse, z.B. $j_0(T)$, $n(T)$, $\Phi^{I\text{-}V}$, N_A bzw. N_D, $\Phi^{C\text{-}V}$, stellen im Grunde eine Parametrisierung der oft beträchtlich großen Datensätze dar. Sie ermöglichen in einer Auftragung über der Temperatur eine übersichtliche Darstellung und einen Vergleich mit den Vorhersagen von Transportmodellen.
  Im Abschnitt 6.2 sind in einigen Abbildungen die Ergebnisse mehrerer Dioden (mit den Diodenbezeichnungen A/B/C) jeweils einer Probe dargestellt, um die Homogenität der Kontakte bzw. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu dokumentieren.
- Erörtern der Ergebnisse, z.B. der Temperaturabhängigkeit und der Nicht-Idealität, unter Verwendung der entsprechenden Modelle.

6.1 ZnO:Al/c-Si (reaktive Sputterdeposition)

Im folgenden Abschnitt 6.1 werden Ergebnisse an ZnO:Al/c-Si-Dioden vorgestellt. Dabei handelt es sich zum überwiegenden Teil um Proben auf p-Typ Siliziumsubstraten, da Umbaumaßnahmen an der DC-Sputteranlage zu einer Beschränkung der Probenanzahl führten.

Es wurden folgende Versuche zur Beeinflussung der Proben- und Grenzflächeneigenschaften durchgeführt:

- Variation der Leistung des Sputterplasmas (Abschnitt 6.1.1),
- Nachträgliche Temperung von Proben bei 400°C unter Vakuum und in einem H-Plasma (hoher Anteil atomaren Wasserstoffs) (6.1.2),
- Variation der Depositionszeit, Dioden auf p- und n-Si-Substrat (6.1.3).

Die Abschnitte 6.1.1 und 6.1.2 beziehen sich auf naßchemisch prozessierte Dioden, Abschnitt 6.1.3 auf Dioden aus Kontaktmasken-Präparation (siehe dazu Kapitel 3.4).

Die verwendeten Si-Substrate stammen aus drei verschiedenen Chargen mit ähnlichen Eigenschaften (spezifischer Widerstand 4.3 - 4.8 Ωcm, Orientierung (111)). In Kapitel 3.1 sind diese Substrate unter den Bezeichnungen p90, p130 und n140 aufgeführt.

6.1.1 ZnO:Al/p-Si Dioden mit variierter Sputterleistung

I-V-Charakteristik

Es wurden ZnO:Al Schichten mit variierter Leistung des Sputterplasmas auf p-Si-Substrat abgeschieden. Die Probenserie enthält insgesamt acht Proben mit Sputterleistungen im Bereich von 50 bis 120 W. An drei Proben wurden I-V- und C-V-Untersuchungen durchgeführt:

U36 (50 W)
p32 (80 W)
U37 (100 W)

Stücke dieser Proben wurden separiert und Meßstrukturen (Dioden) mittels naßchemischer Prozessierung hergestellt. Die I-V-Kennlinienfelder der Proben sind qualitativ, hinsichtlich der Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Stromdichte, sehr ähnlich. Abb. 6.1.1 zeigt ein typisches Kennlinienfeld (Probe U37), gemessen bei Temperaturen von 70 bis 300 K. In Flußrichtung ($V_a > 0$ V) weisen die Kennlinien eine lineare log(j)-V Relation, in Sperrichtung ($V_a < 0$ V) eine klare Sättigung auf. Die Sättigung in Flußrichtung ist durch den Serienwiderstand der Diode bedingt (Leitfähigkeit des Substrats, äußere Kontakte der Diode). Die Linien in Abb. 6.1.1 sind Anpassungsgeraden zur Bestimmung des Sättigungsstromes $j_0(T)$ und des Idealitätsfaktors n(T) nach der Standardauswertung.

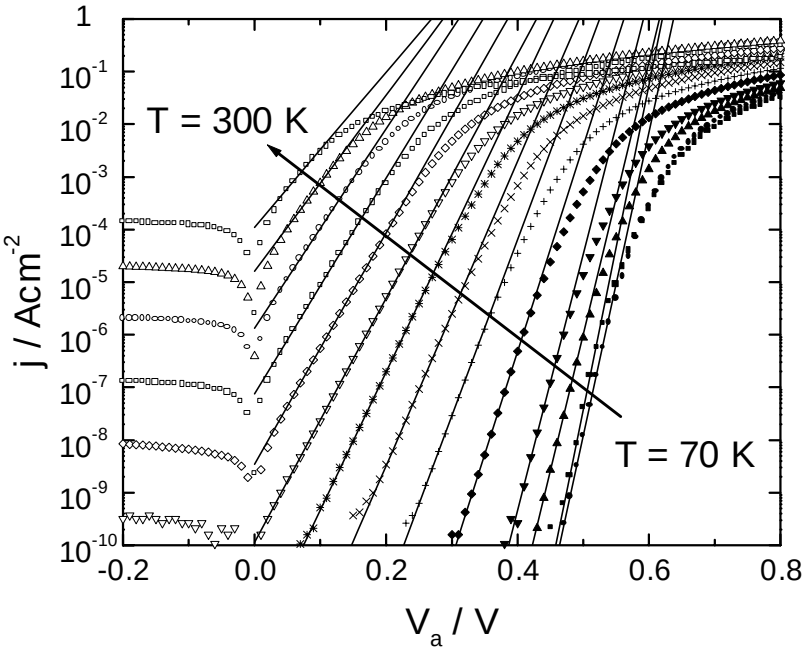


Abb. 6.1.1:
I-V-Kennlinienfeld einer ZnO:Al/p-Si-Diode. Die Temperaturschritte oberhalb von 100 K betragen jeweils 20 K, unterhalb je 10 K.
Symbole: Meßdaten; Geraden: Fits zur Standardauswertung.
Probe: U37, Sputterleistung P_{Sp} = 100 W, Substrat: p90, (111)-p-Si, 3.5 Ωcm.

C-V-Charakteristik

Die C-V-Messungen wurden im selben Kryostat-Meßsystem wie die I-V-Messungen durchgeführt, also ebenfalls bei Temperaturen im Bereich 70 – 300 K. Die C-V-Daten einer ZnO:Al/p-Si-Diode sind in Schottky-Mott-Auftragung in Abb. 6.1.2 dargestellt. Das abgebildete C-V-Datenfeld ist repräsentativ für alle ZnO/C-Si-Kontakte, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden (Ausnahme: Proben der Serie P6, siehe Abb. 6.1.10). Alle untersuchten Proben zeigen eine nahezu lineare $1/C^2$-(V_a)-Beziehung; die leichte Krümmung ist durch eine Proben-

halter- und Kantenkapazität[18] verursacht. Daher erfolgte die Anpassung der C-V-Daten nach den Gleichungen (2.34) und (2.35).

Für einige Temperaturen sind die Fitkurven als Linien in Abb. 6.1.2 eingefügt. Die C-V-Charakteristik wird mit diesem einfachen Modell gut beschrieben. Die aus den Fits mit Gl. (2.45) bestimmte Akzeptorendichte N_A des Si-Substrats,
$N_A = 2.9 \pm 0.1 \cdot 10^{15}\ cm^{-3}$,
ist in guter Übereinstimmung mit der Löcherdichte $p^{VdP} = 2.7 \cdot 10^{15}\ cm^{-3} \pm 0.15 \cdot 10^{15}\ cm^{-3}$ aus Van-der-Pauw-Leitfähigkeits-Messungen. Für Temperaturen $T > 100$ K sind die ermittelten N_A nahezu konstant (Abb. 6.1.3); unterhalb von ca. 100 K ist eine leichte Abnahme von N_A zu verzeichnen[19], die durch partielles „Ausfrieren" der flachen Bor-Störstelle verursacht wird [SZE 81]. Die aus $d(\ln(N_A^{C\text{-}V}))/d(1/T)$ ermittelte Ionisierungsenergie des Akzeptors beträgt ca. 10 mV.

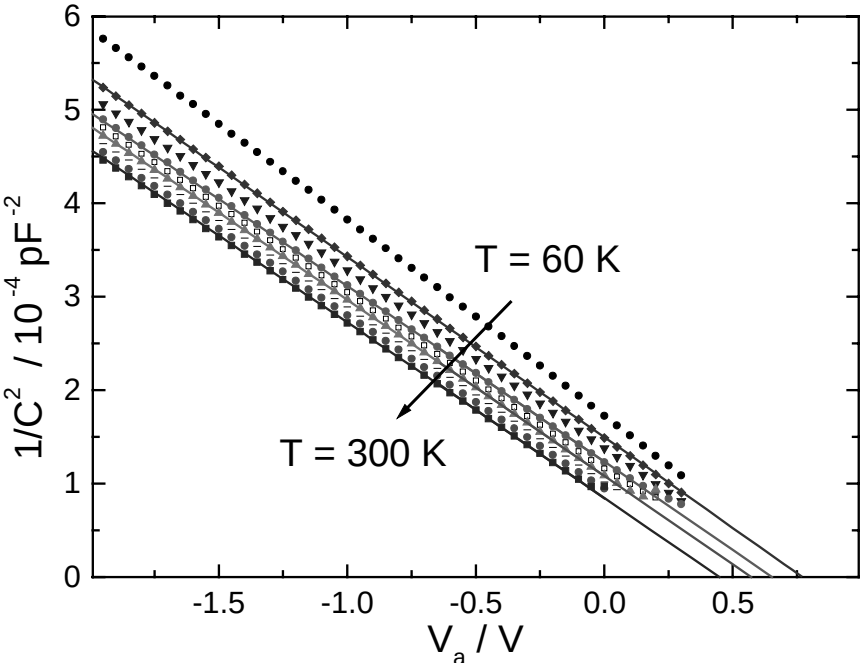


Abb. 6.1.2:
C-V-Daten einer ZnO:Al/p-Si Diode, $1/C^2$ vs. V_a. Linien: Fits nach Gl. (2.36) und (2.37), Fit-Beispiele für T = 300, 210, 150 und 90 K. Probe: p32, Temperaturschritte jeweils 30 K.

Die parallele Kapazität C_P ist unabhängig von der Temperatur (Abb. 6.1.3); der aus Gl. (2.35) ermittelte Wert von ca. 1 pF ist hauptsächlich der Kapazität des Probenhalters zuzuschreiben [BLOO 92]. Die C-V-Barrierenhöhe $\Phi^{C\text{-}V}$, welche mittels Gl. (2.46) aus den C-V-Daten bestimmt wird, ist in den Abbildungen 6.1.5 und 6.1.6 dargestellt. Die ermittelten Werte $\Phi^{C\text{-}V}$, $N_A^{C\text{-}V}$ und C_p sind in der Tabelle 6.1.2 aufgeführt.

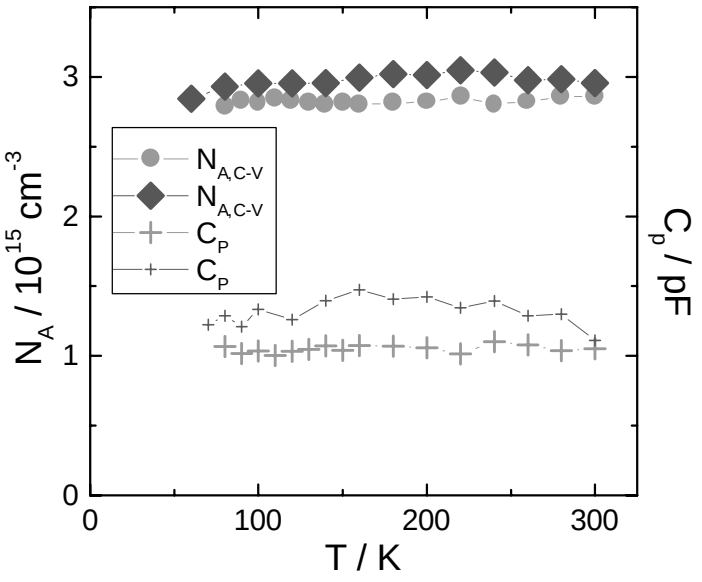


Abb. 6.1.3:
Akzeptorendichte $N_A^{C\text{-}V}$ und parallele Kapazität C_P, ZnO:Al/p-Si-Dioden U36 (●, +) und U37 (◆,+). Auswertung der C-V-Daten mit Gl. (2.36, 2.37), siehe Linien in Abb. 6.1.2, und Gl. (2.33).

[18] siehe Kapitel 2.2.2

[19] Störstellen-„Ausfrieren" setzt bei allen untersuchten Proben in diesem Temperaturbereich ein.

I-V- und C-V-Ergebnisse der ZnO:Al/p-Si-Kontakte

Aktivierungsenergie und Richardson-Konstante

Die Sättigungsstromdichten j_0 sind in Abb. 6.1.4 über der reziproken Temperatur aufgetragen, um die Aktivierungsenergie der stromtragenden Ladungsträger zu bestimmen. Für alle untersuchten Dioden zeigt sich im Richardson-Plot eine konstante Steigung im Temperaturbereich von 300 K bis 80 K, eine exponentielle Relation über einen großen Stromdichtebereich von etwa 40 Dekaden. Aus den Steigungen folgen Aktivierungsenergien von 615, 644 und 663 mV. Die Ausgleichsgeraden schneiden die y-Achse bei Werten um 100 A/K^2cm^2; im Modell der thermionischen Emission über eine Barriere (Barrierenhöhe ≡ Aktivierungsenergie) ist der Schnittpunkt als eine effektive Richardson-Konstante A^*_{eff} zu interpretieren (siehe Kapitel 2.1.1.1). Die ermittelten Werte der ZnO:Al/p-Si-Dioden sind von derselben Größenordnung wie die theoretische effektive Richardson-Konstante $A^*_{theor} = 32\ A/K^2cm^2$, die Sze und Chang für Metall/p-Silizium-Kontakte berechnet haben [SZE 81]. Es liegt daher nahe, den ZnO/c-Si Kontakt als einen Metall-Halbleiter-Kontakt zu betrachten, und die gefundenen Aktivierungsenergien mit Barrierenhöhen zu identifizieren, die von stromtragenden Ladungsträgern überwunden werden.

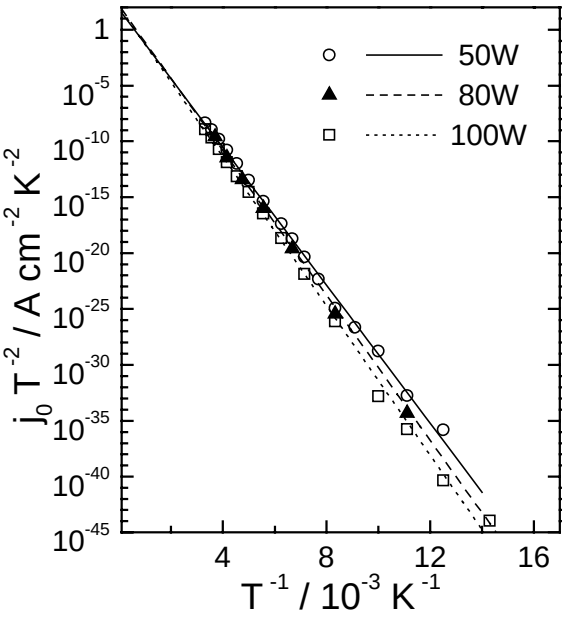


Abb. 6.1.4:
Richardson-Plot des Sättigungsstroms j_0 für ZnO:Al/p-Si-Dioden, Proben aus ZnO:Al-Deposition mit variierter Plasma-Sputterleistung P_{Sp}.

Temperaturabhängigkeit der Barrierenhöhe

Die Aktivierungsenergien (=Barrierenhöhen) können durch eine Temperaturabhängigkeit der Barrierenhöhe, die bei der Auswertung im Aktivierungsplot (Abb. 6.1.4) nicht berücksichtigt wird, leicht verfälscht sein, siehe Kapitel 2.1. Daher wurden die experimentellen Sättigungsströme j_0 auch nach Gl. (2.32) ausgewertet, mit $A^*:=A^*_{theor}=32\ A/K^2cm^2$. Dabei ergibt sich eine I-V-Barrierenhöhe $\Phi^{I\text{-}V}(T)$, deren Temperaturverhalten mit der Temperaturabhängigkeit der Si-Bandlücke übereinstimmt. Hierzu zeigt Abb. 6.1.5 zum Vergleich diese I-V-Barrierenhöhe $\Phi^{I\text{-}V}(T)$ (Beispiel: U37) und eine theoretische Barrierenhöhe $\Phi'(T)$ als Funktion der Temperatur.

$\Phi'(T)$ wurde hierzu nach den Gleichungen (2.2) und (A.4) berechnet, unter der Annahme, daß der Leitungsbandoffset ΔE_C konstant (temperatur*unabhängig*) ist. Zusätzlich ist in Abb. 6.1.5 die aus den C-V-Messungen ermittelte Barrierenhöhe $\Phi^{C\text{-}V}(T)$ abgebildet; diese zeigt zwischen 140 K und 300 K eine ähnliche Zunahme mit abnehmender Meßtemperatur. Das Temperaturverhalten der C-V-Barrierenhöhe $\Phi^{C\text{-}V}(T)$ wird unten und im folgenden Abschnitt detaillierter diskutiert.

Für alle ZnO/p-Si-Kontakte, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, wird eine Übereinstimmung in der Temperaturabhängigkeit der Barrierenhöhen, $d\Phi^{I\text{-}V}/dT \approx d\Phi^{C\text{-}V}/dT \approx dE_{g,Si}/dT$, festgestellt.

Eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit von Barrierenhöhen wurde - mittels innerer Photoemission – an Au/n-Si Kontakten [HOFF 98] beobachtet. Im System Au/n-Si findet man eine Fixierung des Ferminiveaus relativ zum Valenzband. (Ursache dieser Fixierung ist partielles Ferminiveau-Pinning an ein MIGS[20]-induziertes Neutralniveau nahe am Si-Valenzband.)

Der Befund beim ZnO:Al/p-Si Kontakt deutet auf eine *Fixierung des Ferminiveaus an die energetische Lage des Si-Leitungsbandes*: eine solche einseitige Fixierung hat zur Folge, daß die temperaturabhängige Aufweitung der Si-Bandlücke (von $E_{g,Si}(300\ K)=1.12$ eV auf $E_{g,Si}(0\ K)=1.17$ eV) auf die energetische Lage des Valenzbands wirkt. Die Ladungsträger (Löcher) im ZnO/p-Si Kontakt haben daher mit abnehmender Temperatur eine zunehmend höhere I-V-Barriere $\Phi_p^{I\text{-}V}$ zu überwinden. Entsprechendes gilt für die Temperaturabhängigkeit der Raumladungszone und die daraus resultierende Kapazität der Dioden. Wenn das Ferminiveau relativ zum Leitungsband fixiert ist, folgt unweigerlich, daß im *ZnO/n-Si-Kontakt* die Barrierenhöhe für alle Temperaturen konstant sein muß. Dies wird tatsächlich an allen ZnO:Ga/n-Si-Dioden in deren C-V-Charakteristik beobachtet: $d\Phi_n^{C\text{-}V}(T)/dT \approx 0$, siehe Ergebnisse in Kapitel 6.2.2 und 6.2.3.

Die C-V-Barrierenhöhe nimmt ebenfalls mit abnehmender Temperatur zu. Der Anstieg $d\Phi^{C\text{-}V}/dT$ wird in der Literatur mit einem linearen Temperaturkoeffizienten $\alpha_{T,C\text{-}V}$ [WERN 91] quantisiert. Für die ZnO:Al/p-Si-Kontakte erfolgt die Bestimmung von $\alpha_{T,C\text{-}V}$ daher anhand eines Geradenfits, und zwar im Temperaturbereich T = 160 K – 300 K. Die ZnO:Al/p-Si Dioden zeigen $\alpha_{T,C\text{-}V} \approx -2$ bis $-3\cdot10^{-4}$ V/K (Tabelle 6.1.2), was ungefähr dem Koeffizienten der Si-Bandlücke, $\alpha_{Eg,Si}([160;300\ K])= = 2.17\cdot10^{-4}$ V/K entspricht.

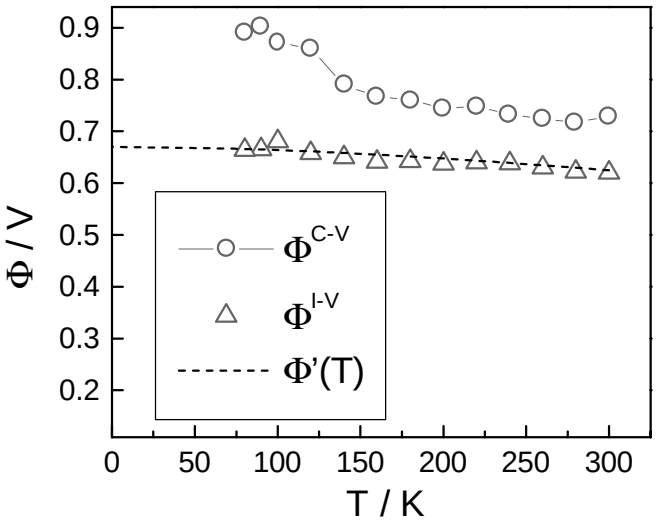


Abb. 6.1.5:
Barrierenhöhen $\Phi^{C\text{-}V}(T)$ und $\Phi^{I\text{-}V}(T)$ einer ZnO:Al/p-Si-Diode (Probe U37).
Symbole: Experimentelle Werte.
Linie: theoretische I-V-Barrierenhöhe mit der Temperaturabhängigkeit des Silizium-Bandgaps (siehe Text).

Effekte einer Grenzflächenschicht

Die Abbildungen 6.1.5 und 6.1.6 zeigen einen weiteren charakteristischen Befund der ZnO:Al/p-Si-Dioden: Die C-V-Barrierenhöhe ist um ca. 100 mV höher als die I-V-Barrierenhöhe. Der Bildkrafteffekt dürfte nur einen Unterschied von ca. 13 mV verursachen (nach Gl. 2.10).

Ein Offset zwischen I-V- und C-V-Barrierenhöhe kann durch die kapazitive Wirkung eines Grenzflächen-Oxids verursacht sein [FON 83]. Diese bewirkt einen Spannungsabfall über der

[20] MIGS: metal induced gap states, [HEIN 65]

Grenzflächenschicht, der spannungs- und temperaturabhängig ist. Derselbe „Mechanismus“ muß sich auch im I-V-Verhalten bemerkbar machen, siehe Kapitel 2.1.2.4. Aus den Gleichungen (2.17) und (2.19) resultiert i.A. ein Idealitätsfaktor $n > 1$ (durch die Spannungsabhängigkeit der Bandanpassung und somit der Barrierenhöhe). Die Simulation des Idealitätsfaktors und der C-V-Barrierenhöhe erfolgt zunächst anhand des einfachsten Modells in [FONA 83] („Fall 9“: Zustandsdichte an der Grenzfläche D_{St}:=0). Die komplexeren Fälle mit umladbaren Grenzflächenzuständen werden in Abschnitt 6.1.2 erörtert.

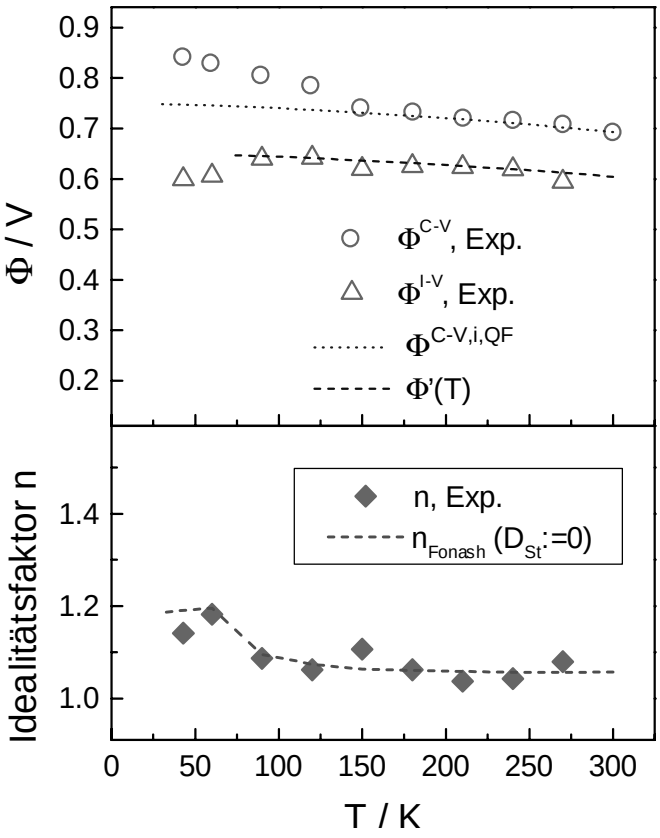


Abb. 6.1.6:
ZnO:Al/p-Si: Experimentelle und theoretische Barrierenhöhen $\Phi^{C\text{-}V}(T)$ und $\Phi^{I\text{-}V}(T)$ und Idealitätsfaktoren n(T), Fits nach Fonashs Modell mit dünner Grenzflächenschicht [FON 83] und mit Oxid-Festladung Q_F.
Φ‘(T): siehe Abb. 6.1.5. Probe p32.

Die Beschreibung des Idealitätsfaktors n(T) mit den Modellen der „Fall 9“-Grenzflächenschicht und des Bildkrafteffekts nach den Gleichungen (2.17) und (2.11) ergibt für die ZnO:Al/p-Si Kontakte eine Oxid-Dicke d_i von 2 - 4 nm. Eine solche Simulation des Idealitätsfaktors n(T) ist in Abb. 6.1.6, unten, dargestellt.

Die Grenzflächenschicht bewirkt außerdem den oben erwähnten Barrierenhöhen-Offset, nämlich eine scheinbar erhöhte C-V-Barrierenhöhe $\Phi^{C\text{-}V,i}$, die nach Gl. (2.42) aus der Dicke d_i berechnet werden kann. Die so berechnete scheinbare Erhöhung (die ungefähr dem Δ_0 in Abb. 2.14 entspricht) beträgt ca. 30 - 50 mV, und es fehlen noch ca. 50 mV zum experimentell bestimmten Barrierenhöhen-Offset. Diese übrigen 50 mV könnten durch Festladungen im Grenzflächenoxid verursacht sein. Mit Gl. (2.44) folgt eine Festladungsdichte $D_{QF} \approx 2 - 3 \cdot 10^{11}/cm^2$ aus $\Delta V_{QF} \approx 50$ mV, bei den oben erwähnten Werten für d_i. Im Vergleich zum thermischen Oxid auf (111)-Si mit $D_{QF} \approx 5 \cdot 10^{10}/cm^2$ [SZE 81] (bei sorgfältiger Oxid-Präparation, um z.B. für MOS-Devices niedrige D_{QF} zu erzielen) ist dieser Wert nicht unrealistisch. Abb. 6.1.6 zeigt die auf diese Weise simulierten $\Phi^{C\text{-}V,i,QF}(T)$ am Beispiel der Probe p32p. Tabelle 6.1.3 listet die Ergebnisse dieser "Fall 9"-Simulationen inklusive Festladungsdichte D_{QF} auf.

Feste Parameter der Simulationen sind hierbei die dielektrische Konstante des Oxids mit $\varepsilon_i = 2 \cdot \varepsilon_0$ [SUND 97], die Akzeptorkonzentration N_A, die I-V-Barrierenhöhe (experimentelle Barrierenhöhe nach Gl. 2.32) und die Temperaturabhängigkeit der Si-Bandlücke. Ferner wird bei den Rechnungen der Bildkrafteffekt mitberücksichtigt.

Bei allen nicht-getemperten ZnO:Al/p-Si Dioden ist bei ca. 140 K ein sprungartiger, steilerer Anstieg der experimentellen C-V-Barrierenhöhe mit abnehmender Temperatur zu beobachten. Dieser Effekt wird von der theoretischen Barrierenhöhen $\Phi^{C\text{-}V,i,QF}(T)$ nach dem Zwischen-

schicht-Modell nicht wiedergegeben, siehe Abb. 6.1.6. Möglicherweise tritt hier eine temperaturabhängige Änderung der Bandanpassung zwischen Silizium und Grenzflächenoxid auf, durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Silizium und SiO_x bei tiefen Temperaturen. Das Ausfrieren von Grenzflächenzuständen kann eine weitere Ursache für diesen Sprung sein.

Effekt der Sputterleistung

Die I-V- und C-V-Untersuchungen zeigen, daß die unbehandelten ZnO:Al/p-Si-Dioden sich in Transport- und Kapazitätscharakteristika sehr einheitlich verhalten. Die ermittelten Idealitätsfaktoren, Richardson-Konstanten, etc. sind zum Vergleich in den Tabellen 6.1.1, 6.1.2 und 6.1.3, am Ende des Abschnitts 6.1.2, aufgeführt.

Die Barrierenhöhen der Kontakte sind jedoch etwas unterschiedlich. Die acht Proben der Sputterleistungs-Probenserie wurden zusätzlich mittels SPV (Surface Photo Voltage) bei Raumtemperatur untersucht. Die SPV liefert die Flachbandspannung unter Beleuchtung, die als Bandverbiegung V_b in der Siliziumraumladungszone interpretiert werden kann. Aus V_b^{SPV} kann eine Barrierenhöhe $\Phi^{SPV} = V_b^{SPV} + \xi(300\ K)$ angesetzt werden. Die SPV ist somit eine weitere, unabhängige Methode zur Bestimmung der Barrierenhöhe. In Abb. 6.1.7 sind die Barrierenhöhen $\Phi^{C\text{-}V}(300\ K)$, $\Phi^{I\text{-}V}(300\ K)$ und Φ^{SPV} über der Sputterleistung dargestellt. Dabei zeigen alle drei Meßmethoden, daß die Barrierenhöhe mit der Sputterleistung zunimmt.

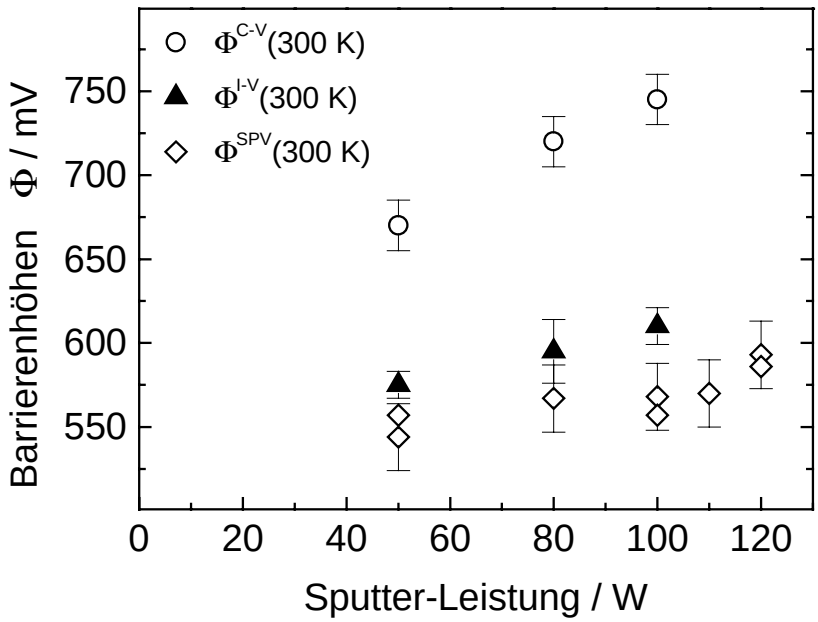


Abb. 6.1.7:
Barrierenhöhen (bei 300 K) von ZnO:Al/p-Si-Dioden aus C-V-, I-V- und SPV-Untersuchungen als Funktion der Sputterleistung.

Der quantitative Unterschied (SPV liefert kleinere, C-V liefert größere Barrierenhöhen als I-V) kann zum einen durch Rekombinations- oder Beleuchtungsverluste, zum anderen durch eine Grenzflächenschicht erklärt werden. Wesentlich ist, daß alle drei Methoden den gleichen Trend anzeigen.

Die Diskussion dieses Befunds erfolgt in Kapitel 7.2.2.

6.1.2 ZnO:Al/p-Si Dioden, Vakuum- und H-Plasma-Temperung

An den Proben U36 und U37 aus der Sputterleistungs-Probenserie wurden Temperversuche durchgeführt. Details zur Temperung finden sich in Kapitel 3.5. Im folgenden Abschnitt sollen Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den getemperten und den unbehandelten Proben untersucht werden.
Die behandelten Proben haben folgende Bezeichnungen:

X36 und X37	400°C-Temperung, 10 Min., in Vakuum,	an U36 und U37
NN36 und NN37	400°C-Temperung, 10 Min., in H-Plasma,	an U36 und U37

An diesen Proben wurden (nach naßchemischer Prozessierung von Dioden) I-V- und C-V-Untersuchungen im Temperaturbereich von 70 bzw. 80 bis 300 K durchgeführt.

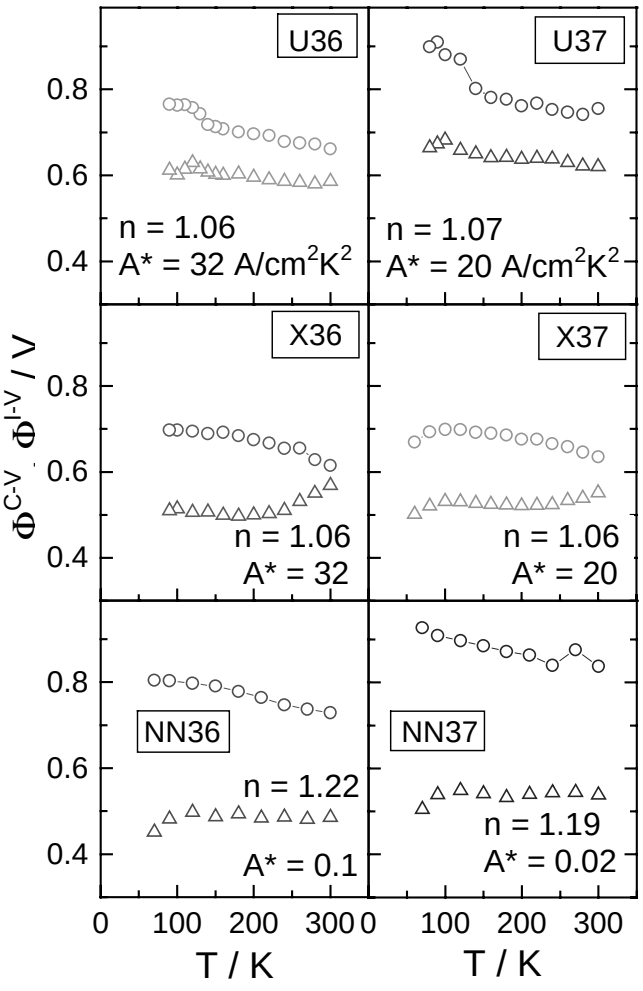


Abb. 6.1.8:
Barrierenhöhen $\Phi^{C\text{-}V}$ (O) und $\Phi^{I\text{-}V}$ (Δ) von ZnO:Al/p-Si-Dioden. Proben:
U36, U37: unbehandelt; **X36, X37**: nach Vakuum-Temperung von U36, U37; **NN36, NN37**: nach H-Temperung von U36, U37.

I-V-Charakteristik

Die I-V-Kennlinienfelder sind qualitativ mit denen der unbehandelten Proben vergleichbar: sie zeigen lineare log(j)-V Abhängigkeit mit Idealitätsfaktoren n = 1.06 und n ≈ 1.2 sowie Aktivierungsenergien um 520 mV im gesamten Temperaturbereich.

C-V-Charakteristik

Die C-V-Daten der getemperten Proben zeigen, wie die unbehandelten Proben, klassisches Verhalten gemäß der Depletion-Näherung: die ermittelte Akzeptorkonzentration $N_A^{C\text{-}V}$ ist mit ca. $2.95 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} in Übereinstimmung mit den unbehandelten Proben U36 und U37 und ebenso konstant im gesamten Temperaturbereich. Die parallele Kapazität C_p beträgt um 3 pF und ist somit höher als bei den unbehandelten Proben (1 pF). Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die Dioden-Dots der getemperten Proben nicht metallisiert und ihre Flächen um einen Faktor von ca. 4 größer sind (der Diodenkanteneffekt ist proportional zur Diodenfläche [BLOO 92]).

Abb. 6.1.8 zeigt zum Vergleich die I-V- und C-V-Barrierenhöhen der unbehandelten

und getemperten Proben. Angaben der Idealitätsfaktoren und der effektiven Richardson-Konstanten sind in die Diagramme mit eingefügt (ausgewertet unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Si-Bandlücke, siehe nachfolgende Diskussion und Tabelle 6.1.3).

Vergleich der Diodeneigenschaften – Einfluß der Temperbehandlungen auf die Grenzfläche des ZnO:Al/p-Si-Kontakts

Einfluß auf die Eigenschaften der ZnO-Schicht

Die ZnO-Filme zeigen leichte Farbänderungen, die durch Schichtabtragung im Plasma bewirkt werden. Die Temperungen bewirkten offensichtlich keine Sauerstoffreduktion des ZnO zu Zn, da mittels Röntgenbeugung (XRD) eine geringe Gitteraufweitung (Einbau von Wasserstoff ins ZnO-Gitter), jedoch keine metallischen Anteile nachgewiesen wurden. Daher kann ausgeschlossen werden, daß die Änderungen in den Diodeneigenschaften durch eine Änderung des ZnO hervorgerufen werden.

Die beobachteten Unterschiede zwischen unbehandelten und behandelten Kontakten in der I-V- und C-V-Charakteristik können daher dem Einfluß der Temperbehandlungen auf die Eigenschaften der Grenzfläche zugeschrieben werden.

Einfluß auf die Grenzfläche des gesputterten ZnO:Al/p-Si-Kontakts

Abb. 6.1.8 zeigt die Befunde zum „visuellen“ Vergleich. Dabei wird deutlich, daß die Temperbehandlungen sich in reproduzierbarer Weise äußern, d.h., die Dioden 36 und 37 haben in jedem der drei Zustände jeweils qualitativ gleiches I-V- und C-V-Verhalten. Die Ergebnisse aus den Standardauswertungen der I-V-Daten (Gleichungen (2.29) – (2.32)) und der C-V-Daten (Gl. (2.45), (2.46), (2.35)) sind in den Tabellen 6.1.1 und 6.1.2 aufgelistet.

In der Tabelle 6.1.3 sind die Ergebnisse der „Fall 9“-Simulationen aus dem Abschnitt 6.1.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1.1: I-V-Ergebnisse

Probe / P_{Sp}	**n**	**E_{akt}** [mV]	**A*** [A/cm^2K^2]	**A^*_{eff}** [A/cm^2K^2]
U36 / 50 W	1.06	615 ± 8	82 ± 41	32
p32 / 80 W	1.07	643 ± 19	144 ± 98	32
U37 /100 W	1.07	663 ± 11	105 ± 60	20
X 36 / Vak-T	1.06	507 ± 15	41 ± 9	32
X 37 / Vak-T	1.06	525 ± 8	17 ± 9	20
NN 36 / H-Pl	1.22	504 ± 4	0.5 ± 0.2	0.1
NN 37 /H-Pl	1.19	541 ± 5	0.12 ± 0.06	0.02

n: Idealitätsfaktor, Mittelwert bei 120 – 200 K
E_{akt}: Aktivierungsenergie aus dem Richardson-Plot des Sättigungsstroms
A*: Richardson-Konstante aus dem Richardson-Plot
A^*_{eff}: Richardson-Konstante unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Si-Bandlücke.

Tabelle 6.1.2: C-V-Ergebnisse

Probe / P_{Sp}	**$N_{A,C\text{-}V}$** [10^{15} cm^{-3}]	**$\Phi_p^{C\text{-}V,300K}$** [mV]	**$\alpha_{T,C\text{-}V}$** [10^{-4}V/K]	**C_P** [pF]	**Φ_p^{SPV}** [mV]
p36 / 50 W	2.85	670	-2.48	1.0	557 ± 20
p32 / 80 W	2.5	710	-2.38	0.9	567 ± 20
p37 /100 W	3.0	731	-3.15	1.3	568 ± 20
X 36 / Vak-T	2.95	610	-3.01	3.1	490 ± 20
X 37 / Vak-T	3.0	610	-2.28	2.5	-
NN 36 / H-Pl	2.9	700	-3.36	3.2	520 ± 20
NN 37 /H-Pl	2.95	800	-3.74	3.7	560 ± 20

$N_{A,C\text{-}V}$: Akzeptorenkonzentration; vgl. p^{VdP}(Substrat p90) = 2.7 ± 0.15 ·10^{15} cm^{-3} (Tab. 3.1)
$\Phi_p^{C\text{-}V}$: C-V-Barrierenhöhe bei 300 K (extrapoliert)
$\alpha_{T,C\text{-}V}$: Linearer Temperaturkoeffizient der C-V-Barrierenhöhe; $\alpha_{T,C\text{-}V}$ wurde wegen dem Barrierenhöhensprung (s. Abb. 6.1.5 u. 6.1.6) im Bereich [160 – 300 K] bestimmt. Vgl. Temperaturkoeffizient der Si-Bandlücke: $\alpha_{Eg,Si}$ = -2.17·10^{-4} V/K (160–300 K).
C_P: Parallele Kapazität
Φ_p^{SPV}: Barrierenhöhe aus Surface Photo Voltage-Messungen (300 K); der SPV-Barrierenhöhen-Wert für die Probe X37 fehlt, da die Fläche dieser Probe für die SPV-Messung nicht groß genug war.

Tabelle 6.1.3: Parameter und Ergebnisse von "Fall 9"-Simulationen

Probe / P_{Sp}	**$\Phi^{I\text{-}V}$** [mV]	**A^*_{eff}** [A/cm^2K^2]	**d_i** [nm]	**D_{QF}** [$10^{11}/cm^2$]
U36 / 50W	620	32	2.25 ± 0.5	2.7 ± 0.5
p32 / 80W	650	32	2.25 ± 0.5	3.5 ± 0.5
U37 /100W	660	20	4.0 ± 0.5	1.8 ± 0.3

P_{Sp}: Sputterleistung.
Parameter (aus experimentellen $j_0(T)$): $\Phi^{I\text{-}V}$: I-V-Barrierenhöhe bei T = 0 K
A^*_{eff}: effektive Richardson-Konstante.
Parameter zur Simulation von n und $\Phi^{C\text{-}V}$: d_i: Dicke der Grenzflächenschicht
D_{QF}: Flächendichte der Festladung.
(Die Charakteristiken der **getemperten** Kontakte wurden mit den "Fall 3"/"Fall 4"-Modellen simuliert, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt **qualitativ** diskutiert werden.)

Die in den Tabellen 6.1.1 und 6.1.2 aufgelisteten Ergebnisse - die wesentlichen Unterschiede zwischen unbehandelten, Vakuum-getemperten und H-Plasma-getemperten Proben - lassen sich folgendermaßen beschreiben:

I-V-Charakteristik:

⟨1⟩ Die unbehandelten Proben zeigen eine Zunahme der Aktivierungsenergie (Barrierenhöhe) mit zunehmender Sputterleistung (siehe auch Abschnitt 6.1.1).

⟨2⟩ Die unbehandelten Kontakte haben Aktivierungsenergien E_{akt} > 600 mV, die getemperten Proben haben deutlich niedrigere Aktivierungsenergien um 520 mV.

⟨3⟩ Die Kennlinien der unbehandelten Proben zeigen Idealitätsfaktoren um 1.06 bis 1.07. Die Vakuum-getemperten Kontakte haben sogar Idealitätsfaktoren um 1.05, trotz der niedrigeren Barrierenhöhe. Bei Anwesenheit einer gleichartigen Grenzflächenschicht müßte bei einer niedrigeren Barrierenhöhe ein etwas höherer Idealitätsfaktor resultieren („Fall 9"-Simulation, Gl. (2.17)).

⟨4⟩ Demgegenüber haben die H-getemperten Kontakte höhere Idealitätsfaktoren mit $n \approx 1.2$. Dies ist ein prägnanter Unterschied, da alle anderen anomaliefreien Dioden (Dioden ohne Inhomogenität der Barrierenhöhe), die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, Idealitätsfaktoren kleiner als 1.08 besitzen.

⟨5⟩ Die effektiven Richardson-Konstanten A^*_{eff} der unbehandelten und der Vakuum-getemperten Proben sind vergleichbar mit der theoretischen effektiven Richardson-Konstante für Metall/p-Si-Schottkykontakte, $A^*_{theor} = 32\ A/K^2cm^2$.

⟨6⟩ Demgegenüber ist die effektive Richardson-Konstante bei den H-Plasma-getemperten Proben mit ca. $0.1\ A/K^2cm^2$ um zwei bis drei Größenordnungen kleiner.

C-V-Charakteristik:

⟨7⟩ U36 und U37 haben den markanten Sprung in der C-V-Barrierenhöhe (abgeschwächt ist der Sprung auch in der I-V-Barrierenhöhe $\Phi^{I\text{-}V}(T)$ zu erkennen), die getemperten Proben zeigen demgegenüber einen glatten Verlauf.

⟨8⟩ der Barrierenhöhen-Offset, $\Phi^{C\text{-}V}$-$\Phi^{I\text{-}V}$, nimmt von ca. 100 mV auf ca. 150 mV (X-Proben) und auf über 200 mV (NN-Proben) zu.

⟨9⟩ Der Temperaturkoeffizient der C-V-Barrierenhöhe beträgt für alle Proben $\alpha_{T,C\text{-}V} > 2\cdot10^{-4}$ V/K.

Simulationen des Kontakts mit Grenzflächenschicht und Grenzflächendefekten

In Kapitel 6.1.1 wurden Simulationen nach dem "Fall 9"-Modell von Fonash [FONA 83] beschrieben deren Simulationsparameter in Tabelle 6.1.3 aufgelistet sind. Die Ergebnisse der getemperten Kontakte im gesamten Kontext der ZnO:Al/p-Si-Kontakte lassen sich jedoch durch das "Fall 9"-Modell nicht plausibel beschreiben. Die Simulation der Befunde ⟨3⟩ bis ⟨6⟩ mit dem „Fall 9-Modell“ würde einen unplausiblen Unterschied in der Schichtdicke d_i oder in der dielektrischen Konstante ε_i der Grenzflächenschicht zwischen den Vakuum-getemperten und den in H-Atmosphäre getemperten Proben implizieren.

Die Änderung der Transportcharakteristika und der Barrierenhöhen (siehe zu den Barrierenhöhen auch Kapitel 7.2) durch die Temperung der Kontakte weist auf eine Abnahme von Grenzflächendefekten hin. Dies kann durch Rechnungen anhand der Modelle von Cowley und Sze, Fonash und Blood und Orton [COWL 66, FONA 83, BLOO 92] qualitativ nachvollzogen werden. Dabei erweitern sich die Ansätze des "Fall 9"-Modells um zwei weitere Parameter, die Dichten der Grenzflächendefektzustände, $D_{St\alpha}$ und $D_{St\alpha}$. In Kapitel 2.2.3 und 2.1.2.4 ist beschrieben, wie im Modell diese Defektniveaus be- und entladen werden, und wie sich dies auf die I-V- und C-V-Charakteristiken auswirken.

Durch die erhöhte Parameteranzahl sind die Ergebnisse (die Werte der Fitparameter) jedoch nicht eindeutig; vor allem gibt es ein Wechselspiel zwischen den beiden Grenzflächenzustandsdichten $D_{St\alpha}$ und $D_{St\beta}$. Dies soll am Beispiel der Probe U37 beschrieben werden:

Feste Parameter zur Simulation sind die Akzeptorendichte $N_A{}^{C\text{-}V}$ (Tabelle 6.1.2) und die experimentellen Sättigungsströme $j_0(T)$, die mit der $A^*=20\ A/cm^2K^2$ zur I-V-Barrierenhöhe $\Phi^{I\text{-}V}(T)$ führen, und $\varepsilon_i = 2\cdot\varepsilon_0$. Die Wechselwirkung von α- und β-Zuständen äußert sich nun darin, daß der Idealitätsfaktor z.B. mit $D_{St\alpha} = 2\cdot10^{12}/cm^2eV$ und $D_{St\beta} = 3.5 \pm 0.5\cdot10^{13}/cm^2eV$, aber auch z.B. mit $D_{St\alpha} = 7\cdot10^{10}/cm^2eV$ und $D_{St\beta} = 3 \pm 1\cdot10^{12}/cm^2eV$ simuliert werden kann. Relativ eindeutig ist das Verhältnis $D_{St\beta}/D_{St\alpha}$, das mit $D_{St\beta}/D_{St\alpha} \approx 10$ bis 50 angegeben werden kann.

Daher werden im Folgenden keine tabellierten Resultate, sondern lediglich Trends der Rechnungen wiedergegeben.

Ergebnisse der "Fall 3"-Simulationen:

- Die Änderungen in den getemperten Proben (deutliche Erhöhung des Idealitätsfaktors bei den NN-Proben) lassen sich durch eine Grenzflächenschichtdicke d_i von ca. 5 - 7.5 nm und die Annahme von α- und β-Defekten in den nicht-getemperten Proben plausibel erklären.
- Der Vergleich der unbehandelten Dioden untereinander deutet auf eine Zunahme der Grenzflächenschichtdicke d_i und/oder der Zustandsdichte $D_{St\alpha}$ mit zunehmender Sputterleistung.
- Durch die Vakuum-Temperung werden α-Defekte reduziert.
- Durch die H-Temperung werden α-Defekte und zusätzlich β-Defekte reduziert.
- $D_{St\alpha}$ nimmt hierbei mindestens um einen Faktor 2 ab, $D_{St\beta}$ nimmt um ein bis drei Größenordnungen ab.

In Kapitel 7.2 werden die α- und β-Grenzflächendefekte erörtert und mit strukturellen Befunden am ZnO:Al/c-Si-Kontakt diskutiert.

Zusammenfassung von Kapitel 6.1.1 und 6.1.2

Die reaktiv gesputterten ZnO:Al/p-Si-Dioden zeigen gut auswertbare I-V-Kennlinien und C-V-Daten. Es wurde für die Beschreibung der Stromdichten das Modell der thermionischen Emission verwendet. Die unbehandelten ZnO:Al/p-Si-Kontakte weisen niedrige Idealitätsfaktoren um 1.06 und konstante Aktivierungsenergien von ca. 615 bis 660 meV im gesamten Meßtemperaturbereich (100 bis 300 K) auf. Setzt man zur Auswertung die effektive Richardson-Konstante auf $A^*=32\ A/cm^2K^2$, den theoretischen Wert der Richardson-Konstanten für Metall/p-Si-Schottkykontakte, so zeigt sich eine leichte Temperaturabhängigkeit der I-V-Barrierenhöhe, die der Temperaturabhängigkeit der Si-Bandlückenenergie zugeschrieben werden kann.

Nachträgliche Temperversuche an den ZnO:Al/p-Si-Kontakten bei 400°C in Vakuum und in H-Atmosphäre äußern sich in einer Verminderung der I-V-Barrierenhöhe auf ca. 530 ± 30 mV. Außerdem bewirkt die Temperung in der H-Atmosphäre auffällige Änderungen der Diodencharakteristik, nämlich eine Zunahme des Idealitätsfaktors und eine starke Abnahme der effektiven Richardson-Konstante.

Zur Auswertung der C-V-Daten wurde das Depletion-Modell (kastenförmige Raumladungszone) für den einseitigen Heterokontakt verwendet. Die Akzeptorendichte $N_A^{C\text{-}V}$ aus der C-V-Charakteristik stimmt gut mit der Ladungsträgerkonzentration p aus Leitfähigkeitsmessungen überein. Die C-V-Barrierenhöhen $\Phi^{C\text{-}V}$ zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die I-V-Barrierenhöhen; es kann daraus eine Fixierung des Ferminiveaus relativ zur Si-Leitungsbandkante gefolgert werden. Dieser Befund ist gegensätzlich zu Metall-Silizium-Schottkykontakten, die eine Fixierung *relativ zur Si-Valenzbandkante* (temperaturabhängige Elektronenbarriere Φ_n im Au/n-Si-Kontakt) zeigen.

Ein Offset zwischen diesen Barrierenhöhen – $\Phi^{C\text{-}V}$ ist um ca. 100 bis zu 300 mV höher als $\Phi^{I\text{-}V}$ – deutet auf die Anwesenheit einer dünnen quasi-isolierenden Schicht an der Grenzfläche. Simulationen der Idealitätsfaktoren und der C-V-Barrierenhöhen wurden nach diversen Modellen zum Spannungsabfall über einer Grenzflächenschicht durchgeführt. Als Ergebnisse von Si-

mulationen nach den Modellen von Fonash und Blood und Orton folgten eine Dicke der Grenzflächenschicht von ca. 5 bis 7 nm und eine Festladungsdichte von einigen $10^{11}/cm^2$. Änderungen im Idealitätsfaktor und in der C-V-Barrierenhöhe durch die Temperbehandlungen werden in den Simulationen durch eine Reduktion von umladbaren Grenzflächenzuständen beschrieben: Demnach nimmt als Folge beider Temperbehandlungen die Zustandsdichte $D_{St\alpha}$ von „α-Defekten“ ab, als Folge speziell der H-Temperung nimmt außerdem die Zustandsdichte $D_{St\beta}$ von „β-Defekten“ ab.

6.1.3 ZnO:Al/p-Si- und /n-Si-Kontakte, Maskendioden

Im folgenden Abschnitt geht es um Untersuchungen an ZnO:Al/c-Si-Kontakten aus Kontaktmasken-Präparation. Bei dieser Art von Präparation liegt eine Metallmaske (in der Literatur auch „Kontaktmaske“ genannt) während des Aufsputterns des ZnO:Al auf dem zu beschichtenden Si-Substrat. Damit wird eine einfache Strukturierung für Meßstrukturen (z. B. für I-V und C-V) bezweckt, um die aufwendigere chemische Prozessierung[21] zu vermeiden (Prozeduren zur Diodenstrukturierung: siehe Kap. 4). Daher ist diese Methode für viele Experimente die „herkömmliche“ Art. Für die vergleichenden Betrachtungen werden im Folgenden die Bezeichnungen „**Masken-Dioden**“ für letztere und „**CP-Dioden**“ für die chemisch prozessierten gewählt.

Zur Herstellung der Probenserien P6 und N7 wurde die Abscheidungsdauer t_{Sp} variiert, so daß die Dicke der ZnO:Al-Schichten nominell 20 – 50 nm beträgt. Die Sputterleistung betrug 160 ± 5 W. Die verwendeten Si-Substrate (Chargen p130 und n140) haben spezifische Widerstände $\rho_{p\text{-}Si}$ = 4.8 Ωcm und $\rho_{n\text{-}Si}$ = 4.6 Ωcm und (111)-Orientierung.

Mittels I-V-Messungen wurden die ZnO:Al/p-Si-Proben P62 (t_{Sp} = 20 s), P63 (30 s), P64 (40 s) und P65 (50 s), sowie die ZnO:Al/n-Si-Proben N73 (t_{Sp} = 20 s), N75 (40 s) und N76 (50 s) bei Temperaturen von 100 K bis 300 K untersucht. I-V- und C-V-Messungen im selben Temperaturbereich wurden an den Proben P63 und N75 durchgeführt.

I-V-Charakteristik

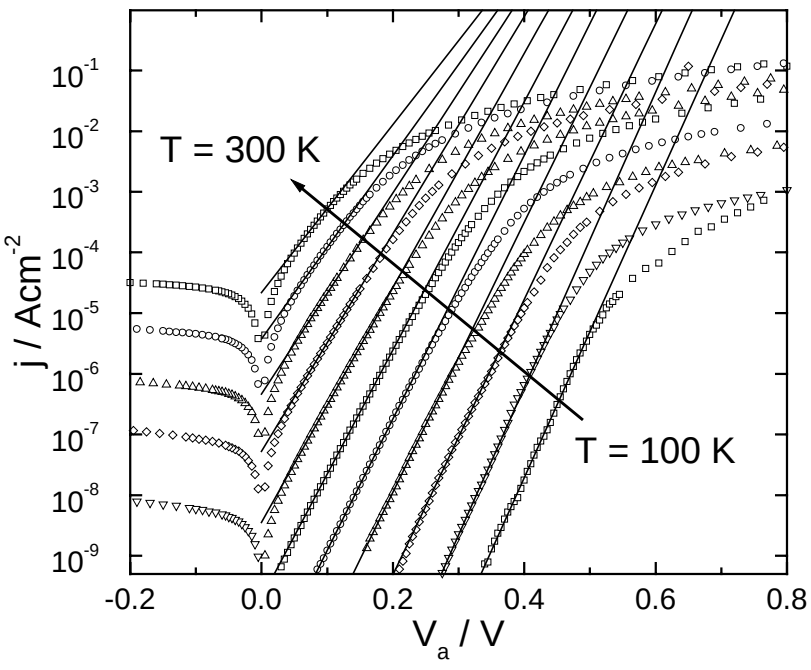


Abb. 6.1.9:
Kennlinienfeld einer ZnO:Al/p-Si-Maskendiode mit Anpassungsgeraden (Probe p62).
Temperatur: 100 bis 300 K, in 20 K-Schritten.

Jeweils eine Diode der ZnO:Al/c-Si-Maskenproben (jede Probe hat neun Maskendioden) wurde mittels I-V-Messungen im Temperaturbereich 100 – 300 K untersucht. Die I-V-Kennlinienfelder der Maskendioden zeigen in der Regel eine annähernd lineare log(j)-V-Abhängigkeit. Bei allen Maskendioden (ein typisches Beispiel ist in Abb. 6.1.9 dargestellt) zeigt sich ein prägnanter Unterschied zu den ZnO:Al/p-Si-CP-Dioden: Unterhalb von ca. 200 K haben die Kennlinien ungefähr konstante Steigungen, d.h., der Idealitätsfaktor nimmt mit abnehmender Temperatur stark zu. In Sperrichtung zeigen

[21] Alle anderen Dioden, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind, wurden aus ca. 1x1 cm^2-Schichtkontakten nachträglich mittels chemischer Prozessierung strukturiert (siehe Kap. 3.4).

die Kennlinien annähernd Sättigung.

Die Sättigung in Vorwärtsrichtung erfolgt bei geringeren Stromdichten als bei den CP-Dioden: Der Serienwiderstand ist bei diesen Proben offensichtlich höher. Dies ist auf die geringere Leitfähigkeit von dünnen (< 50 nm) ZnO-Schichten zurückzuführen und darauf, daß die Dioden aus der Kontaktmasken-Präparation nicht metallisiert worden sind.

C-V-Charakteristik

An mehreren Dioden der Proben N75 und P63 wurden auch C-V-Untersuchungen durchgeführt. Während die C-V-Daten der Maskendioden auf n-Si gut auswertbar sind, im Schottky-Mott-Plot eine geringe Krümmung mit $C_P \approx 1$ pF aufweisen, und die ermittelten Donatorkonzentrationen $N_D^{C\text{-}V} \approx 9.5 \pm 1 \cdot 10^{14}$ cm^{-3} entsprechend dem n-Si-Substrat „n140“ in etwa mit der Elektronenkonzentration $n^{VdP} = 1 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} übereinstimmen, tritt bei den Maskendioden auf p-Si ein deutlich abweichendes Verhalten auf: Abb. 6.1.10 zeigt den Schottky-Mott-Plot der C-V-Daten der Probe P63. Die Krümmung in der $1/C^2$-V_a-Darstellung ist bei den ZnO:Al/p-Si-Maskendioden erheblich stärker als bei sämtlichen untersuchten CP-Dioden. Die Standardauswertung nach den Gleichungen Gl. (2.34), (2.35) (Depletion-Näherung inklusive paralleler Kapazität C_P), ergibt $C_P \approx 23$ pF für die Probe P63. Dieser Wert ist deutlich höher als die parallele Kapazität $C_P = 1$ pF bis 3 pF der CP-Dioden (siehe 6.1.1 und 6.1.2). Der hohe Wert kann nicht durch eine Probenhalter- oder Diodenkantenkapazität verursacht sein, da der Standardprobenhalter verwendet wurde, und die Flächen der Maskendioden nur unerheblich größer (Faktor 1 bis 2) als die der CP-Dioden sind.

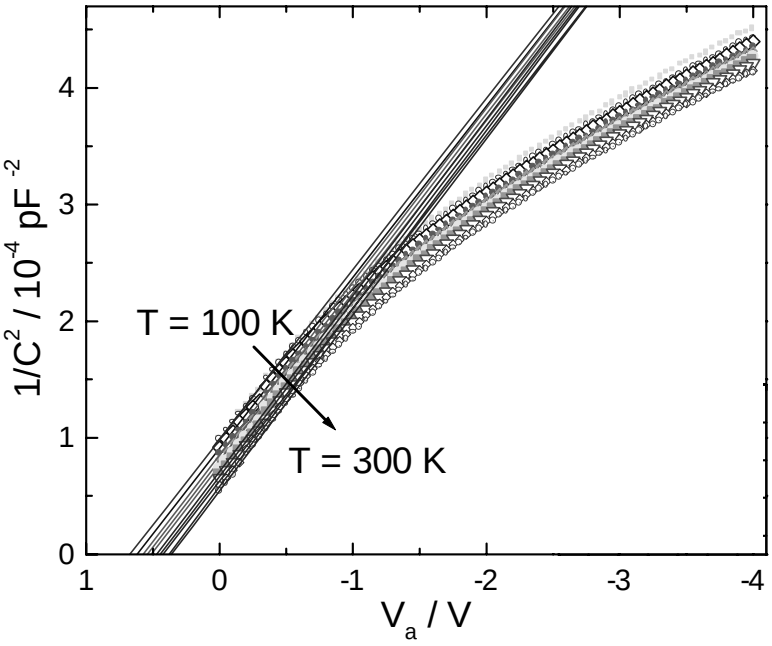


Abb. 6.1.10:
Schottky-Mott-Plot der C-V-Daten einer ZnO:Al/p-Si-Maskendiode (Symbole) und Fitgeraden.

Überdies weicht die so ermittelte Akzeptorenkonzentration mit $N_A \approx 9 \cdot 10^{14}$ stark von der Löcherdichte $p^{VdP} = 2.4 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} ab. Eine CP-Diode auf einem Si-Wafer aus derselben Charge (p130) zeigt demgegenüber in C-V die korrekte Akzeptorendichte $N_A^{C\text{-}V}$ (Probe p133, siehe Abschnitt 6.2.1, Abb. 6.2.2, Tab. 6.2.2). Eine andere Ursache für eine solche Krümmung kann theoretisch durch eine hohe Dichte von α-Grenzflächenzuständen (nach [FONA 83], „Fall 1“) gegeben sein; dies kann jedoch ebenfalls ausgeschlossen werden, denn die I-V-Kennlinien müßten dann unter Sperrspannung eine ausgeprägtere Nicht-Sättigung und - bereits bei hohen Temperaturen - höhere Idealitätsfaktoren zeigen.

Die Auswertung der $1/C^2$-V mit einfachem Geradenfit (Abb. 6.1.10) im Spannungsbereich V_a = -0.4 bis –0.8 V liefert bei allen Meßtemperaturen ungefähr korrekte Akzeptordichten. In einer Arbeit von Fenske et al. wurde die C-V-Krümmung von ZnO:Al/p-Si-Maskendioden (die mit den Proben P62 bis P65 nahezu identisch sein dürften, da in der selben Anlage und mit ähnlichen Abscheidungsparametern hergestellt) ignoriert, und die Extrapolation der Kurven zur Bestimmung der Interceptspannung V_0 bei hohen V_a durchgeführt, so daß eine Interceptspannung von über 6 V resultierte. Diese wurde einer hohen Dichte von Grenzflächenzuständen zugeschrieben [FENS 96].

Aktivierungsenergie, Richardson-Konstante und Temperaturabhängigkeit des Idealitätsfaktors und der Barrierenhöhe

Die Standardauswertung wurde an den I-V-Daten aller untersuchten Maskendioden durchgeführt, mit Geradenfits wie in Abb. 6.1.9 dargestellt, und anhand der Gleichungen (2.29) bis (2.32), ebenso wie in Kapitel 6.1.1 und 6.1.2. Die Sättigungsstromdichte $j_0(T)$ als auch der Idealitätsfaktor n(T) zeigen ein Temperaturverhalten, das sich nicht mit dem Modell der thermionischen Emission beschreiben läßt. Diese Tendenz ist bei den Maskendioden auf p-Typ Si allerdings deutlich ausgeprägter als bei den Maskendioden auf n-Si.

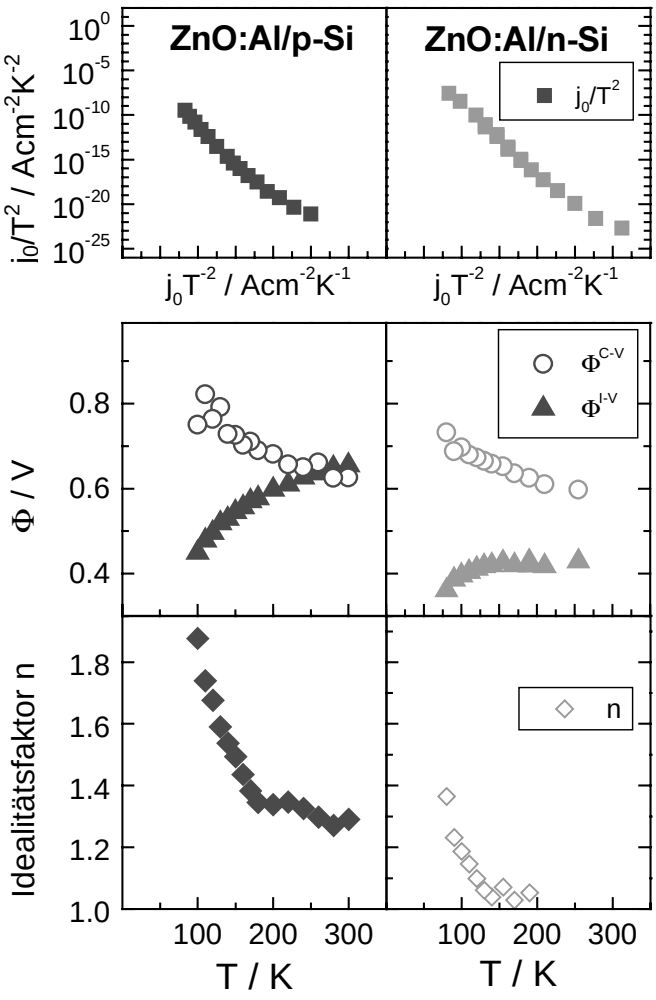


Abb. 6.1.11:
Richardson-Plot der Sättigungsstromdichte j_0, Barrierenhöhe Φ(T) und Idealitätsfaktor n(T) von ZnO:Al/p-Si- und /n-Si-Maskendioden.
Proben aus den Serien P6 und P7.

Abb. 6.1.11 zeigt zum Vergleich die Richardson-Plots, die C-V-Barrierenhöhen $\Phi^{C-V}(T)$ und die I-V-Barrierenhöhen $\Phi^{I-V}(T)$, sowie die Idealitätsfaktoren n(T) von Maskendioden auf p-Si und n-Si.

- Im Aktivierungsplot der Sättigungsstromdichte ist vor allem für die Maskendioden auf p-Si kein linearer Zusammenhang mit der reziproken Temperatur festzustellen. Ein Fit der Sättigungsströme im Temperaturbereich T = 220 K bis 300 K ergibt eine Aktivierungsenergie von 476 ± 18 meV und eine effektive Richardson-Konstante $A^*_{eff} \approx 0.1$ A/cm^{2}K^2. Die niedrigen Werte von E_{akt} und von A^*_{eff} deuten darauf hin, daß der Aktivierungsplot verfälscht ist: Für diese Dioden, gesputtert bei einer Leistung von 150 W, wird eine höhere Aktivierungsenergie (vgl. Abb. 6.1.7) und auch eine höhere Richardson-Konstante (vgl. z.B.

Abb. 6.1.4) erwartet, angesichts der Ergebnisse der unbehandelten ZnO:Al/p-Si-Dioden in Abschnitt 6.1.1.

- Die C-V-Barrierenhöhe $\Phi^{C\text{-}V}(T)$ wurde mit Geradenfits (siehe Abb. 6.1.10) bestimmt. Sie zeigt, wie die CP-Dioden, eine Zunahme mit abnehmender Temperatur, weist jedoch einen deutlich höheren Temperaturkoeffizienten von $\alpha \approx -6 \cdot 10^{-4}$ V/K auf. Die I-V-Barrierenhöhe $\Phi^{I\text{-}V}(T)$ resultiert aus Gl. (2.32), unter der Annahme A* = 32 A/cm^{2}K^2. Die markante Temperaturabhängigkeit der I-V-Barrierenhöhe ist dem Trend der $\Phi^{C\text{-}V}(T)$ entgegengesetzt: $\Phi^{I\text{-}V}$ verringert sich mit abnehmender Temperatur. Für die Proben der Serie P6 betragen die I-V-Barrierenhöhen bei 300 K 620 bis 680 mV und bei 100 K um 450 mV.
- Die Idealitätsfaktoren nehmen von 1.1 ± 0.1 (300 K) auf 1.9 ± 0.3 (100 K) zu.

- Da bei den Maskendioden auf n-Si die Nicht-Idealität weniger ausgeprägt ist, entspricht die I-V-Charakteristik eher dem Modell der thermionischen Emission, und die Sättigungsstromdichte wird „unter Vorbehalt“ im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 K ausgewertet. Für N75 liefert der Richardson-Plot eine Aktivierungsenergie E_{akt} = 429 ± 10 meV und die Richardson-Konstante A* liegt zwischen 0.2 und 4 A/cm^{2}K^2. Die anderen Maskendioden auf n-Si aus dieser Probenserie zeigen E_{akt} um 420 eV und 470 eV. Die Idealitätsfaktoren liegen bei 1.05 und nehmen typischerweise auf ca. 1.3 bis 1.4 für 100 K zu. Die Werte der Aktivierungsenergien sind allerdings mit ziemlich großer Ungenauigkeit behaftet, da bei einer niedrigen Barrierenhöhe der Serienwiderstand die Auswertung der Kennlinien stärker beeinträchtigt. Die C-V-Barrierenhöhe $\Phi^{C\text{-}V}(T)$ liegt deutlich über der I-V-Barrierenhöhe und hat ebenfalls einen hohen Temperaturkoeffizienten $\alpha_{T,C\text{-}V} \approx -6 \cdot 10^{-4}$ V/K.

Die in Abb. 6.1.11 dargestellten I-V-Ergebnisse sind für alle untersuchten Dioden der Maskendioden-Probenserien charakteristisch. Hierzu zeigt Abb. 6.1.12 die qualitative Übereinstimmung in der Temperaturabhängigkeit der I-V-Barrierenhöhe und des Idealitätsfaktors für die Proben der Serie P6.

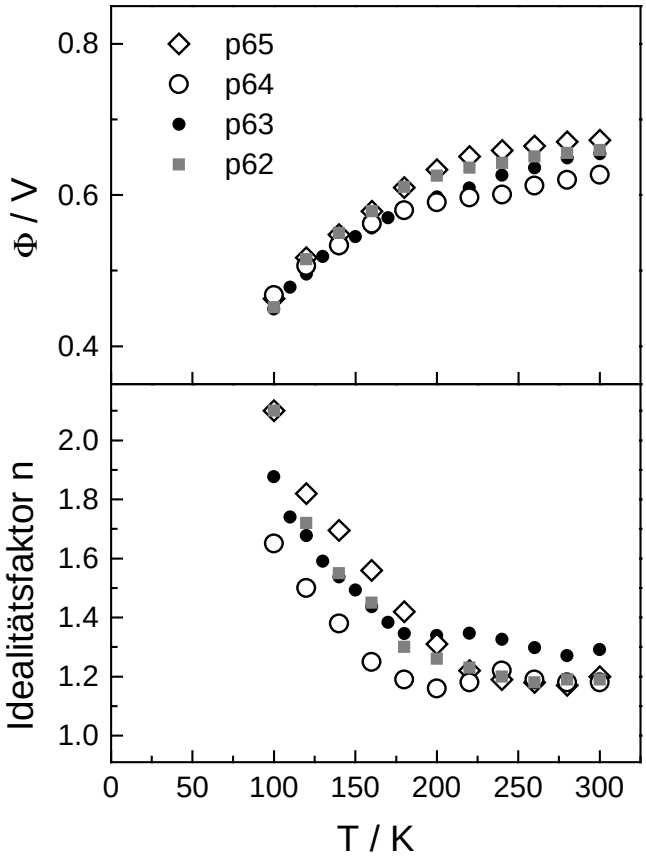


Abb. 6.1.12:
Temperaturabhängigkeit der I-V-Barrierenhöhe und des Idealitätsfaktors von ZnO:Al/p-Si-Maskendioden (alle Proben der Serie P6).

Erörterung der Nicht-Idealität mit verschiedenen Mechanismen

Die I-V- und C-V-Daten weichen bei den ZnO:Al/p-Si-Maskendioden, im Gegensatz zu den ZnO:Al/p-Si-CP-Dioden, stark von der Idealität ab. Daraus ergibt sich die Frage, ob beim Transport von Ladungsträgern über die Grenzfläche in den Maskendioden ein unterschiedlicher Mechanismus vorherrscht.

- TFE-Tunnelprozesse bewirken bei einer Dotierkonzentration von $2 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} erst unterhalb von ca. 10 K eine signifikante Absenkung der Barrierenhöhe (nach Gl. (2.14) und Gl. (A.7)).
- In einer Veröffentlichung von Fenske et al. wird die nicht-ideale I-V-Charakteristik von gesputterten ZnO:Al/c-Si-Maskendioden einem Multistep-Tunnelprozeß zugeschrieben [FENS 96]. Die von Fenske et al. untersuchten Dioden wurden unter Verwendung von gleichartigen Kontaktmasken und Depositionsparametern wie die Maskendioden der Probenserien P6 und P7 hergestellt. Multistep-Tunneln über Defektniveaus in der Raumladungszone [DONN 66, DIMI 91, ERLE 95] ist jedoch für diese Kontakte auszuschließen, da zum einen im kristallinen Silizium keine hohen Defektdichten zu erwartet sind. Dies läßt sich auch eindeutig durch die I-V-Ergebnisse in Kapitel 6.2.1 (Probe p133 auf p-Si-Substrat aus derselben Charge) sowie in den Abschnitten 6.1.1 und 6.1.2 (Dioden auf p-Si-Substrat mit ähnlicher Substrat-Spezifikation) belegen. Zum andern lassen sich die I-V-Kennlinien der ZnO:Al/p-Si-Maskendioden weder mit dem Multistep-Modell, noch mit einer Summe aus thermionischem Emissionsstrom und Multistep-Tunnelstrom beschreiben.
- Die Anwesenheit eines Grenzflächenoxids kann bei einer sehr hohen Zustandsdichte $D_{St\alpha}$ ($D_{St\alpha} > 10^{13}$/cm^{2}eV) nach Gl. (2.19) einen temperaturabhängigen Effekt bewirken. Aus den im Abschnitt „C-V-Charakteristik“, s. 75, genannten Gründen kann dies jedoch ausgeschlossen werden.
- Die Trends der I-V- und C-V-Daten sind in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Werner und Güttler an Silizid/c-Si-Schottkykontakten [WERN 91]. Daher wird die I-V-Charakteristik der Maskendioden im Folgenden unter dem Aspekt der Potentialfluktuationen betrachtet. Abb. 6.1.13 zeigt am Beispiel der Proben P62 und P64 die von Werner und Güttler vorgeschlagene Auftragung der Barrierenhöhen-Differenz $\Delta\Phi(T) = \Phi^M - \Phi^{I\text{-}V}(T)$ über der inversen Temperatur. Die mittlere Barrierenhöhe Φ^M, die nach Werner und Güttler durch die C-V-Barrierenhöhe gegeben ist [WERN 91], wird hierbei als temperaturunabhängig angesetzt (die temperaturabhängige Änderung der Si-Bandlückenenergie von 45 mV zwischen 300 K und 0 K wird vernachlässigt, da dieser Effekt relativ klein ist). Die $\Delta\Phi$ in Abb. 6.1.13 und der inverse Idealitätsfaktor 1/n (hier nicht abgebildet) zeigen einen nahezu linearen Zusammenhang mit 1/T. Dies deutet nach der Arbeit von Werner und Güttler, entsprechend Gl. (2.23)

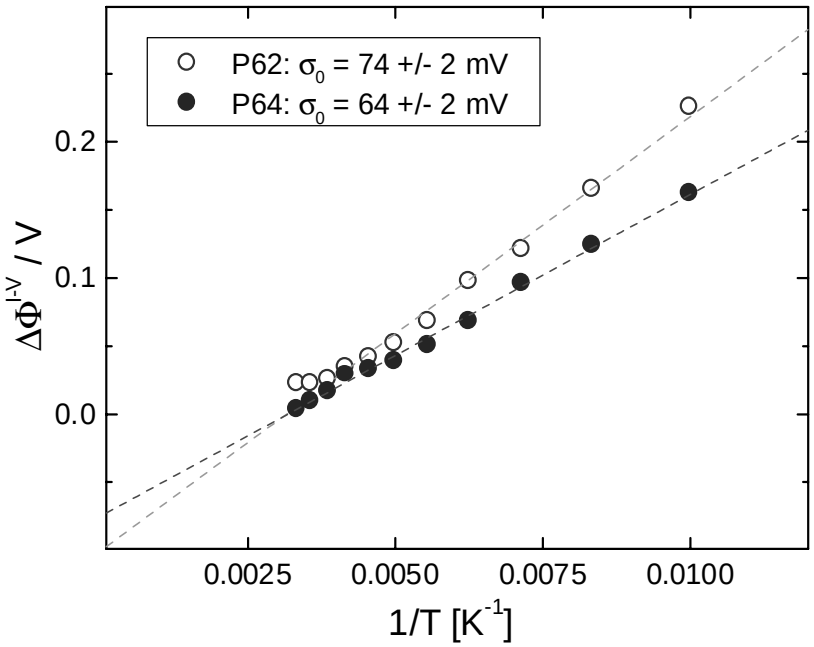


Abb. 6.1.13:
Auftragung der Barrierenhöhendifferenz $\Delta\Phi$ über der reziproken Temperatur und linearer Fit der $\Delta\Phi$ nach dem Modell von Werner und Güttler [WERN 91],
$\Delta\Phi(T) = \Phi^M - \Phi^{I\text{-}V}(T)$.
Aus der Steigung ergibt sich σ_0, die Breite der Barrierenhöhen-Verteilung.
Proben: P62 und P64, ZnO:Al/p-Si-Maskendioden.

und (2.25), darauf hin, daß die bei tiefen Temperaturen effektiv verminderten I-V-Barrierenhöhen und erhöhten Idealitätsfaktoren durch eine laterale Gaußverteilung von Sattelpunkt-Barrierenhöhen verursacht sind. Den Steigungen der Fitgeraden können Standardabweichungen σ_0 der gaußverteilten Barrierenhöhe um 70 mV und ein Glättungskoeffizient ρ um 8 mV entnommen werden.

Inhomogenität der Barrierenhöhe (Potentialfluktuationen)

Am Beispiel der Probe P63 wurden Simulationen der effektiven Barrierenhöhe und des Idealitätsfaktors mit dem Modell der verdünnten, beschränkten Gaußverteilung von Barrierenhöhen (VBG-Modell, Gl. (2.28), und mit Tungs Punktdipolnäherung des gaußverteilten Grenzflächen-Parameters γ, Gl. (2.27), durchgeführt (siehe Abb. 6.1.14). Die simulierte Barrierenhöhe und der Idealitätsfaktor nach dem Modell von Werner und Güttler sind in Abb. 6.1.14 nicht dargestellt; sie sind im Temperaturbereich von 300 K bis 75 K, trotz etwas unterschiedlicher Werte für Φ^M und c, nahezu identisch mit den VBG-Fits. Mit allen drei Modellen können die effektiven Barrierenhöhen $\Phi^{I\text{-}V}_{eff}(T)$ und die Idealitätsfaktoren n(T) zufriedenstellend beschrieben werden. Die Parameter der Simulationen sind in Tabelle 6.1.4 aufgeführt.

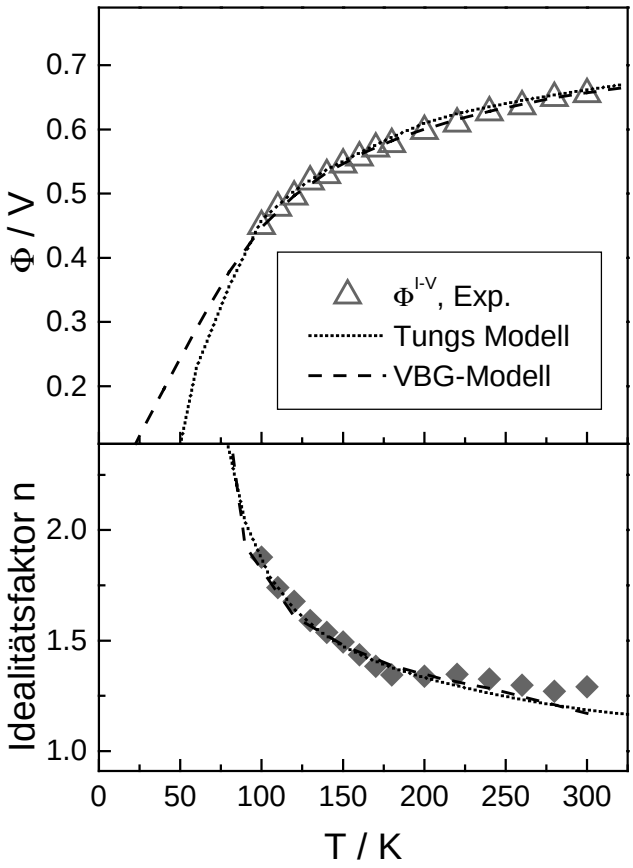


Abb. 6.1.14:
Simulation der effektiven Barrierenhöhe und des Idealitätsfaktors nach dem VBG-Modell und dem Modell von Tung.

Nach den Ergebnissen dieser Simulationen beträgt die „homogene“ Barrierenhöhe der Probe P63 Φ^H = 700 - 760 mV. Dieser Wert erscheint passend, wenn man den Trend der Sputterleistungsserie in Abb. 6.1.7 (Abschnitt 6.1.1) in Betracht zieht, da die Maskendioden bei einer Sputterleistung von 160 W hergestellt wurden. Aus dem VBG-Modell und aus Tungs Punktdipol-Näherung folgt, daß ein Anteil von $c_L \approx 30$ % der Diodenfläche durch Phasen niedriger Barrierenhöhe „gestört“ ist.

Tabelle 6.1.4: Ergebnisse der Simulationen für Probe P63

Modell	Φ^H **bzw.** Φ^M [mV]	c_L	σ [mV]	ρ [mV]	σ_γ [$cm^{2/3}V^{1/3}$]
Werner und Güttler	755 ± 10	100 %	74 ± 3	-7.8 ± 0.3	
VBG-Modell	715 ± 20	32 % ± 8 %	68 ± 4	-7.8 ± 0.2	
Tung	700 ± 20	29 % ± 12 %			$1.08 \cdot 10^{-4}$ ± 0.04

Φ^H, Φ^M: Homogene bzw. mittlere Barrierenhöhe
c_L: relativer Flächenanteil der gaußverteilten Barrierenhöhen
σ: Breite der Gaußverteilung der Barrierenhöhen
ρ: Spannungskoeffizient (Glättung der Inhomogenität unter Vorwärtsspannung)
σ_γ: Breite der Gaußverteilung des Grenzflächenparameters γ

Entsprechende Simulationen wurden für N75 aus dem folgenden Grund nicht durchgeführt: Da die Proben auf p-Si und auf n-Si bei gleichen Parametern und Bedingungen abgeschieden worden und die Substrat-Dotierkonzentrationen von der selben Größenordnung sind, müßten laterale Inhomogenitäten auch bei den Maskendioden auf n-Si vorliegen. Jedoch können hier nicht dieselben Modelle wie für die Maskendioden auf p-Si verwendet werden. Der "gestörte" Anteil der Maskendioden auf n-Si (ca. 30 % nach den oben erwähnten Simulationen) sollte nämlich nicht verminderte, sondern erhöhte Barrierenhöhen gegenüber der "homogenen" (ungestörten) Barrierenhöhe haben. Tests mit dem dreidimensionalen Ausdruck von Tung [TUNG 92], Gleichung (A.8), zeigen, daß in diesem Fall keine solche Sattelpunkt-Situation wie in Abb. 2.8 vorliegt. Ein Ausdruck zur Näherung der Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Stromdichte über eine solchermaßen inhomogene Barrieren-"Landschaft" ist zur Zeit nicht gegeben, da Modellierungen anhand Gl. (A.8) sehr zeitaufwendig sind.

Effektive C-V-Barrierenhöhe durch lateral inhomogene Barrierenhöhe

Die C-V-Barrierenhöhen der Maskendioden lassen sich ebenfalls mit einer lateral inhomogenen Barrierenhöhe erklären. Sullivan et al. haben gezeigt, daß die effektive C-V-Barrierenhöhe annähernd dem arithmetischen Mittelwert der Barrierenhöhen entspricht [SULL 91].

Es sollen dazu die $\Phi^{C\text{-}V}$ bei 300 K (s. Abb. 6.1.11) betrachtet werden: Für die Maskendiode auf p-Si ist $\Phi^{C\text{-}V} \approx 0.6$ V *niedriger* als $\Phi^H \approx 0.72$ V (homogene I-V-Barrierenhöhe aus den Simulationen, Tabelle 6.1.4), bei der Maskendiode auf n-Si hingegen liegt $\Phi^{C\text{-}V} \approx 0.56$ V deutlich *höher* als $\Phi^{I\text{-}V} \approx 0.43$ V.

Da im Fall der Dioden auf p-Si auf ungefähr 30% der Diodenfläche verminderte Barrierenhöhen vorliegen, ist die effektive C-V-Barrierenhöhe dementsprechend niedriger als die C-V-Barrierenhöhe einer gleichartigen, aber lateral homogenen Diode. Eine Abschätzung mit $\Phi^L = 0.32$ V ergibt bei $\Phi^H = 0.72$V und $c_L \approx 30\%$ eine effektive, mittlere C-V-Barrierenhöhe von 0.6 V.

Im Fall der Dioden auf n-Si müßten auf 30% der Diodenflächen *erhöhte* Barrierenhöhen vorliegen (Annahme: gleiche Depositionsbedingungen → gleiche Störungen in der Bandanpassung). Dementsprechend resultiert ein Mittelwert, der *höher* ist als die C-V-Barrierenhöhe einer gleichartigen, aber lateral homogenen Diode (mit $\Phi^H \approx 0.43$ V). Eine Abschätzung entsprechend des obigen Werts, Φ^L(p-Si) = 0.32 V, wird nun mit Φ^L(n-Si) = $(E_{g,Si}/q)$ - Φ^L(p-Si) = 0.8 V durchgeführt, und ergibt mit $\Phi^H = 0.43$ V und $c_L \approx 30\%$ eine effektive, mittlere C-V-Barrierenhöhe von

0.54 V. Der so abgeschätzte Wert ist in guter Übereinstimmung mit der experimentellen C-V-Barrierenhöhe von 0.56 V.

Zusammenfassung des Kapitels 6.1.3

ZnO:Al/p-Si-Maskendioden, die im Gegensatz zu den in Kapitel 6.1.1 und 6.1.2 diskutierten ZnO:Al/p-Si-Dioden mittels Kontaktmaske strukturiert worden sind, zeigen in der I-V-Charakteristik stärkere Abweichungen von der Idealität, die sich in temperaturabhängigen Aktivierungsenergien, Barrierenhöhen und Idealitätsfaktoren äußern. Auch die C-V-Charakteristik ist bei diesen Dioden betroffen: in der Schottky-Mott-Darstellung zeigt sich eine starke Abweichung vom "idealen" linearen Verlauf der C-V-Daten. Da Tunnelprozesse aufgrund der mäßigen Dotierkonzentration der Si-Substrate praktisch keine Rolle spielen dürften, wurde das nicht-ideale Verhalten mit Modellen für eine lateral inhomogene Barrierenhöhe untersucht. Das Modell von Werner und Güttler und das VBG-Modell mit der Annahme einer Gaußverteilung der Sattelpunkt-Barrierenhöhe, sowie die Punktdipolnäherung von Tung mit der Annahme der Gaußverteilung des Grenzflächenparameters γ (der somit die statistische Variation der Leck-Barrierenhöhe und/oder der Leckgröße) ermöglichen eine Beschreibung der experimentellen Befunde. Gemäß diesen Simulationen beträgt die homogene BH in den ZnO:Al/p-Si-Maskendioden (Sputterleistung 160 W) ca. 710 mV. Die Dioden liegen somit im Trend der zunehmenden Barrierenhöhe mit zunehmender Sputterleistung. Auf ungefähr 30 % der Diodenfläche dürften verminderte Barrierenhöhen vorliegen.

Die ZnO:Al/n-Si-Maskendioden zeigen keine ausgeprägte Nicht-Idealität. Wegen der geringen Barrierenhöhen von 430 bis 490 mV (Streuung bei den untersuchten Dioden der Probenserie) und dem Einfluß des Serienwiderstands sind die I-V-Ergebnisse relativ ungenau. Simulationen der lateralen Inhomogenität der Barrierenhöhe, von denen die ZnO:Al/n-Si-Maskendioden ebenso betroffen sein sollten, wurden nicht durchgeführt, da eine recht aufwendige 3D-Simulation erforderlich wäre.

Die homogenen Barrierenhöhen der ZnO:Al/p-Si-Maskendioden und /n-Si-Maskendioden addieren sich ungefähr zur Bandlückenenergie von Silizium. Die Werte der C-V-Barrierenhöhen bei 300 K lassen sich durch die arithmetische Mittelung über hohe und niedrige Barrierenhöhe beschreiben.

Strukturuntersuchungen an den Maskendioden zur Aufklärung der Barrierenhöhe-Inhomogenitäten werden in Kap. 7.3.1 vorgestellt und diskutiert.

6.2 ZnO:Ga/c-Si (nicht-reaktive Sputterdeposition)

In diesem Abschnitt werden Daten und Ergebnisse an ZnO:Ga/c-Si-Kontakten vorgestellt. Während es bei den ZnO:Al/c-Si-Proben um die Variation einiger Abscheidungsparameter ging, gilt das Hauptinteresse in diesem Abschnitt dem Einfluß des Si-Substrats auf den ZnO/c-Si-Heterokontakt. Dazu wurden Si-Substrate vom p- und n-Leitungstyp, mit unterschiedlicher Ladungsträgerkonzentration ($6 \cdot 10^{13}$ - $1.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}) bei den n-Si-Substraten, und unterschiedlichen Orientierungen bei den p-Si-Substraten ((111) und (100)) verwendet. Die ZnO:Ga/c-Si-Proben ergänzen insofern die Probenserien des vorhergehenden Abschnitts.

Aus technischen Gründen erfolgte die ZnO-Abscheidung in einer anderen Sputteranlage. Um daher die ZnO-Deposition möglichst einfach und reproduzierbar zu halten, wurden die Schichten unter den Standard-Depositionsparametern dieser rf-Sputteranlage abgeschieden.
Details zu Substraten und zur Präparation des ZnO:Ga finden sich in Kapitel 3.

6.2.1 ZnO:Ga auf p-Si

Von den ZnO:Ga/p-Si-Kontakten wurden an zwei Proben detaillierte Messungen durchgeführt,

p133 (auf (111)-p-Si, 4.8 Ωcm) und

p151 (auf (100)-p-Si, 7.2 Ωcm),

jeweils drei Dioden dieser Proben wurden kontaktiert und mittels I-V und C-V untersucht.

I-V-Charakteristik

Am Beispiel einer Diode der Probe p151 ist in Abb. 6.2.1 ein typisches Kennlinienfeld eines ZnO:Ga/p-Si Kontakts dargestellt. Die I-V-Kennlinien, gemessen bei 30 K bis 300 K, weisen eine lineare log(j)-(V)-Relation über einige Dekaden auf; die Steigungen der Kennlinien nehmen mit abnehmender Meßtemperatur zu. Die Kennlinienfelder der ZnO:Ga/p-Si-Dioden sind diesbezüglich wie auch hinsichtlich der Sperrsättigung und des Serienwiderstands (Stromsättigung unter Vorwärtsspannung) sehr ähnlich wie die Kennlinienfelder der ZnO:Al/p-Si-Proben der Abschnitte 6.1.1 und 6.1.2. Die durchgezogenen Linien sind Fitgeraden zur Bestimmung des Sättigungsstroms $j_0(T)$ und des Idealitätsfaktors n(T). Unterhalb von 90 K lassen die Kennlinien eine Zunahme des Serienwiderstands erkennen; dieser verkürzt den linearen log(j)-V-Bereich und beeinträchtigt so die Auswertung (der Geradenfits an die Kennlinien) für 60 und 30 K. Der erhöhte

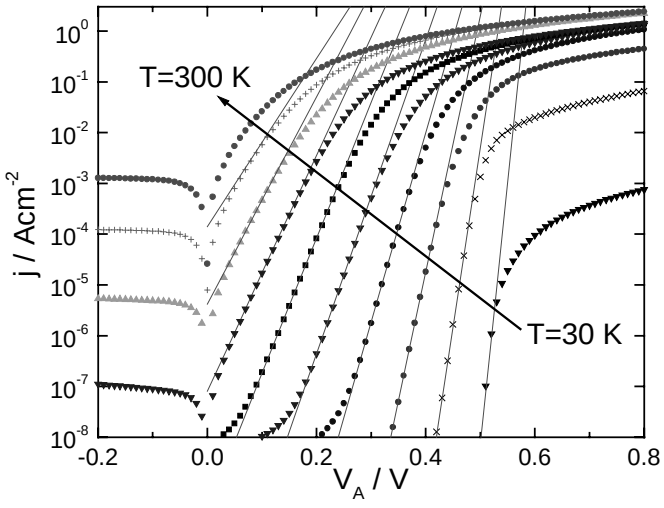


Abb. 6.2.1:
I-V-Kennlinienfeld einer ZnO:Ga/p-Si-Diode bei Temperaturen zwischen 30 und 300 K.
Die Temperaturschritte betragen jeweils 30 K.
Probe p151, Substrat: (100)-Si, 7.2 Ωcm.

Serienwiderstand resultiert aus dem Ausfrieren der Akzeptor-Störstellen im Si-Substrat bei tiefen Temperaturen ([SZE 81], siehe auch s. 63).

Die Kennlinienfelder der jeweils drei Dioden auf den Proben p133 und p151 sind untereinander praktisch identisch.

C-V-Charakteristik

Die Kapazitäts-Spannungs-Messungen wurden bei denselben Meßtemperaturen wie die I-V-Untersuchungen durchgeführt. Im gesamten Temperaturbereich bis T = 60 K verhält sich die C-V-Charakteristik im Sinne der Depletion-Näherung (Kap. 2.2.1). Die C-V-Daten sind hinsichtlich der Spannungs- und Temperaturabhängigkeit qualitativ vergleichbar mit den ZnO:Al/p-Si-Kontakten, siehe z.B. Abb. 6.1.2. Erst bei 30 K weichen die C-V-Daten massiv von der Theorie ab, so daß es nicht sinnvoll erscheint, diese 30 K-C-V-Daten auszuwerten. Alle drei Dioden zeigen bei der Probe p133 wie auch bei der Probe p151 praktisch identische C-V-Meßdaten, was sich z.B. auch in der ermittelten Akzeptorendichte $N_A^{C\text{-}V}$ manifestiert (siehe Abb. 6.2.2). Die Auswertung nach Gl. (2.45) unter Berücksichtigung von Gl. (2.35) liefert für p133 $N_A^{C\text{-}V} = 2.35 \pm 0.1 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} und für p151 $N_A^{C\text{-}V} = 1.45 \pm 0.1 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}, in sehr guter Übereinstimmung mit den aus Van-der-Pauw-Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Löcherdichten von $2.4 \pm 0.1 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} (p133) und $1.6 \pm 0.1 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} (p151).

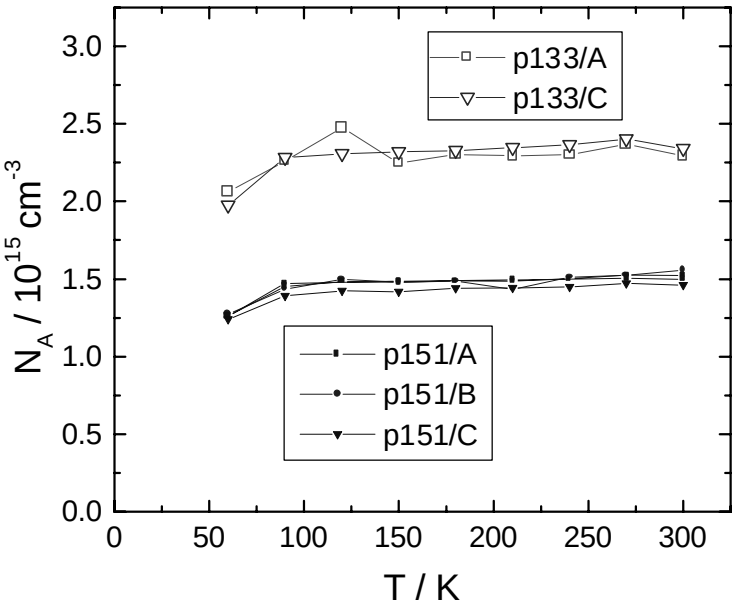


Abb. 6.2.2:
Dotierkonzentrationen $N_A^{C\text{-}V}$ aus C-V-Messungen.
Probe p133: Dioden A und C ($p^{VdP} = 2.4 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}),
Probe p151: Dioden A, B, C ($p^{VdP} = 1.6 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}).

Die parallele Kapazität hat mit $C_P \approx 0.7 - 1$ pF ähnliche, ebenfalls temperaturunabhängige Werte wie die ZnO:Al/p-Si-Dioden (siehe dazu Abb. 6.1.3).

Die Ergebnisse der C-V-Untersuchungen sind in der Tabelle 6.2.2 aufgeführt. Die anhand Gl. (2.46) ermittelten C-V-Barrierenhöhen $\Phi^{C\text{-}V}$ werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

I-V- und C-V-Ergebnisse der ZnO:Ga/p-Si-Kontakte

Aktivierungsenergie und Richardson-Konstante

Im Aktivierungsplot (Abb. 6.2.3) ist die Sättigungsstromdichte $j_0(T)$ der Probe p133 über der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Aktivierungsenergie beträgt 539 mV ± 15 mV im Temperaturbereich zwischen 300 und 90 K. Der y-Achsabschnitt der Ausgleichsgeraden liefert eine effektive Richardson-Konstante $A^*_{eff} = 80 \pm 40$ A/cm^{2}K^2. Dieser Wert ist von derselben Größen-

ordnung wie der theoretische Wert A^*_{theor}=32 A/cm^{2}K^2 [SZE 81] und die experimentellen A* der ZnO:Al/p-Si-Kontakte.

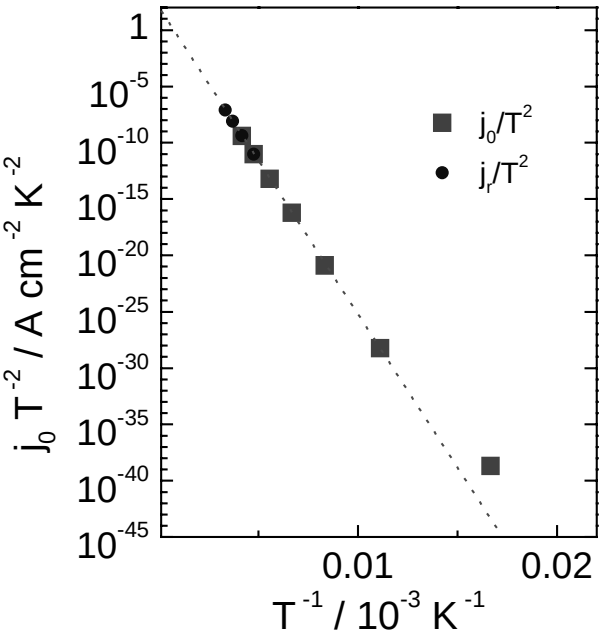


Abb. 6.2.3:
Aktivierungsplot (Richardson-Plot) der Sättigungsstromdichte $j_0(T)$ bzw. $j_r(T)$ (•: j_r, ermittelt aus der Sperrstromdichte). ZnO:Ga/p-Si, Probe p133.

Für Probe p151 wird eine sehr ähnliche Aktivierungsenergie von 545 ± 15 mV und eine Richardson-Konstante zu A* = = 40 ± 20 A/cm^{2}K^2 ermittelt. Eine Auswertung der Sättigungsströme der Probe p151 erfolgte außerdem in einem modifizierten Richardson-Plot, der dazu dient, eine leichte Temperaturabhängigkeit des Idealitätsfaktors (siehe Abb. 6.2.4) zu berücksichtigen [TUNG 92]; hierzu wird j_0/T^2 über $n(T)\cdot 1/T$ aufgetragen. Der modifizierte Richardson-Plot liefert E_{akt} = 600 ± 20mV und A* = 85 ± 50 A/cm^{2}K^2.

Die experimentell gefundene Übereinstimmung der effektiven Richardson-Konstanten der Proben p133 auf (111)-p-Si und p151 auf (100)-p-Si entspricht den theoretischen Vorhersagen für Metall/p-Si-Kontakte [SZE 81], welche für (111)- und (100)-orientiertes p-Typ-Silizium dieselbe Richardson-Konstante erwarten lassen.

Barrierenhöhe und Idealitätsfaktor, Temperaturabhängigkeit

Die Barrierenhöhen $\Phi_p^{I\text{-}V}(T)$ und $\Phi_p^{C\text{-}V}(T)$ sowie der Idealitätsfaktor n(T) der Proben p133 und p151 sind in Abb. 6.2.4 dargestellt. Die I-V-Barrierenhöhe $\Phi^{I\text{-}V}(T)$ wurde nach Gl. (2.32) mit A* = 32 A/cm^{2}K^2 bestimmt. Die ZnO:Ga/p-Si Kontakte zeigen recht ähnliche I-V- und C-V-Barrierenhöhen. $\Phi^{C\text{-}V}$ ist um ca. 100 mV höher als die I-V-Barrierenhöhe und nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Beide Barrierenhöhen weisen eine Zunahme mit abnehmender Temperatur auf [22].

Die Temperaturabhängigkeit der C-V-Barrierenhöhe läßt sich für p151 mit der Temperaturabhängigkeit der Si-Bandlückenenergie gemäß Gleichung (A.4), $E_{g,Si}(T)$, beschreiben. Der Temperaturkoeffizient $\alpha_{T,C\text{-}V}$ = = $d\Phi^{C\text{-}V}/dT$ beträgt $-3\cdot10^{-4}$ V/K, in Übereinstimmung mit den reaktiv gesputterten ZnO:Al/p-Si Kontakten (Kapitel 6.1.1, 6.1.2).

Die Dioden der Probe p133 zeigen einen relativ geringen Temperaturkoeffizienten $\alpha_{T,C\text{-}V} \approx -1.3\cdot10^{-4}$ V/K. Diese Probe ist die einzige der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten n^+-ZnO/p-Si Proben, die in dieser Hinsicht eine geringere Temperaturabhängigkeit aufweist. Es könnte sich dabei um eine partielle Fixierung handeln. Beide Barrierenhöhen, $\Phi^{C\text{-}V}(T)$ und $\Phi^{I\text{-}V}(T)$, können für diese Probe mit Gl. (A.4) mit einem verminderten quadratischen Koeffi-

[22] Die I-V-Barrierenhöhe der Probe p151 zeigt dieses Temperaturverhalten nicht, weil der Idealitätsfaktor mit abnehmender Temperatur etwas zunimmt, und die effektive Barrierenhöhe dementsprechend abnimmt.

zienten ($2.7 \cdot 10^{-4}$ anstelle von $4.73 \cdot 10^{-4}$) beschrieben werden.

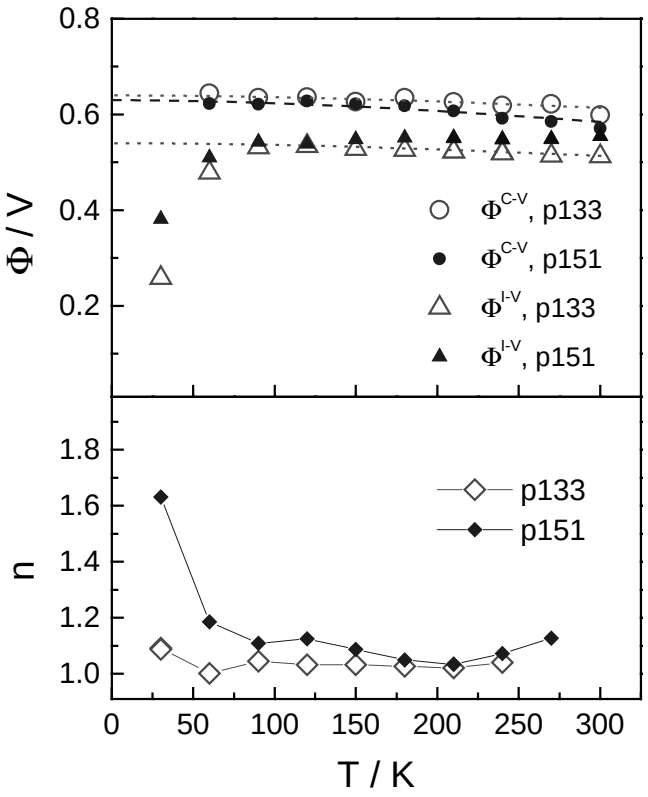


Abb. 6.2.4:
Oben: Symbole: Experimentelle C-V- und I-V-Barrierenhöhen $\Phi^{C\text{-}V}(T)$ und $\Phi^{I\text{-}V}(T)$; Linien: $E_{g,Si}(T)$-Beziehung (····) und reduzierte $E_{g,Si}(T)$-Beziehung (----).
Unten: Idealitätsfaktor n(T).
ZnO:Ga/p-Si-Dioden, Proben: p133 und p151.

Für p151 findet man Idealitätsfaktoren um 1.06, vergleichbar mit den Idealitätsfaktoren der unbehandelten ZnO:Al/p-Si-Dioden. Demgegenüber weist p133 fast im gesamten Temperaturbereich auffallend niedrige Werte um 1.03 auf, kaum mehr als der theoretische Idealitätsfaktor n_{BK}, der durch den Bildkrafteffekt verursacht wird ($n_{BK} \approx 1.01 - 1.02$, nach Gl. (2.11)).

Das etwas stärkere Abweichen von der Idealität ($\Phi(T)$, n(T)) bei Temperaturen von 30 und 60 K kann nicht durch einen TFE-Tunnelprozess verursacht sein, da bei den mäßigen Dotierkonzentrationen der Substrate um 10^{15} cm^{-3} nur die unterste Spitze der Löcherbarriere durchtunnelt wird. So beträgt nach Gl. (A.7) die effektive Barrierenhöhe z.B. bei 30 K noch 530 mV. Nicht-Idealität bei Temperaturen unterhalb von etwa 100 K kann durch andere Effekte bedingt sein: stetig abnehmende thermische Akzeptoren-Aktivierung im Si-Substrat oder Verschlechterung des ohmschen Kontaktes auf der Si-Substratrückseite. Darauf deuten auch die C-V-Daten hin, die für 30 K nicht mehr der Depletion-Näherung folgen.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6.2.1 und 6.2.2 aufgelistet. In Abschnitt 6.2.3 werden die Ergebnisse nochmals zum Vergleich mit den ZnO:Ga/n-Si Kontakten diskutiert.

Tabelle 6.2.1: I-V-Ergebnisse

Probe	**n**	**E_{akt}** [mV]	**A*** [A/cm^{2}K^2]	**A^*_{eff}** [A/cm^{2}K^2]	**$\Phi_p^{I\text{-}V,0K}$** [mV]
p151	1.06	545 ± 10	40 ± 20	32	-
p151, Auswertung des modifizierten Richardson-Plots	1.00	599 ± 20	85 ± 50		600
p133	1.03	539 ± 15	80 ± 30	32	556

n: Idealitätsfaktor, Mittelwert im Temperaturbereich 120 – 210 K
E_{akt}, A*: effektive Richardson-Konstante und Aktivierungsenergie aus dem Richardson-Plot bzw. aus dem „modifizierten" Richardson-Plot (Auftragung der j_0 über $n(T) \cdot T$)
A^*_{eff}, $\Phi_p^{I\text{-}V,0K}$: effektive Richardson-Konstante und I-V-Barrierenhöhe für T=0 K, aus dem Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit der C-V-Barrierenhöhe.

Tabelle 6.2.2: C-V-Ergebnisse

Probe	$N_{A,C\text{-}V}$ [cm^{-3}]	p^{VdP} [cm^{-3}]	$\Phi_p^{C\text{-}V,300K}$ [mV]	$\alpha_{T,C\text{-}V}$ [V/K]
p151	$1.45 \cdot 10^{15}$	$1.58 \cdot 10^{15}$	595 ± 20	$3.3 \cdot 10^{-4}$
p133	$2.35 \cdot 10^{15}$	$2.41 \cdot 10^{15}$	614 ± 20	$1.3 \cdot 10^{-4}$

$N_{A,C\text{-}V}$: Akzeptorenkonzentration aus C-V-Messung
p^{VdP}: Löcherdichte aus den vergleichenden Van-der-Pauw-Leitfähigkeits-Messungen
$\Phi_p^{C\text{-}V,300K}$: C-V-Barrierenhöhe bei T=300 K
$\alpha_{T,C\text{-}V}$: Temperaturkoeffizient der C-V-Barrierenhöhe.

Zusammenfassung des Kapitels 6.2.1

Die I-V- und C-V-Charakteristik der ZnO:Ga/p-Si-Kontakte, die mittels nicht-reaktiver rf-Sputterdeposition von ZnO:Ga aus einem keramischen Target (auf (111)- und (100)-orientiertem p-Si) hergestellt wurden, zeigt sich in weitgehender Übereinstimmung mit den entsprechenden Charakteristiken von ZnO:Al/p-Si-Kontakten (nicht-getemperte Kontakte, siehe Abschnitt 6.1.1), welche demgegenüber dazu mittels reaktiver DC-Sputterabscheidung aus einem metallischen Target hergestellt wurden. Folgende Analogien wurden festgestellt:
Die I-V-Kennlinien weisen im Meßtemperaturbereich von 300 K bis 90 K niedrige Idealitätsfaktoren von $n < 1.1$ und konstante Aktivierungsenergien auf. Die aus dem Aktivierungsplot ermittelte Richardson-Konstante A* liegt in der Größenordnung der theoretischen Richardson-Konstante für Metall/p-Si-Kontakte. Die C-V-Barrierenhöhe ist um ca. 30 und 100 mV höher als die I-V-Barrierenhöhe. Die Temperaturabhängigkeit der C-V-Barrierenhöhe zeigt einen negativen Temperaturkoeffizienten $\alpha_{T,C\text{-}V}$, der bei Werten von -1.3 und $-3.3 \cdot 10^{-4}$ V/K auf zumindest partielle Fixierung des Ferminiveaus an das Si-Leitungsband schließen läßt.

Lediglich ein signifikanter Unterschied in den Kontakteigenschaften ist zwischen den untersuchten ZnO:Al/- und den ZnO:Ga/p-Si-Kontakten zu verzeichnen, und zwar hinsichtlich der ermittelten I-V-Aktivierungsenergien und -Barrierenhöhen sowie der C-V-Barrierenhöhen. Mit Werten von ca. 550 und 600 meV bzw. mV sind die Barrierenhöhen der ZnO:Ga/p-Si-Kontakte um ca. 50 – 100 mV niedriger als die Barrierenhöhen der unbehandelten ZnO:Al/p-Si-Dioden.

6.2.2 ZnO:Ga auf n-Si

Die ZnO/n-Si Kontakte wurden hergestellt und untersucht, um die Barrierenhöhen Φ_n und Φ_p zu vergleichen, und daraus Rückschlüsse über die Bandanpassung zu ziehen. Dazu wurden auch Versuche mit unterschiedlich leitfähigen n-Si-Substraten durchgeführt. In diesem Abschnitt werden I-V- und C-V-Ergebnisse der folgenden Proben vorgestellt werden:

n193 (ρ_{Si} = 78 Ωcm, entsprechend $N_D = 5.7 \cdot 10^{13}$ cm^{-3}),

n141 (4.6 Ωcm, entsprechend $N_D = 1.0 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}) und

n123 (0.38 Ωcm, entsprechend $N_D = 1.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}),

mit je zwei bzw. drei Dioden pro Probe.

I-V- Charakteristik

Zum Vergleich werden in Abb. 6.2.5 die Kennlinienfelder der drei Proben dargestellt:

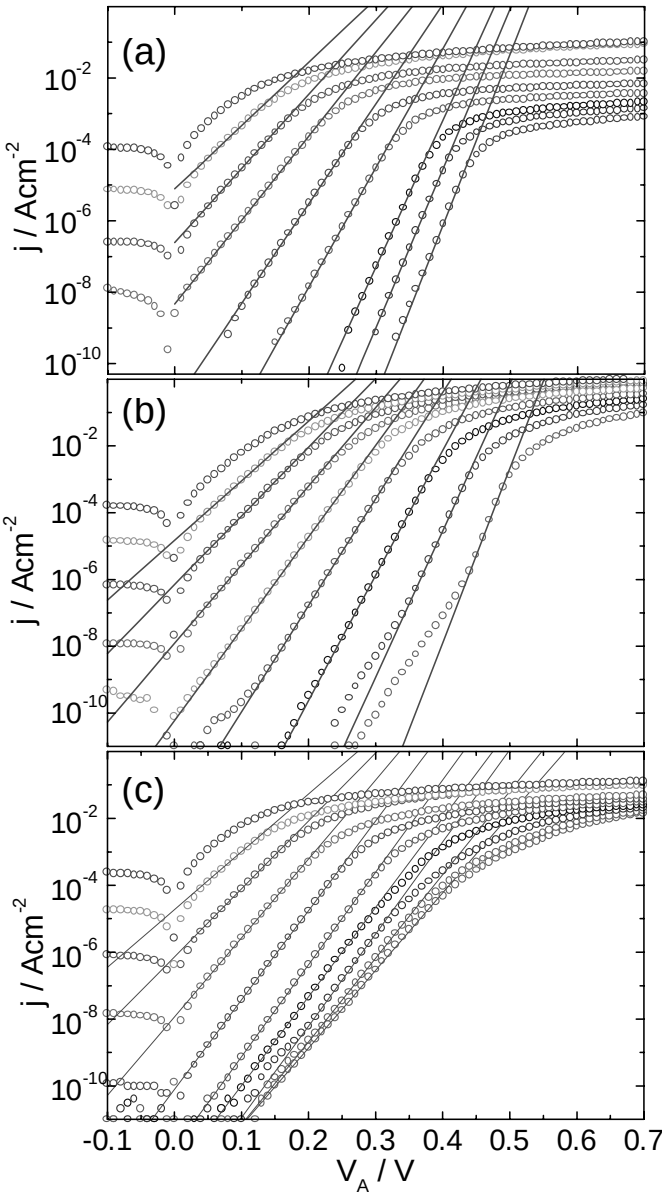


Abb. 6.2.5:
Kennlinienfelder und Fitgeraden von ZnO:Ga/n-Si-Dioden bei unterschiedlicher Leitfähigkeit der Si-Substrate.
(a) Probe n193:
ρ_{Si} = 78 Ωcm, $N_D = 5.7 \cdot 10^{13}$cm^{-3}
T = 90,105,120...300
(15 K- und 30 K-Schritte).

(b) Probe n141:
ρ_{Si} = 3.5 Ωcm, $N_D = 1 \cdot 10^{15}$cm^{-3}
T = 60..300 K (30K-Schritte).

c) Probe n123:
ρ_{Si} = 0.38 Ωcm,
$N_D = 1.4 \cdot 10^{16}$cm^{-3}
T = 43,60,90..300 K
(30 K-Schritte).

Die Probe n193 auf hochohmigem Silizium-Substrat hat zwischen 100 und 300 K ein anomaliefreies Kennlinienfeld. Der mit abnehmender Temperatur deutlich ansteigende Serienwiderstand des hochohmigen Substrats verkürzt die Kennlinien; zusätzlich beeinträchtigt ein Leckstrom unbekannten Ursprungs, der nicht komplett wegkorrigiert werden konnte, die Kennlinien unterhalb 100 K, und beide Effekte zusammen verfälschen die I-V-Auswertung unterhalb von 100 K.

Für die Proben n141 und n123 zeigen die Kennlinien oberhalb von ca. 180 K exponentielle I(V)-Abhängigkeiten mit temperaturabhängigen Steigungen. Unterhalb von ca. 150 K haben die Kennlinien ungefähr parallele Steigungen und leckartige Tendenzen. Diese Nichtidealität ist bei der höheren Donatorkonzentration, also bei Probe n123, stärker ausgeprägt. Die Fitgeraden zur Auswertung wurden an die jeweils steilsten Abschnitte der Kennlinien gelegt.

C-V-Charakteristik

Bei den Kontakten auf n-Si ist ebenfalls, wie für alle Dioden auf p-Si, eine leichte Krümmung in den $1/C^2$-vs.-V_a-Auftragungen vorhanden. Wird diese als parallele Kapazität C_P mittels Gl. (2.35) herausgerechnet, so weisen die ZnO:Ga/n-Si-Dioden C-V-Charakteristiken gemäß der Depletion-Näherung Gl. (2.34) auf. Die parallele Kapazität beträgt ca. 1 - 2 pF und ist ungefähr konstant für alle Meßtemperaturen. Die aus den C-V-Daten ermittelten Donatorkonzentrationen $N_D^{C\text{-}V}$ aus den Steigungen der Schottky-Mott-Plots sind in Übereinstimmung mit den Elektronendichten n^{VdP} aus Van-der-Pauw-Messungen, siehe Tabelle 6.2.4.

Nahezu ideale I-V- und C-V-Ergebnisse der ZnO:Ga/n-Si-Kontakte

Aktivierungsenergie, Richardson-Konstante und Idealitätsfaktor

Für Temperaturen unterhalb von 180 K weichen die Sättigungsstromdichten der Proben n141 und n123 vom Modell der thermionischen Emission ab. Die Auswertung im Richardson-Plot (Abb. 6.2.6) erfolgt für diese Proben deswegen in einem eingeschränkten Temperaturbereich (Idealitätsfaktoren < 1.1).

- Für alle Proben ergeben sich effektive Richardson-Konstanten, die deutlich geringer sind als der theoretische Wert $A^*_{theor} = 112$ A/cm^{2}K^2 für Metall/n-Si-Kontakte [SZE 81]. Hierbei zeigt die Probe n193, die recht ideales Verhalten bis 100 K aufweist, mit $A^*_{eff} = 19 \pm 5$ A/cm^{2}K^2 den höchsten Wert.

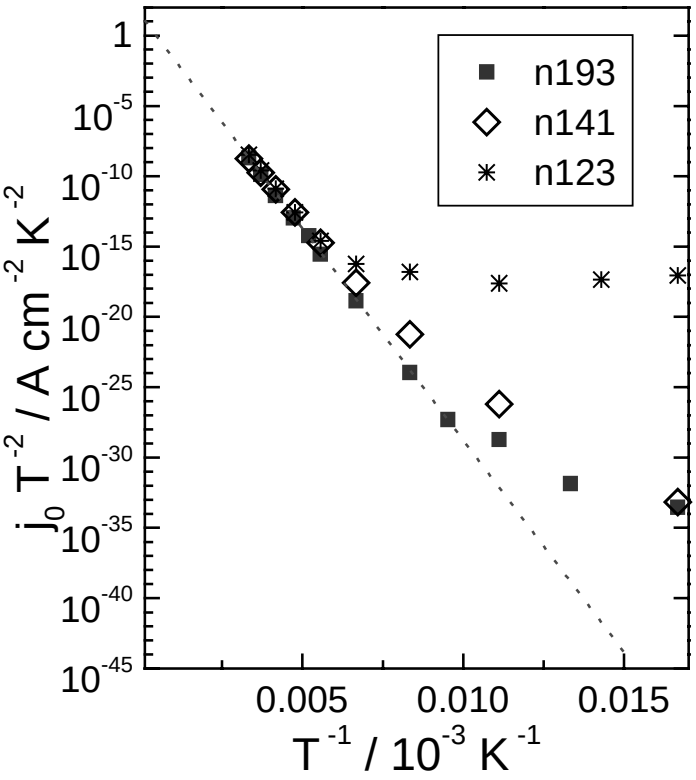


Abb. 6.2.6:
Richardson-Plot der ZnO:Ga/n-Si-Kontakte.
Linie: Fitgerade an die j_0/T^2 der Probe n193.

- Die Aktivierungsenergien der Proben n193 und n123 betragen 598 mV und 575 mV. n193 und n123 haben daher gleiche Barrierenhöhen von 603 ± 5 mV und 598 ± 15 mV, weil der Bildkrafteffekt eine unterschiedliche Absenkung um ca. 5 mV (bei $N_D = 6 \cdot 10^{13}$ cm^{-3}, n193) und um ca. 23 mV (bei $N_D = 1.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}, n123) ausmacht (nach Gl. (2.10)).
  Bei der Probe n141 findet sich eine geringere Aktivierungsenergie von 547 mV, entsprechend einer Bildkraft-korrigierten Barrierenhöhe von $\Phi_{n141} = 557 \pm 12$ mV.
- Die Idealitätsfaktoren (siehe Abb. 6.2.8) sind bei den ZnO:Ga/n-Si-Dioden im mittleren und hohen Temperaturbereich sehr niedrig. So haben die Kennlinien bei 210 K[23] Idealitätsfaktoren zwischen 1.005 und 1.02. Dies ist nahezu in Übereinstimmung mit dem Bildkraft-induzierten Idealitätsfaktor $n_{BK} \approx 1.002$ bis 1.025 (n_{BK} nimmt mit der Donatorendichte N_D leicht zu, Gleichung (2.11)).

Das Abweichen von der Idealität (Sättigungsströme in Abb. 6.2.6, Idealitätsfaktoren in Abb. 6.2.8) wird im Abschnitt „I-V-Charakteristik bei Temperaturen T < 180 K“ diskutiert.

C-V-Barrierenhöhe

Die C-V-Barrierenhöhen $\Phi^{C\text{-}V}(T)$ der ZnO:Ga/n-Si Kontakte wurden nach der Standardauswertung anhand Gl. (2.46) aus Gl. (2.34) und (2.35) bestimmt. Diese sind in Abb. 6.2.7 für je zwei Dioden der Proben n193, n141 und n123 über der Temperatur dargestellt.

Bei allen ZnO:Ga/n-Si-Proben ist die C-V-Barrierenhöhe höher als die I-V-Barrierenhöhe, analog zu den gesputterten Kontakten auf p-Si. Die Zunahme dieses Offsets $\Delta\Phi = \Phi^{C\text{-}V} - \Phi^{I\text{-}V}$ (Tabelle 6.2.4) mit der Donatorkonzentration der n-Si-Substrate ist mit dem Effekt einer Grenzflächenschicht konform, da die Bandverbiegung V_b und V_1 in Gl. (2.42) bzw. (2.43) mit N_D zunehmen. Ergebnisse von Simulationen nach Fonashs „Fall 4“-Modell [FONA 83] werden in Kapitel 6.2.3 beschrieben.

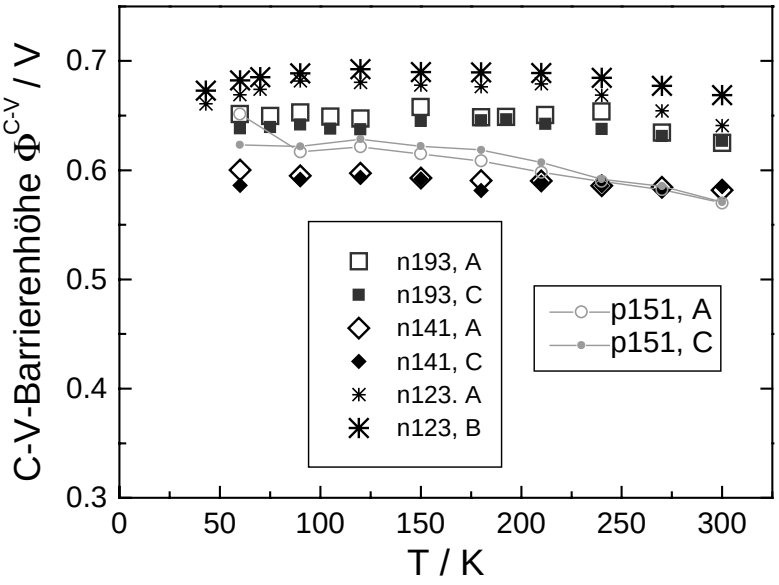


Abb. 6.2.7:
Temperaturabhänggkeit der C-V-Barrierenhöhe, für jeweils zwei Dioden (Dioden A und B, bzw. A und C) der ZnO:Ga/n-Si-Proben n193, n141 und n123, und zwei Dioden der ZnO:Ga/p-Si Probe p151.

Zum Vergleich sind in Abb. 6.2.7 die $\Phi^{C\text{-}V}(T)$ einer ZnO/p-Si-Probe (Probe p151) mit abgebildet. Die Temperaturabhängigkeit wird in Kapitel 6.2.3 diskutiert.

[23] bei 210 K tritt kaum Beeinträchtigung der Auswertung durch den Serienwiderstand auf (siehe Abb. 6.2.5).

Die Ergebnisse der I-V- und C-V-Untersuchungen sind in den Tabellen 6.2.3 und 6.2.4 aufgelistet, wo zum Vergleich nochmals die Ergebnisse der ZnO:Ga/p-Si-Kontakte aufgeführt sind. Die vergleichende Diskussion erfolgt im Abschnitt 6.2.3.

Tabelle 6.2.3: I-V-Ergebnisse (n141 und n123: bei T = 180 – 300)

	Substrat-Spezifikation	**n**	E_{akt} [mV]	**A*** [A/cm^2K^2]	A^*_{eff} [A/cm^2K^2]	Φ^{0K} [mV]
p151, Mod. RP	„ „ „		599 ± 20	85 ± 50	32	610 ± 10
p133	p-Si, (111), 4.7 Ωcm	1.03	539 ± 15	80 ± 30	32	556 ± 15
n193	n-Si, (111), 78 Ωcm	1.01	598 ± 5	18.7 ± 6	19	603 ± 5
n141	n-Si, (111), 4.6 Ωcm	1.015	547 ± 12	2.5 ± 1.5	3	557 ± 12
n123	n-Si, (111), 0.38 Ωcm	1.03	575 ± 15	14.8 ± 8	14	598 ± 15

Mod.RP: Auswertung mit modifiziertem Richardson-Plot (siehe s. 85)
n: Idealitätsfaktor (für n-Si: Mittelwert im Temperaturbereich 180 - 240 K)
E_{akt}, A*: Richardson-Konstante und Aktivierungsenergie aus dem Richardson-Plot (vgl. theoretische Richardson-Konstante: $A^*_{theor.}$(n-Si) = 112 A/cm^2K^2)
A^*_{eff}, Φ^{0K}: Effektive Richardson-Konstante und Barrierenhöhe bei T = 0 K (inkl. Korrektur der Bildkraft-Absenkung), aus Vergleich mit der C-V-Barrierenhöhe.

Tabelle 6.2.4: C-V-Ergebnisse

	$N_{A,C\text{-}V}$ [cm^{-3}]	p^{VdP}, n^{VdP} [cm^{-3}]	$\Phi_p^{C\text{-}V,300K}$ [mV]	$\alpha_{T,C\text{-}V}$ [V/K]	C_P [pF]	**Offset** $\Delta\Phi$ [mV]
p151	$1.45\cdot10^{15}$	$1.58\cdot10^{15}$	595 ± 20	$-2.85\cdot10^{-4}$	0.8	40
p133	$2.35\cdot10^{15}$	$2.41\cdot10^{15}$	614 ± 20	$-1.3\cdot10^{-4}$	0.85	100
n193	$5.5\cdot10^{13}$	$5.72\cdot10^{13}$	630	$-5.9\cdot10^{-5}$	0.75	40
n141	$9\cdot10^{14}$	$1.01\cdot10^{15}$	580	$-5.5\cdot10^{-5}$	0.75	45
n123	$1.4\cdot10^{16}$	$1.43\cdot10^{16}$	670	$-5.4\cdot10^{-5}$	1.5	112

$N_{A,C\text{-}V}$: Akzeptorenkonzentration aus der Steigung $d(1/C^2)/dV$ der C-V-Daten
p^{VdP}, n^{VdP}: Löcher- und Elektronendichte aus Van-der-Pauw-Leitfähigkeits-Messungen
$\Phi_p^{C\text{-}V,300K}$: C-V-Barrierenhöhe bei T=300 K (extrapoliert)
$\alpha_{T,C\text{-}V}$: Temperaturkoeffizient der C-V-Barrierenhöhe
C_P: Parallele (Probenhalter-/Kanten-) Kapazität
Offset $\Delta\Phi$: Differenz zwischen C-V- und I-V-Barrierenhöhe.

Tab. 6.2.5: Simulation von n und $\Phi^{C\text{-}V}$: Grenzflächenschicht

	A^*_{eff} [A/cm^2K^2]	d_i [nm]	$D_{St\beta}$ [$1/cm^2eV$]	Q_F [$1/cm^2$]
p151	32	3.5 ± 0.5	$8\cdot10^{12}$	$1.3\cdot10^{11}$
p133	32	3	$8\cdot10^{12}$	$2.1\cdot10^{11}$
n193	19	3	$8\cdot10^{12}$	$1.3\cdot10^{11}$
n141	3	1.75 ± 0.5	$8\cdot10^{12}$	$1.7\cdot10^{11}$
n123	14	2.5	$8\cdot10^{12}$	$2.1\cdot10^{11}$

A^*_{eff}: Effektive Richardson-Konstante
d_i: Dicke des Grenzflächenoxids
$D_{St\beta}$: Dichte der β-Grenzflächenzustände
Q_F: Flächendichte der Festladungen.

I-V-Charakteristik der ZnO:Ga/n-Si-Dioden bei Temperaturen T < 180 K

Für Temperaturen unterhalb von ca. 150 K wird in den Kennlinien der ZnO:Ga/n-Si-Dioden (Abb. 6.2.5) ein Abweichen vom idealen Modell der thermionischen Emission beobachtet. Die I-V-Barrierenhöhen $\Phi^{I\text{-}V}(T)$ wurden nach Gl. (2.32) mit den effektiven Richardson-Konstanten (Tabelle 6.2.3) ermittelt. Abb. 6.2.8 zeigt $\Phi^{I\text{-}V}(T)$ und den Idealitätsfaktor n(T), und deren starke Temperaturabhängigkeit bei den Proben n141 und n123:

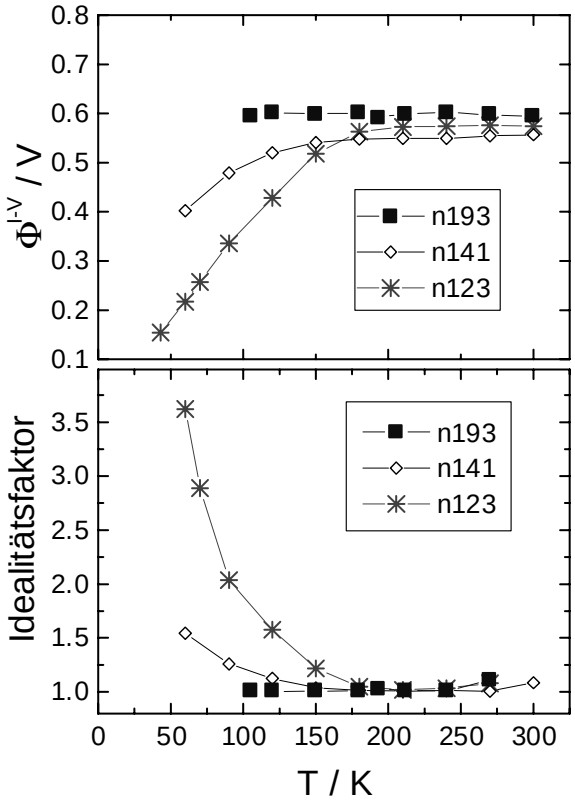


Abb. 6.2.8:
I-V-Barrierenhöhe $\Phi^{I\text{-}V}(T)$ und Idealitätsfaktor n(T) der ZnO:Ga/n-Si-Dioden Donatorkonzentrationen der Si-Substrate:
n193: $5.7\cdot10^{13}$ cm^{-3}
n141: $1\cdot10^{15}$ cm^{-3}
n123: $1.4\cdot10^{16}$ cm^{-3}.

Der Idealitätsfaktor nimmt mit abnehmender Temperatur von Werten unter 1.1 auf ca. 1.6 (n141) und knapp 4 (n123) zu, die effektive Barrierenhöhe nimmt gleichzeitig ab. Hierbei ist ein Trend mit der Dotierkonzentration der n-Si-Substrate festzustellen. Hingegen sind die C-V-Barrierenhöhen (Abb. 6.2.7) für alle Temperaturen konstant.

Es folgt eine Erörterung von Transportmechanismen, die für diese Befunde verantwortlich sein können:

- Die Absenkung der I-V-Barrierenhöhe durch den Bildkrafteffekt beträgt höchstens $\Delta_{BK} = 30$ mV (Gl. (2.10)).
- Tunnelprozesse von Elektronen durch die Barriere der Raumladungszone im n-Si können für die I-V-Befunde nicht verantwortlich sein. Eine Berechnung der effektiven Barrierenhöhe $\Phi_{max}(T)$ nach Gl. (A.7) zeigt, daß eine deutlichere Absenkung, $\Delta\Phi_{TFE} > 50$ mV, erst unterhalb von 50 K (für $N_D = 1.4\cdot10^{16}$ cm^{-3}) bzw. 15 K (für $N_D = 1.0\cdot10^{15}$ cm^{-3}) einsetzt.
- Multistep-Tunnelprozesse werden auf s. 78 diskutiert und deren Beteiligung ausgeschlossen.
- Eine weitere mögliche Ursache für effektive Barrierenabsenkung und erhöhte Idealitätsfaktoren ist durch laterale Inhomogenität der Barrierenhöhe gegeben (Kap. 2.1.2.5). In Kap. 6.1.3 konnte die starke Nicht-Idealität in der I-V-Charakteristik von ZnO:Al/p-Si Masken-Dioden mit den entsprechenden Modellen beschrieben werden.

→ Das Modell von Werner und Güttler [WERN 91], mit einer Gaußverteilung der Barrierenhöhen auf 100 % der Diodenfläche nach Gl. (2.23), kann die Daten nicht zufriedenstellend beschreiben. Abb. 6.2.9 zeigt die Differenz $\Delta\Phi(T)$ der experimentellen Barrierenhöhen Φ^{H}-$\Phi^{I\text{-}V}(T)$ über der reziproken Temperatur. Nach dem Modell von Werner und Güttler wären die $\Delta\Phi$ eine lineare Funktion der reziproken Temperatur. Dies ist für Probe n141 unterhalb von 0.007 K^{-1} (T > 140 K) nicht der Fall. Die $\Delta\Phi$ der Probe n123 lassen überhaupt kein lineares Verhalten erkennen.

→ Simulationen der I-V-Kennlinien nach Tung [TUNG 92] wurden durchgeführt. Die experimentellen Idealitätsfaktoren können mit Gl. (2.26) (gleichartige Nanolecks) nicht beschrieben werden.
Gl. (2.27) mit einer Gaußverteilung des Leck-Parameters[24] γ, ermöglicht eine passable Beschreibung der Kennlinien. Die nach diesem Modell simulierten $\Phi^{I\text{-}V}(T)$ und n(T) sind am Beispiel der Probe n123 in Abb. 6.2.10 dargestellt. Die Parameter für die Simulationen finden sich in Tabelle 6.2.6.

→ Mit dem VBG-Modell der verdünnten und beschränkten Gaußverteilung von Barrierenhöhen ergibt sich im Werner-Plot (Abb. 6.2.9) eine Barrierenhöhen-Differenz $\Phi^{H} - \Phi^{I\text{-}V}$, die, im Unterschied zum Modell von Werner und Güttler, keine lineare Funktion der inversen Temperatur ist. Die experimentellen Daten können sehr gut beschrieben werden. Mit denselben Parametern wurden die theoretischen I-V-Barrierenhöhen und die Idealitätsfaktoren in Abb. 6.2.10 berechnet; die Anpassung an die experimentellen Daten ist etwas besser als mit der Punktdipol-Näherung von Tung. Die verwendeten festen und freien Parameter sind in Tabelle 6.2.7 aufgelistet.

Das VBG-Modell zeichnet sich gegenüber dem Modell von Werner und Güttler durch die "Verdünnung" der Gaußverteilung und gegenüber dem Modell

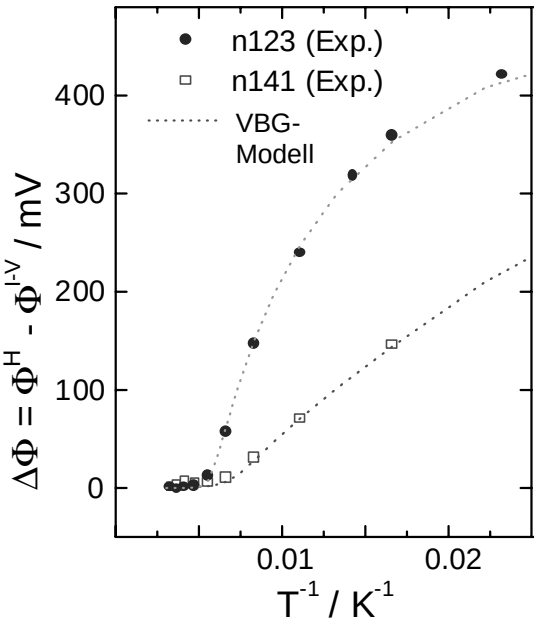


Abb. 6.2.9:
Plot der $\Delta\Phi = \Phi^{M} - \Phi^{I\text{-}V}$, nach Werner und Güttler [WERN 91]. Symbole: Experimentelle $\Delta\Phi$ der ZnO:Ga/n-Si-Dioden. Linien: theoretische $\Delta\Phi$ nach dem VBG-Modell. Proben n123 und n141.
Fitparameter: siehe Tabelle 6.2.7.

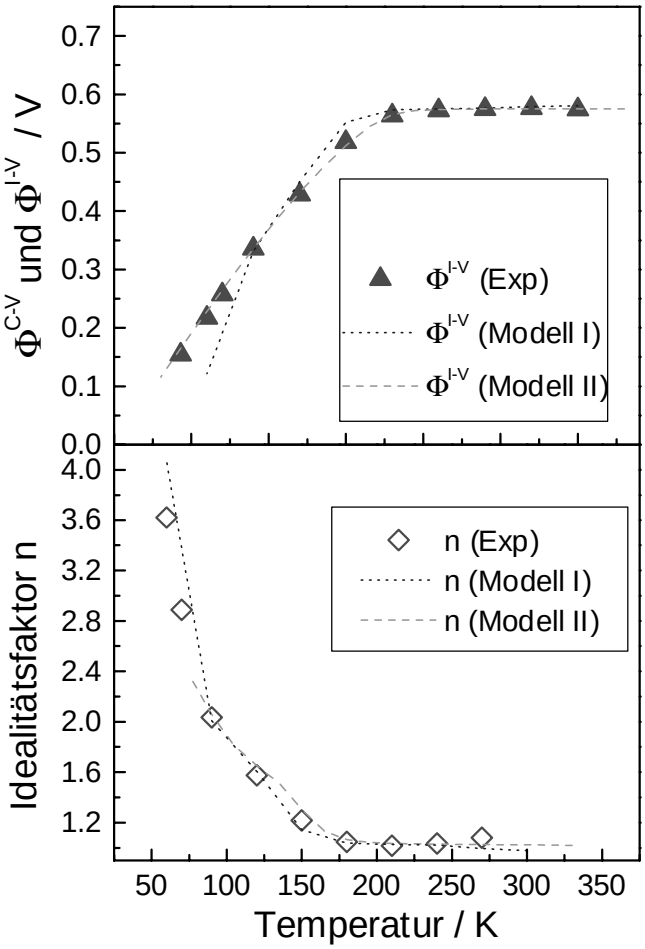


Abb. 6.2.10:
Symbole: Experimentelle Barrierenhöhe $\Phi(T)$ und Idealitätsfaktor n(T), Probe n123.
Linien: I: Punktdipol-Näherung von Tung
II: VBG-Modell.

[24] Der Parameter $\gamma := 3\cdot(R_P^2\cdot(\Phi^{H} - \Phi^{L})/4)^{1/3}$ ist eine Funktion des Leckradius R_P und der Leck-Barrierenhöhe Φ^{L}, siehe auch Kap. 2.1.2.5.

von Tung durch die Beschränkung der Gaußverteilung aus, siehe dazu Kapitel 2.1.2.5. Der diesbezügliche Unterschied zwischen den Modellen wird in Abb. 6.2.10 deutlich. Am Beispiel der Probe n123 sind Simulationen von $\Phi^{I\text{-}V}(T)$ und von n(T) nach Gl. (2.27), ("I": Modell von Tung) und nach Gl. (2.28) („II“: VBG-Modell) dargestellt. Die effektive Barrierenhöhe nach der Punktdipol-Näherung von Tung strebt für $T \to 0\,K$ gegen $-\infty$. Beim VBG-Modell hingegen strebt sie gegen Φ_{min} (Für die dargestellten simulierten Kurven wurde $\Phi_{min} = 0$ V eingesetzt.)

Interpretation der Fitparameter

Abb. 6.2.11 zeigt die Verteilung von Barrierenhöhen, die sich nach dem VBG-Modell für die Proben n123 und n141 ergeben.

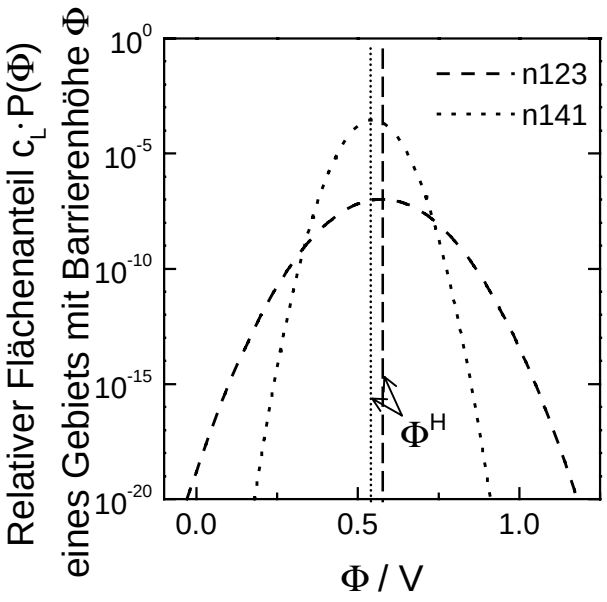


Abb. 6.2.11:
Relativer Flächenanteil von Barrierenhöhen nach dem VBG-Modell. Parameter: siehe Tabelle 6.2.7.

Nach den Simulationen hat die Probe n141 einen deutlich höheren relativen Flächenanteil c_L an Nanolecks als Probe n123 (Faktor 10^3).

Die Standardabweichung σ_0 ist bei n123 größer als bei n141: Probe n123 hat eine breitere Verteilung von Barrierenhöhen. Dies hat zur Folge, daß, trotz der Skalierung mit dem wesentlich kleineren Flächenanteil c_L, einige „stärkere“ Nanolecks vorhanden sind, was sich bei entsprechend tiefen Temperaturen in den effektiven Gesamt-Barrierenhöhen bemerkbar macht (Abb. 6.2.10). Die breitere Verteilung macht auch im Pinch-Off-Modell Sinn, da die Sattelpunktpotentiale empfindlich von der Halbleiter-(n-Si-)Dotierkonzentration abhängen (Gleichung (2.20)). Die festen und freien Parameter der Simulationen sind in den Tabellen 6.2.6 und 6.2.7 aufgeführt.

Die ermittelten σ_0 und ρ sind qualitativ in Übereinstimmung mit der Pinch-Off-Theorie: bei höherer Dotierkonzentration im Si wirken sich Phasen mit niedrigen Barrierenhöhen (Nanolecks) stärker aus. (Annahme: den Potentialfluktuationen in den beiden Proben liegt die gleiche Störung an der Grenzfläche zugrunde.)

Die Ursachen für die laterale Inhomogenität der Barrierenhöhe in den ZnO:Ga/n-Si-Dioden werden in Kapitel 7 anhand struktureller Befunde diskutiert.

Tabelle 6.2.6: Simulation mit Tungs Punktdipol-Näherung

Probe	N_D [cm^{-3}]	Φ^H [mV]	A^*_{eff} [A/K^2cm^2]	c_T	σ_T [$V^{1/3}cm^{2/3}$]
n141	$1 \cdot 10^{15}$	545	3	$5.6 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$9.0 \pm 0.4 \cdot 10^{-5}$
n123	$1.4 \cdot 10^{16}$	575	14.8	$1.4 \pm 0.7 \cdot 10^{-5}$	$6.9 \pm 0.3 \cdot 10^{-5}$

Feste Werte: Φ^H: homogene Barrierenhöhe inklusive Bildkraft-Absenkung
A^*_{eff}: effektive Richardson-Konstante, siehe Tabelle 6.2.3
N_D: Donatorkonzentration im n-Si.
Fitparameter: c_T: relativer Flächenanteil der Gebiete mit gaußverteiltem γ
σ_T: Breite der Gaußverteilung der γ.

Tabelle 6.2.7: Simulation mit dem Modell der beschränkten, verdünnten Gaußverteilung von Barrierenhöhen (VBG-Modell)

Probe	Φ^H [mV]	Φ_{min} [V]	**A*** [A/K^{2}cm^2]	c_L	σ_0 [mV]	ρ
n141	545	0	3	$3\cdot10^{-3} \pm 1\cdot10^{-3}$	42 ± 2	0.0036
n123	575	0	14.8	$2\cdot10^{-6} \pm 1.5\cdot10^{-6}$	78 ± 4	0.0078

Feste Werte: Φ^H und A*: Definition wie in Tab. 6.2.6

Fitparameter: Φ_{min}: untere Grenze der Barrierenhöhen-Verteilung

c_L: relativer Flächenanteil der Gebiete mit gaußverteilter Barrierenhöhe

σ_0: Breite der Gaußverteilung σ bei $V_a = 0$ V

ρ: Koeffizient des linearen spannungsabhängigen Pinch-Off-Effektes.

6.2.3 Vergleich zwischen ZnO:Ga/p-Si- und ZnO:Ga/n-Si-Kontakten

I-V-Barrierenhöhen

Im Folgenden werden die Summen der „echten“ Barrierenhöhen Φ^{0K} bezüglich p-Si und n-Si gebildet. Φ^{0K} ist hierbei die I-V-Barrierenhöhe bei T = 0 K) mit einer Korrektur der Bildkraft-Absenkung, siehe Tabelle 6.2.3. Für die ZnO:Ga/p-Si-Dioden wurden hierzu die $\Phi_p^{I\text{-}V}(T)$ bis 0 K extrapoliert, siehe z.B. Abb. 6.2.4. Für die ZnO:Ga/n-Si-Kontakte wurden die I-V-Barrierenhöhen aus dem Temperaturbereich der nahezu idealen I-V-Charakteristik verwendet; dies unter der Annahme, daß $\Phi_n^{I\text{-}V}$ analog zu $\Phi_n^{C\text{-}V}$ temperaturunabhängig ist (siehe Abb. 6.2.7 und 6.2.8 und folgender Absatz „Temperaturabhängigkeit der C-V-Barrierenhöhen“).

Zur Addition der Barrierenhöhen Φ_n und Φ_p ist es sinnvoll, die Proben zu betrachten, die im selben Versuch[25] hergestellt wurden; dies sind

Probe p133 und n123

Probe p151 und n141

Die Summen der Barrierenhöhen betragen

Σ (p133;n123) = $\Phi^{0\,K}_{p133} + \Phi^{0\,K}_{n123}$ = 556 mV + 598 mV = **1154 mV**

Σ (p151;n141) = $\Phi^{0\,K}_{p151} + \Phi^{0\,K}_{n141}$ = 610 mV + 557 mV = **1167 mV**

→ Für beide Probenpaare entspricht die Summe der I-V-Barrierenhöhen knapp der Energie der Si-Bandlücke bei 0 K, $E_{g,Si}(0\ K) = 1170$ mV.

Temperaturabhängigkeit der I-V-Barrierenhöhen und Idealitätsfaktoren

Eine ausgeprägte Nicht-Idealität in der I-V-Charakteristik (bei tiefen Temperaturen) wird nur bei Proben auf n-Si beobachtet. Demgegenüber zeigen die Proben p151 und p133 auf p-Si im gesamten Temperaturbereich eine nahezu ideale I-V-Charakteristik.

→ Diese „Asymmetrie“ von nicht-idealer und nahezu-idealer I-V-Charakteristik ist konform mit der Inhomogenität der Barrierenhöhe, die im Abschnitt 6.2.2 diskutiert wurde. Die Inhomogenität der Grenzflächenpotentiale, z.B. durch eine Phase mit verminderter Austrittsarbeit, bewirkt beim ZnO:Ga/n-Si-Kontakt, daß Gebiete mit relativ verminderten Barrierenhöhen vorhanden sind, beim ZnO:Ga/p-Si-Kontakt Gebiete mit relativ erhöhten Barrierenhöhen. Letztere haben kaum Einfluß auf die effektive I-V-

[25] Probe n193 wurde in einem anderen Run hergestellt; ihre Barrierenhöhe ist Φ(n193) ≈ Φ(n123).

Charakteristik, vor allem bei geringer relativer Fläche c_L (siehe auch Diskussion der schwächeren Nicht-Idealität bei den ZnO:Al/n-Si-Maskendioden in Abschnitt 6.1.3). Dies bedeutet allerdings auch, daß die „verdünnte" Gaußverteilung für ZnO:Ga/n-Si nach oben hin beschränkt ist durch $\Phi_{max} = \Phi^H$ (Abb. 6.2.11). Dies entspräche einer Beschränkung für ZnO:Ga/p-Si durch $\Phi_{min} = \Phi^H$. Die Auswertung der strukturellen Befunde (siehe Abb. 7.12, 7.13) deutet ebenfalls auf die Existenz der oberen Grenze Φ_{max}.

C-V-Barrierenhöhen

Ein Barrierenhöhen-Offset $\Delta\Phi$ zwischen I-V- und C-V-Barrierenhöhe, der in Kapitel 6.1.2 für die reaktiv gesputterten ZnO:Al/p-Si-Dioden diskutiert wird, tritt auch bei den ZnO:Ga/c-Si-Kontakten auf (vgl. Abb. 6.2.7 mit 6.2.8, siehe Abb. 6.2.4 und Tabelle 6.2.4).

→ Die Summe der C-V-Barrierenhöhen ist mit ca. 1.2 – 1.3 eV etwas größer als $E_{g,Si}$.

Zum Einfluß einer Grenzflächenschicht wurden Simulationen der C-V-Barrierenhöhe $\Phi^{C\text{-}V}$ und des Idealitätsfaktors nach den Gleichungen (2.19) und (2.43) durchgeführt. Dazu wurde das Modell „Fall 4" ($D_{St\alpha}$:= 0) [FONA 83 und BLOO 92] verwendet. Die zusätzliche Annahme von Festladungen in der Grenzflächenschicht wurde hier ebenfalls mittels Gl. (2.44) einbezogen.

→ die Probencharakteristiken n(T) und $\Delta\Phi$ der ZnO:Ga/n-Si und /p-Si-Proben lassen sich mit ungefähr einheitlichen Simulationsparametern d_i, $D_{St\beta}$, Q_F beschreiben. Demnach beträgt die Dicke der Grenzflächenschicht ungefähr 2 – 3 nm. Die Dichte der β-Grenzflächenzustände beträgt $D_{St\beta} \approx 8 \cdot 10^{12}$ /cm^{2}eV und die Festladungsflächendichte D_{QF} liegt im Bereich 1 - $2 \cdot 10^{11}$ cm^{-2}. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2.5 aufgelistet.

Temperaturabhängigkeit der C-V-Barrierenhöhen

Folgender signifikanter Unterschied ist festzustellen:

- Die C-V-Barrierenhöhen aller Kontakte mit n-Si sind nahezu unabhängig von der Temperatur; $\Phi_n^{C\text{-}V}$ variiert im Bereich von 240 K bis 60 K nur um ca. 10 mV; dies entspricht einem Temperaturkoeffizienten $|\alpha_{T,C\text{-}V}| < 1 \cdot 10^{-4}$ V/K (Tabelle 6.2.4).
- Hingegen sind die C-V-Barrierenhöhen aller Kontakte mit p-Si deutlich temperaturabhängig; $\Phi_p^{C\text{-}V}$ verhält sich im Bereich von 270 K bis 60 K ähnlich wie die temperaturabhängige Silizium-Bandlückenenergie $E_{g,Si}(T)$ (siehe Abb. 6.1.5, 6.1.6, 6.1.8 und 6.2.4) ; die ermittelten Temperaturkoeffizienten $\alpha_{T,C\text{-}V}$ betragen –2.3 bis $-3.7 \cdot 10^{-4}$ V/K (Tabellen 6.1.2 und 6.2.1).

Mit abnehmender Temperatur (300 K → 60 K) nimmt die Si-Bandlücke um ca. 40 mV zu (Gl. A.4). Diese Zunahme muß auch im Bereich der Grenzfläche stattfinden**; folglich muß die Bandanpassung temperaturabhängig sein**, was man sich vergegenwärtigen kann, wenn man ein Raumtemperatur-Banddiagramm betrachtet, z.B. Abb. A.2, und sich überlegt, wie das Banddiagramm bei tiefer Temperatur, also mit vergrößerter Si-Bandlücke zu konstruieren ist: **Es muß sich für T = 300 K → 60 K entweder eine der beiden Banddiskontinuitäten, ΔE_C oder ΔE_V, um den Betrag von 40 mV ändern (ΔE_C nimmt zu oder ΔE_V nimmt ab) – oder die Zunahme um 40 mV wird in irgendeiner Art auf die beiden Diskontinuitäten aufgeteilt, so daß sich beide um je einen Teilbetrag ändern.** Gilt Gl. (2.2) für den ZnO/c-Si-Kontakt (siehe hierzu s. 11), so läßt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit des Leitungsband-Offsets ΔE_C und den Barrierenhöhen der Majoritätsladungsträger herstellen (Elektro-

nen-Barrierenhöhe Φ_n im ZnO/n-Si-Kontakt, Löcher-Barrierenhöhe im ZnO/p-Si-Kontakt, siehe z.B. Abb. A.3a): **Zumindest eine der beiden Barrierenhöhen, Φ_n oder Φ_p, muß temperaturabhängig sein, und z.B. für T = 300 K → 60 K um 40 mV zunehmen, oder beide nehmen je um einen Teilbetrag zu.**
Ist z.B. der Leitungsband-Offset ΔE_C temperaturunabhängig, dann ist mit Gl. (2.2) auch die Elektronenbarrierenhöhe Φ_n im ZnO/n-Si-Kontakt temperaturunabhängig, während die Löcherbarrierenhöhe im ZnO/p-Si-Kontakt dann temperaturabhängig ist. Genau dies spiegelt sich in den C-V-Barrierenhöhen wieder: $\Phi_n^{C\text{-}V}$ ist nahezu temperaturunabhängig, und $\Phi_p^{C\text{-}V}$ hat ungefähr die Temperaturabhängigkeit der Silizium-Bandlückenenergie. **Somit ist gezeigt, daß ΔE_C temperaturunabhängig ist. Es muß daher eine fast vollständige Fixierung des Ferminiveaus an das Si-Leitungsband vorliegen.** (Siehe hierzu auch s. 64f: Die I-V-Barrierenhöhe $\Phi_p^{I\text{-}V}(T)$, ausgewertet mit A^*_{eff} = 32 A/cm^{2}K^2, wurde entsprechend interpretiert.)

Zusammenfassung der Kapitel 6.2.2 und 6.2.3

Die C-V-Charakteristik der ZnO:Ga/n-Si-Dioden ist nahezu ideal; Abweichungen von der Depletion-Näherung können durch eine additive parallele Kapazität (mit vergleichbaren Werten für C_P wie bei allen anderen Proben) und durch das Grenzflächenschicht-Modell von Fonash beschrieben werden.

Die Kontakte zeigen Aktivierungsenergien von ca. 550 bis 600 mV. Die Probe auf hochohmigem n-Si-Substrat zeigt sehr niedrige Idealitätsfaktoren im Temperaturbereich von 300 bis 100 K.

Für die ZnO:Ga/n-Si-Proben auf mäßig hoch und höher dotiertem Si-Substrat ist eine nahezuideale I-V-Charakteristik nur im Temperaturbereich von 300 K bis 180 K vorhanden, für tiefere Temperaturen weicht die I-V-Charakteristik vom idealen Modell der TE ab. Dies äußert sich in einer ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der I-V-Barrierenhöhen und der Idealitätsfaktoren. Diese Temperaturabhängigkeit kann am plausibelsten durch eine laterale Inhomogenität der Barrierenhöhen verursacht sein und wird mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten VBG-Modell am besten beschrieben. Die Ergebnisse der Simulationen weisen auf einen relativen Flächenanteil der Niedrig-Barrieren-Gebiete von ca. 1 $^0/_{00}$ (Probe N141) bzw. ca. 10^{-6} (Probe N123) hin. Es wurden gleichzeitig für die Dioden auf dem höher dotierten Substrat eine breitere Verteilung der Barrierenhöhen ermittelt. Dies ist qualitativ in Einklang mit der mikroskopischen Pinch-Off-Theorie von Tung (Schichtdipol-Näherung, Kap. 2.1.2.5, [TUNG 92]), die für eine schmalere Raumladungszone (höhere Dotierdichte) niedrigere Sattelpunktpotentiale und somit eine größere Barrierenhöhen-Variation vorhersagt.

Es wurden die I-V- und C-V-Ergebnisse von ZnO:Ga/p-Si-Dioden mit denen von ZnO:Ga/n-Si-Dioden, beide Probentypen aus nicht-reaktiver Sputterabscheidung, miteinander verglichen.

Im Wert der effektiven Richardson-Konstanten A^*_{eff} liegen die ZnO:Ga/p-Si-Kontakte im Bereich der theoretischen effektiven Richardson-Konstanten für Metall/p-Si-Kontakte (in Übereinstimmung mit den reaktiv gesputterten ZnO:Al/p-Si-Kontakten). Die ZnO:Ga/n-Si-Kontakte weisen jedoch geringere A^*_{eff} auf: diese sind um einen Faktor 6 bis 30 niedriger als die theoretische effektive Richardson-Konstante für Metall/n-Si-Schottkykontakte.

Beide zeigen Barrierenhöhen-Offsets zwischen C-V- und I-V-Barrierenhöhen; diese betragen ca. 30 bis 110 mV. Simulationen mit den Modellen für eine dünne, quasi-isolierende Schicht an der Grenzfläche ergaben Grenzflächenschicht-Dicken d_i um 2.5 nm, β-Defekt-Zustandsdichten von $8 \cdot 10^{12}/cm^2eV$ und Festladungsdichten D_{QF} von 1 bis $2 \cdot 10^{11}/cm^2$.

Hinsichtlich der Bandanpassung wurden die folgenden Ergebnisse erzielt: Die idealen I-V-Barrierenhöhen $\Phi^{I\text{-}V,0K}$ von Probenpaaren auf p-Si und n-Si, jeweils im selben Versuch hergestellt, addieren sich annähernd zum Potential der Si-Bandlücke, $(1/q) \cdot E_{g,Si}(T=100K) = 1.17$ V. (Die ZnO:Ga-Abscheidung im selben Versuch resultiert in der identischen Bandanpassung.) Auch die Temperaturabhängigkeit der C-V-Barrierenhöhen zeigt, daß in Probenpaaren jeweils identische Bandanpassung vorliegt, d.h., die Barrierenhöhen deuten auf gleiche Leitungsband-Offsets ΔE_C: Während die Kontakte auf p-Si (analog zu den ZnO:Al/p-Si-Kontakten in Kapitel 6.1) einen negativen Temperaturkoeffizienten gemäß der Temperaturabhängigkeit der Si-Bandlückenenergie aufweisen, ist die C-V-Barrierenhöhe bei den Kontakten auf n-Si annähernd unabhängig von der Meßtemperatur. Dies bedeutet, daß das Ferminiveau-Pinning relativ zur Si-Leitungsbandkante, welches bereits in Abschnitt 6.1 aus den I-V- und C-V-Charakteristika von ZnO:Al/p-Si-Proben gefolgert wurde, durch die ZnO:Ga/p-Si- und /n-Si-Dioden bestätigt wird.

7 Diskussion

Mittels temperaturabhängiger I-V- und C-V-Messungen wurden n^+-ZnO/c-Si-Kontakte im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht. Die Meßdaten und die Ergebnisse (Barrierenhöhen, Idealitätsfaktoren, Temperaturabhängigkeit, Vergleich mit Modellen) wurden in Kapitel 6 vorgestellt; die wichtigsten Befunde und Folgerungen finden sich in den Zusammenfassungen der Kapitel 6.1.1/6.1.2, 6.1.3, sowie 6.2.1 und 6.2.2. In diesem Kapitel sollen diese Ergebnisse **gemeinsam** unter dem Aspekt des Transports, der Bandanpassung und der Grenzfläche diskutiert werden.

Insbesondere wurden Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur des ZnO/c-Si-Kontakts durchgeführt. Dazu wurde hauptsächlich Rasterelektronenmikroskopie (REM) angewendet. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) lieferten wertvolle Ergebnisse zur Erörterung der Grenzflächeneigenschaften.

7.1 Transport über die Grenzfläche

In diesem Abschnitt soll ein anschauliches Bild der **prinzipiellen Transportmechanismen** über die Grenzfläche des gesputterten n^+-ZnO/c-Si-Kontakts entworfen werden.

Es werden die ermittelten **Transportgrößen** aus Kapitel 6 resümiert und **idealisierte Banddiagramme** (ohne Grenzflächenschicht) konstruiert. Anhand der Banddiagramme werden die **relevanten Barrierenhöhen** und die **energetischen Wege der Ladungsträger** diskutiert, jeweils für den n^+-ZnO/n-Si- und den /p-Si-Heterokontakt. Die Rolle von **Grenzflächenzuständen** für den Transport werden in Kapitel 7.2.1 diskutiert.

Allgemein sei zu Kapitel 7.1 noch angemerkt:

- ◊ Die Diskussion des Transports in Kap. 7.1 bezieht sich auf alle nicht-getemperten und auf die in Vakuum getemperten Proben: Die im Rahmen der Arbeit verwendeten unterschiedlichen Sputterabscheidungsverfahren – reaktives DC-Sputtern aus metallischem Target (Ergebnisse in Kapitel 6.1) und nicht-reaktives rf-Sputtern aus keramischem Target (Ergebnisse in Kapitel 6.2) – sowie die Vakuum-Temperung der Proben bewirken keinen grundsätzlichen, signifikanten Unterschied im Transport, wie sich bei Betrachtung der Richardson-Konstanten (Tabellen 6.1.1 und 6.2.3) zeigt.
- ◊ Die Transportgrößen der in atomarem Wasserstoff getemperten Proben werden in Kapitel 7.2.1/Absatz „Vergleich mit H-Plasma-getemperten Kontakten“ und im darauffolgenden Absatz besprochen, da sich deutliche Unterschiede im Transportverhalten zeigen. Die Ergebnisse dieser Proben belegen den Zusammenhang zwischen Grenzflächentransport, Rekombination und Grenzflächendefekten, der auch für die nicht-getemperten und Vakuum-getemperten Kontakte eine herausragende Bedeutung hat.

Nahezu idealer Transport über die Grenzfläche

Die meisten der im Rahmen der Arbeit untersuchten Proben zeigten eine nahezu ideale Charakteristik im Sinne der Thermionischen Emission (I-V) und der Depletion-Näherung (C-V); hierzu seien die ermittelten **I-V-Transportgrößen** aus Kapitel 6 wiedergegeben:

- Der **Idealitätsfaktor** ist **niedrig**, mit Werten zwischen 1 und 1.1. Der niedrige Wert ist in einem großen Temperaturbereich ungefähr **konstant** (ca. **260 K bis mindestens 100 K**) (siehe Tabellen 6.1.1, 6.2.1 und 6.2.3, sowie Abb. 6.1.6, 6.2.4 und 6.28 (Probe n193)).

- Im Richardson-Plot der Sättigungsstromdichten j_0 zeigen sich **konstante Aktivierungsenergien** ($\log(j_0/T^2)$ ist eine lineare Funktion der inversen Temperatur) über einen Temperaturbereich von **300 K bis mindestens 100 K**. Die ermittelten Aktivierungsenergien haben Werte von ca. **0.4 eV bis 0.67 eV** (siehe Abb. 6.1.4, 6.2.3, 6.2.6, Tabellen 6.1.1, 6.2.1, 6.2.3).

- Der als **effektive Richardson-Konstante** zu interpretierende y-Achsabschnitt im Richardson-Plot liegt **für alle ZnO/p-Si-Kontakte** mit Werten **zwischen 20 und 100 A/cm^{2}K^2** (siehe Tabellen 6.1.1 und 6.2.1) in derselben Größenordnung wie der theoretische Wert der effektiven RK für **Metall/p-Silizium-Kontakte**, **$A^*_{eff,theor.} \approx 32$ A/cm^{2}K^2** [SZE 81].

Diese Befunde können so interpretiert werden, daß der relevante Transportmechanismus der Ladungsträger über die Grenzfläche durch thermionische Emission gegeben ist, und daß es sich dabei um einen Schottkykontakt-artigen Transport handelt.

Im Folgenden soll dieser Transportmechanismus anhand von Banddiagrammen diskutiert und veranschaulicht werden.

Banddiagramme und relevante Barrierenhöhen

Zur eindeutigen Konstruktion der Banddiagramme eines Heterokontakts legt man sich auf eine bestimmte Temperatur fest (für Abb. 7.1 wurde T = 300 K gewählt). Erforderlich ist die Kenntnis folgender Größen:

- Die **Bandlückenenergien der Halbleiter:** $E_{g,Si} = 1.12$ eV (300 K), $E_{g,ZnO} \approx 3.4$ eV (die Genauigkeit von $E_{g,ZnO}$ ist für die Beschreibung des Transports nicht relevant, siehe Kap. 2.0, s. 11 oben).
- Die **energetische Differenz Ferminiveau – Leitungs-/bzw. Valenzband** im Silizium-Volumen, **ξ_n bzw. ξ_p:** Die Größe ξ kann für Silizium anhand Gleichung (A.2) berechnet werden, wenn die **Ladungsträgerdichte**, n bzw. p, oder die **Dotierkonzentration**, N_D bzw. N_A, im Si-Substrat bekannt ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden n^{VdP} und p^{VdP} anhand von Vander-Pauw-Leitfähigkeitsmessungen bestimmt (Tabelle 3.1), sowie $N_D{}^{C\text{-}V}$ und $N_A{}^{C\text{-}V}$ anhand der C-V-Untersuchungen. Es wurde festgestellt, daß für alle Proben – bis auf die ZnO/p-Si-Maskendioden – $N_D{}^{C\text{-}V}$ mit n^{VdP} und $N_A{}^{C\text{-}V}$ mit p^{VdP} gut übereinstimmt.
- Einer der **Bandoffsets, ΔE_C oder ΔE_V**. Wir wählen hierzu **ΔE_C**, da er zwei Vorteile gegenüber ΔE_V bietet:
  - ΔE_C ist nahezu **temperaturunabhängig** (siehe Abb. 6.2.7 und Kapitel 6.2.3)
  - Während ΔE_V mit ca. 3 eV (siehe s. 11) offensichtlich keinen direkten Zusammenhang mit den experimentell ermittelten Löcherbarrieren $q\cdot\Phi_p{}^{I\text{-}V}$ von ca. 0.5 bis 0.7 eV hat, ist ΔE_C durch die Ermittlung der Elektronenbarrierenhöhe der ZnO/n-Si-Kontakte, $\Phi_n{}^{I\text{-}V}$, **bereits annähernd bestimmt** (ΔE_C und $q\cdot\Phi_n{}^{I\text{-}V}$ unterscheiden sich im „idealen“ Fall nur durch den Betrag der Bildkraft $q\cdot\Delta\Phi_{BK}$). Mit den sehr niedrigen Idealitätsfaktoren von ca. 1.01 (Probe n193) steht fest, daß sonstige barrierenvermindernde Prozesse vernachlässigt werden können. Es gilt also $\Delta E_C = E_{akt}(\text{n-Si}) + q\cdot\Delta\Phi_{BK}$.

Abb. 7.1 zeigt konstruierte und berechnete Banddiagramme am Beispiel einer ZnO:Ga/n-Si-Probe und einer ZnO:Ga/p-Si-Probe, die im selben Versuch hergestellt wurden, n123 und p133. Ein Leitungsband-Offset von ΔE_C = 600 meV für Probe n123 diente zur Konstruktion des Banddiagramms (a) in Abb. 7.1. Ein ähnlicher Wert, ΔE_C = 610 meV ergibt sich für Probe p133 (unter Verwendung von $E_{akt}(p\text{-}Si) + q\cdot\Delta\Phi_{BK} = q\cdot\Phi_p$ und Gl. (2.2) für 300 K). Die Konstruktion des Banddiagramms (b) in Abb. 7.1 für den gesputterten n^+-ZnO/p-Si-Kontakt ergibt sich aus der Diskussion der Bedeutung der ermittelten Aktivierungsenergie bzw. Barrierenhöhe, wie im übernächsten Absatz „Transport im n^+-ZnO/p-Si-Kontakt“ erläutert wird.

Die ansonsten zur Konstruktion verwendeten Parameter sind ξ_n = 0.196 V und ξ_p = 0.215 V (aus $n^{VdP} \approx N_D^{C\text{-}V} = 1.4\cdot10^{16}$ cm^{-3} und $p^{VdP} \approx N_A^{C\text{-}V} = 2.4\cdot10^{15}$ cm^{-3}, für T = 300 K). Zur Berechnung der Bandpotentiale wurde Gl. (2.20) verwendet, und zwar die ersten drei Summanden ohne den Δ-Term. Der hierzu benötigte Wert der Bandverbiegung V_{b0} und die Breite der Raumladungszone W_{RLZ} ergeben sich aus den Gleichungen (A.1) und (A.6), mit den Barrierenhöhen von beispielsweise Φ_n(n123) = 600 mV und Φ_p(p133) = 510 mV.

Transport im n^+-ZnO/n-Si Kontakt:

Für den n^+-ZnO/n-Si-Heterokontakt kann mit einem einfachen Argument belegt werden, daß der Transport qualitativ wie in einem Metall/n-Halbleiter-Kontakt funktioniert – Minoritätsladungsträger (Löcher beim ZnO/n-Si-Kontakt) sind mengenmäßig am Strom praktisch nicht beteiligt; die Majoritätsladungsträger Elektronen dominieren im gemessenen Diodenstrom. Zum Überqueren der Grenzfläche werden sie thermionisch vom ZnO-Ferminiveau $E_{F,ZnO}$ über die Barriere gehoben und ins Si-Gebiet emittiert (Sperrstrom) oder thermionisch und mit der angelegten Spannung über die Barriere gehoben und ins ZnO-Gebiet emittiert (Vorwärtsstrom).

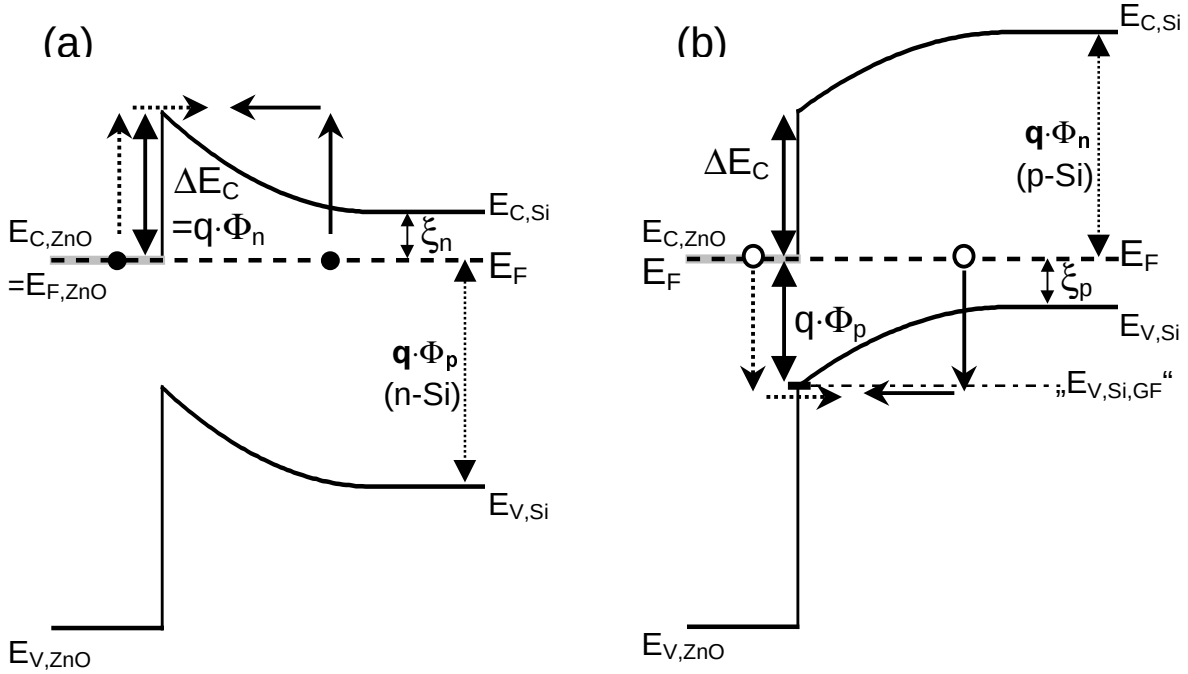


Abb. 7.1: Banddiagramme für n^+-ZnO/n-Si (a) und n^+-ZnO/p-Si (b) bei T=300 K und V_a=0V.
Beispiel: Probe n123. ΔE_C = 0.6 eV, ξ_n = 0.196 V.
Beispiel: Probe p133. Φ_p(300 K) = 0.51 V, ξ_p = 0.215 V, ΔE_C = (1.12 V – 0.51 V =) 0.61 V.
●: Elektron, ○: Loch, ⟶: energetischer Weg in Vorwärts-, ⋯⋯➤: in Sperrichtung
Die Bildkraftabsenkung ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Man betrachte zur Argumentation Abb. 7.1(a):

Für die Löcher würde eine Löcherbarriere Φ_p(n-Si) der Höhe $(E_F - E_{V,Si})/q$ gelten, was einer Potentialdifferenz von ca. 0.9 eV entspräche. Mithilfe von Generations-/Rekombinations- oder Tunnelprozessen in der / durch die Si-Raumladungszone kann zwar die zu überwindende Barrierenhöhe vermindert werden; dann ist aber ein dementsprechend erhöhter Idealitätsfaktor zu erwarten. Im Experiment wurden weder eine Aktivierungsenergie um 0.9 eV, noch konstant hohe Idealitätsfaktoren beobachtet.

Der einzige signifikante Unterschied zum Metall-Halbleiter-Kontakt besteht in A^*_{eff}, der experimentell ermittelten Richardson-Konstante: Sie liegt um einen Faktor von etwa 6 bis 30 unter der theoretischen Richardson-Konstante für Metall/n-Si-Kontakte. Eine Verminderung von A^*_{eff} durch zusätzliche oder stärkere Streuprozesse in der Raumladungszone, als für die theoretische Berechnung von Crowell und Sze angenommen wurden [SZE 81], kann ausgeschlossen werden. Daher kann gefolgert werden, daß die Elektronen (mit der potentiellen Energie $E_{pot} > \Phi_n$) die Grenzfläche des gesputterten n^+-ZnO/n-Si-Kontakts nicht ganz ungehindert passieren können. Dies kann durch eine, im Vergleich zur Zustandsdichte an der Metall-Silizium-Grenzfläche, „effektiv verminderte Zustandsdichte“ bedingt sein, siehe Fazit des Abschnitts 7.2.1.

Transport im n^+-ZnO/p-Si Kontakt:

Zum Löchertransport im ZnO/p-Si-Kontakt folgt eine relativ ausführliche bildliche Betrachtung des Transportvorgangs, da erfahrungsgemäß nicht wenige Festkörperphysiker den Begriff des Quasi-Lochs im Leitungsband eines Halbleiters zunächst zurückweisen oder anzweifeln.

Für den n^+-ZnO/p-Si-Kontakt wird mit den folgenden Argumenten belegt, daß der Transport qualitativ wie in einem Metall/p-Halbleiter-Kontakt funktioniert: **(1)** Minoritätsladungsträger (Elektronen im ZnO/n-Si-Kontakt) sind mengenmäßig am Strom praktisch nicht beteiligt; die Majoritätsladungsträger **Löcher dominieren** im gemessenen Diodenstrom. **(2)** Die **Löcher** müssen hierzu nicht die hohe Barriere von $E_{F,ZnO} - E_{V,ZnO}$ (d.h., inklusive des Valenzband-Offsets) überwinden, sondern **nehmen energetisch den gleichen Weg wie Löcher im Metall/p-Si-Kontakt**. Wir betrachten zur Argumentation Φ_n(p-Si), Φ_p(p-Si) und die dick eingezeichneten Pfeile in Abb. 7.1(b).

Zu (1): Wir wenden hier dasselbe Argument wie im Absatz „Transport im /n-Si-Kontakt“ an: **Minoritätsladungsträger im n^+-ZnO/p-Si Kontakt** sind **Elektronen**, für die die **Elektronenbarriere Φ_n^p** gilt. Z.B. in Vorwärtsrichtung verliefe der energetische Weg eines solchen Elektrons von $E_{F,ZnO}$ ins Si-Leitungsband, $E_{C,Si}$. Dazu müßte es die **Potentialdifferenz Φ_n(p-Si) = $(E_{C,Si} - E_F)/q$** überwinden, die in diesem Fall ebenfalls **ca. 0.9 V** (wie Φ_p(n-Si) ≈ 0.9 V) entspricht. Diese Potentialdifferenz Φ_n(p-Si) ist als gestrichelter Pfeil rechts in Abb. 7.1b eingezeichnet. Jedoch wurden für die ZnO/p-Si-Dioden, wie bei den ZnO/n-Si-Dioden, ebenfalls keine Aktivierungsenergien von 0.9 eV und auch keine konstant hohen Idealitätsfaktoren (n_{Rek} ≈ 1.5 - 2) festgestellt.

Mit den experimentell ermittelten Barrierenhöhen Φ_p von 0.5 V bis ca. 0.7 V, sowie den recht niedrigen Idealitätsfaktoren um 1.06 folgt, daß der Strom im gesputterten n^+-ZnO/p-Si-Kontakt von den Majoritätsladungsträgern, den Löchern dominiert wird.

Zu (2): In einem idealen Heterokontakt nach Anderson [ANDE 62] käme für die Löcher nur der energetische Weg vom ZnO-Valenzband $E_{V,ZnO}$ zum Si-Valenzband $E_{V,Si}$ (Sperrichtung) bzw. umgekehrt (Flußrichtung) in Frage. Diese Möglichkeit des Transports ist aus energetischen

Gründen völlig irrelevant, da hierzu eine Barriere von mehr als 3 eV zu überwinden wäre. In einem solchen idealen Heterokontakt würden die Elektronen mit der oben genannten Barrierenhöhe von 0.9 V den Transport bei weitem dominieren. Es bleibt daher als plausibelster energetischer Weg die in Abb. 7.1 (b) eingezeichnete Version: Die Löcher haben die Möglichkeit, vom Si-Valenzband zum ZnO-Leitungsband zu gelangen, so wie die Löcher in einem vergleichbaren Metall/p-Si-Kontakt (siehe Abb. A.4, rechts).

Der Löcherstrom zur Metallseite und im Bereich des Metall-Ferminiveaus ist in einem Metall/p-Si-Schottkykontakt ohne weiteres möglich: Die Löcher mit einem Impuls zur Grenzfläche und einer potentiellen Energie $E_{pot} \geq E_{V,Si,GF}$ können direkt in die besetzten Zustände der Metallbänder fließen (siehe hierzu auch Abb. A.4b, im Anhang). Dort thermalisieren sie mit einer hohen Geschwindigkeit $v > v_R$ (v_R: siehe Kapitel 2.1.1.1) zum Ferminiveau [SZE 81]. Umgekehrt können Löcher in Sperrichtung vom Metall in den p-Halbleiter über die Barriere Φ_p emittieren [COWL 65] (siehe Abb. A.4c).

Der Begriff des Lochs im Metall ist in diesem Zusammenhang angebracht, sowohl in den tieferen Niveaus unterhalb des Ferminiveaus (z.B. hinterläßt ein Elektron, das thermisch von einem Niveau E_{vorher} zum Ferminiveau angeregt wird, nach der Besetzungsstatistik ein Loch bei E_{vorher}) als auch im Bereich des Ferminiveaus (ein Elektronenstrom, der auf dem Ferminiveau in eine bestimmte Richtung fließt, entspricht einem Löcherstrom in die entgegengesetzte Richtung, ebenfalls auf dem Ferminiveau).

Im gesputterten n^+-ZnO/p-Si-Kontakt müssen im Prinzip dieselben Prozesse hinsichtlich des Löcherstroms über die Grenzfläche funktionieren wie in einem Metall/p-Si-Kontakt. Abb. 7.1b zeigt am Beispiel der Probe p133 das Banddiagramm im Gleichgewicht (V_a = 0V). Eingezeichnet sind die Löcher, die in Flußrichtung (durchgezogene Pfeile) und in Sperrichtung (gepunktete Pfeile) die Löcherbarriere Φ_p=0.51 V (bei T=300 K) überwinden und die Grenzfläche überqueren.

Um diese Vorgänge physikalisch zu beschreiben, hilft es, den oben ausgeführten Begriff des Lochs im Metall auf ein (Quasi-)Loch im ZnO-Leitungsband (am Ferminiveau) zu übertragen: Ein Loch, das sich in der ZnO-Bandlücke befindet, kann dort nicht existieren bzw. verweilen. Durch Thermalisierung bzw. Rekombination kann ein Loch jedoch zum ZnO-Ferminiveau gelangen. Am ZnO-Ferminiveau kann das Loch im selben Sinne existieren und fließen, wie dies (siehe oben) für Löcher am Ferminiveau eines Metalls ausgeführt wurde. Oder mit anderen Worten: Löcher im ZnO kann man sich als unbesetzte Zustände im ZnO-Leitungsband vorstellen.

Die Ähnlichkeit zum Metall/p-Silizium-Kontakt manifestiert sich auch in der experimentellen effektiven Richardson-Konstante, die in Übereinstimmung mit der theoretischen Richardson-Konstante $A^*_{theor.}$ für Metall/p-Silizium-Kontakte ist. Wäre kein schneller Übergang – von der Grenzfläche zum ZnO-Ferminiveau – möglich, so würde die effektive Richardson-Konstante dementsprechend vermindert sein.

Im Metall/p-Si-Kontakt erfolgt dieser Übergang mit mindestens der effektiven Rekombinationsgeschwindigkeit v_R (Kapitel 2.1.1.1).

Für den ZnO/p-Si-Kontakt ist wahrscheinlich, daß eine Grenzflächen-Rekombination diesen schnellen Übergang ermöglicht, wobei die Grenzflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit S gleich hoch sein muß wie $v_{R,p}$ beim Metall/p-Si-Kontakt, um $2 \cdot 10^6$ cm/s (Kapitel 2.1.1.1), oder höher. Ist S so hoch, gilt im Prinzip die thermionische Emission nach dem Modell für die Me-

tall/p-Si-Barriere, und die Sättigungsstromdichte läßt sich mit Gl. (2.5) beschreiben [RAU 99]. Ist S niedriger als $v_{R,p}$, so wird der Löcherstrom begrenzt; dann läßt sich die Stromdichte mit Gl. (2.12) mit $S < v_R$ beschreiben – oder man wendet die Gleichungen (2.4) und (2.5) an, und stellt eine verminderte effektive Richardson-Konstante fest.

Für S = 0 entspräche der ZnO/p-Si-Kontakt dem „klassischen" Heterokontakt nach dem Anderson-Modell [ANDE 62], so daß die Elektronenbarriere mit $\Phi_n \approx 0.9$ V den Transport bestimmen würde. Da, wie bereits erwähnt, keine Aktivierungsenergien von 0.9 eV beobachtet wurden, und Rekombinationsprozesse in der Raumladungszone wegen den niedrigen Idealitätsfaktoren ausgeschlossen werden können, gilt S>>0, und die Analogie zum Metall/p-Si-Schottkykontakt.

Erörterung im Kontext des bisherigen Literaturstands

Gemeinsam ist allen Veröffentlichungen zu Transportprozessen in ZnO/c-Si-Kontakten aus Sputterdeposition, daß gleichrichtendes Verhalten für die ZnO/c-Si-Kontakte berichtet wird. Unterschiedliche Ergebnisse und Interpretationen in den Veröffentlichungen werden im Folgenden knapp resümiert, und hinsichtlich der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit kommentiert.

- Wasa et al. [WASA 71] untersuchten ZnO/p-Si-Proben nur bei einer Temperatur (Raumtemperatur) und nur mittels I-V. Zur Deutung des Idealitätsfaktors wird der Multistep-Tunnel-Transport in GaAs/Ge-Dioden zitiert. In dem kurzen Artikel ist nur eine Kennlinie bei Raumtemperatur dargestellt, die auf gleichrichtendes Verhalten der Dioden schließen läßt. Aussagen über relevante Transportprozesse sind allerdings aus einer einzelnen Kennlinie nicht möglich.
- Tansley et al. [TANS 84] untersuchten ihre, aus keramischem Target rf-gesputterten, Dioden ebenfalls nur mittels I-V-Messungen. Fits der I-V-Charakteristik wurden mit einer Diodengleichung unter Berücksichtigung des Serienwiderstands R_S durchgeführt. Demnach hat R_S eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Es werden äußerst hohe Idealitätsfaktoren von $n \approx 4.6 – 7.8$ festgestellt. Den ZnO-Schichten wird eine Ladungsträgerkonzentration von nur $2.5 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} zugeschrieben, so daß für die Raumladungszone eine Breite von $W_{RLZ,ZnO} \approx 10$ nm berechnet wird. Dies kann für nominell undotiertes, aus keramischem Target reaktiv rf-gesputtertes ZnO-Material erwartet werden [WEND 96]. Aus den Idealitätsfaktoren wird gefolgert, daß die Diodencharakteristik durch negativ geladene Grenzflächenzustände im Zusammenhang mit einem Spannungsabfall über der ZnO-Raumladungszone bestimmt wird. Niedrige Sättigungsströme werden dem lokal beschränkten Kontakt zwischen Silizium und polykristallinem ZnO zugeschrieben.

Das verwendete Modell ist allerdings teilweise fragwürdig. So behaupten die Autoren, daß im ZnO/n-Si-Heteroübergang gleichrichtendes Verhalten nur durch die Anwesenheit von negativen Grenzflächenladungen ausreichend hoher Dichte bewerkstelligt werde [SHAR 74]. Der Einfluß der oxidischen Grenzflächenschicht, die u.a. von Tansley beschrieben wird [RAVE 80], geht in die Modellbetrachtungen nicht ein.

Die I-V-Messungen wurden nur bei drei unterschiedlichen Temperaturen, nämlich bei 0, 28 und 100 °C durchgeführt. Die Vorwärts-I-V-Kennlinien sind nur bis zu einer Spannung von 0.3 V dargestellt. Für solche ZnO/c-Si-Heteroübergänge mit ZnO-Schichten, deren Ladungsträgerkonzentration noch nicht im Bereich der Entartung liegt, hätten Tansley und Owen anhand von I-V-Messungen bei tieferen Temperaturen konkretere Aussagen über die Transportprozesse erzielen können.

- Brehme et al. [BREH 95] untersuchten ZnO:Al/c-Si-Maskendioden aus reaktiver DC-Magnetron-Sputterabscheidung u.a. anhand von I-V- und C-V-Messungen. I-V-Messungen wurden im Temperaturbereich von 300 K bis 100 K durchgeführt. Es wird ein von der thermionischen Emission abweichendes Verhalten festgestellt. Zur Deutung der Temperaturabhängigkeit der Kennlinien-Steigungen (i.e. des Idealitätsfaktors) werden die Rekombinations-Tunnel-Prozesse von Donnelly und Milnes [DONN 66] zitiert.

Die Interpretation von Brehme et al. ist insofern ungenau, daß der Tunnelprozess nicht spezifiziert wird, z.B. anhand eines Banddiagramms [SINH 97]. Des weiteren werden hinsichtlich des Tunnel-Modells keine quantitativen Rechnungen präsentiert, wie auch die Temperaturabhängigkeit der effektiven Idealitätsfaktoren oder Barrierenhöhen nicht quantitativ wiedergegeben wird. Ein bedeutender Einfluß von jeglichen Tunnelprozessen auf die I-V-Charakteristik dieser Proben kann ausgeschlossen werden: Die von Brehme et al. untersuchten Proben wurden in derselben Anlage, unter vergleichbaren Depositionsparametern und mit gleichartigen Schattenmasken angefertigt, wie die Maskendioden, deren Ergebnisse in Kapitel 6.1.3 vorgestellt werden. Die I-V-Kennlinien bei Brehme et al. sind hinsichtlich ihrer Form und Temperaturabhängigkeit in Übereinstimmung mit den in Kapitel 6.1.3 gezeigten I-V-Kennlinien (Abb. 6.1.9). Angesichts der Ergebnisse in Kapitel 6.1.1, 6.1.2 und 6.1.3 kann gefolgert werden, daß die naßchemisch prozessierten Proben den Normalfall darstellen, **während bei den Maskendioden eine Störung der Diodeneigenschaften vorliegen muß**. Im Rahmen der Diskussion der Barrierenhöhen-Inhomogenität kann gefolgert werden, daß es nicht ein spezieller (Tunnel-artiger) Transportmechanismus ist, der die nicht-ideale I-V-Charakteristik verursacht. Ladungsträger gelangen in den Maskendioden-Kontakten **ebenfalls per Thermionischer Emission** über die Grenzfläche. Die inhomogene Barrierenhöhe bewirkt den bevorzugten Transport über Gebiete niedriger Barrierenhöhe, so daß die effektiven Barrierenhöhen und Idealitätsfaktoren temperaturabhängig sind.

- Fenske et al. [FENS 96] haben wiederum Maskendioden, die mit denen bei Brehme et al. vergleichbar sind, anhand von I-V und C-V-Messungen untersucht. Das Abweichen der I-V-Daten vom Modell der thermionischen Emission (Temperaturabhängige Barrierenhöhen und Idealitätsfaktoren) wird der Dominanz von Multistep-Tunnel-Rekombination zugeschrieben. Bei Anwesenheit einer ZnS- bzw. ZnSe-Zwischenschicht zeigen die Proben von Fenske et al. I-V-Charakteristiken, die sich mittels Thermionischer Emission gut beschreiben lassen, bei konstanten Idealitätsfaktoren von $n \approx 1.2$. Es wird gefolgert, daß die ZnS-/ZnSe-Zwischenschicht den Tunnelprozeß durch Passivierung von Grenzflächenzuständen wirksam unterdrücken kann, so daß der Transportprozeß der Thermionischen Emission dominiert.

Zur Interpretation und zur Herangehensweise der Autoren gelten dieselben Anmerkungen wie in obiger Diskussion der Ergebnisse von Brehme et al. Des weiteren muß die Interpretation hinsichtlich der Wirkung der Zwischenschichten korrigiert werden. Nicht das Einbringen der Zwischenschicht hat die I-V-Charakteristik verändert, sondern sehr wahrscheinlich die Tatsache, daß zur Herstellung der Zwischenschicht-Dioden keine Kontaktmasken an der Grenzfläche zum Silizium verwendet wurden. Die dünnen ZnS- bzw. ZnSe-Schichten wurden ganzflächig abgeschieden; Diodenstrukturen entstanden erst durch Verwenden von Masken bei der darauffolgenden ZnO- oder Metallabscheidung (siehe [FENS 96]).

- Sundaram und Khan [SUND 97] untersuchten rf-gesputterte ZnO/p-Si- und /n-Si-Kontakte anhand von I-V-Messungen. Die I-V-Kennlinien werden von Sundaram und Khan nicht gezeigt. Im Aktivierungsplot lassen sich ihre Sättigungsströme j_0 hinsichtlich der Thermio-

nischen Emission auswerten, so daß Aktivierungsenergien bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie wird mit dem Leitungsband-Offset ΔE_C gleichgesetzt. Die Annahme der Schottky-Emission von Ladungsträgern über eine Potentialbarriere für sowohl p-Typ- als auch n-Typ-Heterokontakte ist die Folgerung aus der logarithmischen Abhängigkeit der Sättigungsströme von der inversen Temperatur. Dies ist in Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Annahmen und Ergebnisse. Die Idealitätsfaktoren werden jedoch von Sundaram und Khan nicht erwähnt. Sie zeigen außerdem im Aktivierungsplot nur einen kleinen 10^3/T-Temperaturbereich von ca. 2.97 bis 3.38 (entspricht ca. 335 K bis 295 K).

Im Vergleich zu den zitierten Arbeiten wurden zum Transport in gesputterten (n^+-)ZnO/c-Si-Kontakten im Rahmen der vorliegenden Arbeit insgesamt wesentlich präzisere, eindeutigere und letztendlich konsistentere Ergebnisse erzielt – als Folge der Untersuchung im Temperaturbereich von T = 300 K bis T ≤ 100 K und mit adäquaten Modellen, sowie unter Berücksichtigung von strukturellen Besonderheiten (siehe Kap. 7.3).

7.2 Eigenschaften der Grenzfläche im gesputterten ZnO/c-Si-Kontakt: Grenzflächenschicht und Defekte

Im Abschnitt 7.1 wurde der Transport der Ladungsträger über die Grenzfläche im ZnO/c-Si-Kontakt anhand von idealisierten Banddiagrammen beschrieben. Dabei wurde gezeigt, daß die wesentlichen Transporteigenschaften denen eines Metall/n-Si- bzw. eines Metall/p-Si-Schottkykontakts entsprechen. Der Vergleich der I-V- mit der C-V-Charakteristik in Kapitel 6.1.2 und 6.2.2 belegt die Anwesenheit einer dünnen, quasi-isolierenden Grenzflächenschicht und von direkt daran angrenzenden Grenzflächenzuständen. Der Beitrag der Grenzflächenzustände zu den Transporteigenschaften im gesputterten ZnO/c-Si-Kontakt wird in diesem Abschnitt diskutiert.

7.2.1 Grenzflächen-Rekombination: β-Defekte

- Aus den Betrachtungen zum Transport über die Grenzfläche in Kapitel 7.1 stellt sich die Frage nach der Ursache für den schnellen Rekombinationsprozeß beim ZnO/p-Si-Kontakt: Zinkoxid und Silizium besitzen nominell in dem relevanten Energiebereich (zwischen $E_{V,Si,GF}$ und $E_{F,ZnO}$, siehe Abb. 7.1b) keine Zustände, die eine Thermalisierung bzw. Rekombination ermöglichen. Die hohe effektive Richardson-Konstante weist auf die Existenz von Defektzuständen an der Grenzfläche hin. Es soll in diesem Abschnitt die Defektdichte abgeschätzt und erörtert werden, welcher Art diese Defekte sind.
- Anders ist die Situation beim ZnO/n-Si-Kontakt: Die (unbesetzten) Leitungsbandzustände im ZnO, die die thermionische Emission in Vorwärts- und Sperrichtung ermöglichen, existieren analog zum Metall-Halbleiter-Kontakt, so daß gemäß dem idealisierten Banddiagramm in Abb. 7.1a auch ein Transport analog zum M-S-Kontakt erwartet werden kann (vgl. Abb. A.3 und A.4 im Anhang). Für den ZnO/n-Si-Kontakt wurde jedoch eine effektive Richardson-Konstante ermittelt, die um einen Faktor 6 bis 30 niedriger ist als die theoretische effektive Richardson-Konstante für den Metall/n-Si-Kontakt. Demnach wird in diesem Fall die Stromdichte der thermionisch emittierten Elektronen über die Grenzfläche etwas behindert, im Vergleich zum Metall/n-Si-Kontakt. Mögliche Ursachen dafür werden ebenfalls in Abschnitt 7.2.1 diskutiert.

Grenzflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit und Defektdichte beim ZnO/p-Si-Kontakt

Grenzflächen-Rekombination am Hetero-Übergang wird in einer Arbeit von Rau et al. theoretisch betrachtet. Demnach bestimmt die Rekombinationsgeschwindigkeit S an der Grenzfläche den Übergang zwischen einem Schottkydioden-artigen und einem Heteroübergang-artigen Transport [RAU 99]. Die Art des hier vorliegenden Rekombinationsprozesses ist nicht bekannt, z.B., ob die Rekombination noch innerhalb der Si-Oberfläche, zwischen Si und ZnO oder zwischen Si und der Grenzflächenschicht stattfindet. Es wird daher im Folgenden angenommen, daß sich die Rekombinationsgeschwindigkeit mit der Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit S nach Groves [GROV 67] beschreiben läßt; Groves verwendet dieselbe Größe S auch zur Beschreibung der Rekombination an der SiO_2/c-Si-Grenzfläche. Aufgrund der Niedriginjektion gilt dann Gl. (2.13),

$$S = v_{th} \cdot \sigma \cdot N_{ST} \quad \text{bzw.} \quad S = (\pi \cdot k \cdot T) \cdot v_{th} \cdot \sigma \cdot D_{ST}$$

aus welcher bei Kenntnis des Einfangquerschnitts σ die Flächendichte der Defekte bzw. der Defektzustände abgeschätzt werden kann. Die Einfangquerschnitte σ von Rekombinationszentren an der SiO_2/c-Si-Grenzfläche und an der SiN/c-Si-Grenzfläche werden mit 10^{-15} und 10^{-14} cm^2 [ALBO 99], sowie mit $5 \cdot 10^{-15}$ und 10^{-14} cm^2 angegeben [ELMI 96], wobei die Querschnitte für Elektronen und für Löcher etwa gleich hoch sind.

Mit $\sigma = 10^{-14}$ cm^2 und $v_{th} = 1 \cdot 10^7$ cm/s ergibt sich aus $S \geq 1.7 \cdot 10^6$ cm/s eine untere Grenze für die Defektdichte zu $N_{ST} \geq 1.7 \cdot 10^{13}/cm^2$, für die Annahme eines einzelnen Trap-Niveaus. Für eine energetisch kontinuierliche Verteilung der Defektzustände resultiert aus Gl. (2.13, rechts) $D_{ST} \geq 2.1 \cdot 10^{14}/cm^2 eV$.

Vergleich mit H-Plasma-getemperten Kontakten

In Abschnitt 7.1 wurden nur die Transporteigenschaften der unbehandelten (d.h. nicht-getemperten) Kontakte diskutiert. Betrachtet man die im H-Plasma getemperten Proben, so findet man interessante, ergänzende Hinweise auf die Transporteigenschaften: Für diese Proben (NN-Proben in Kapitel 6.1.2) wurden deutlich reduzierte effektive Richardson-Konstanten ermittelt, die um einen Faktor 10^2 bis 10^3 niedriger liegen als bei den nicht-getemperten und bei den in Vakuum getemperten Proben. Wird die Beschränkung des Sättigungsstroms auf eine Beschränkung der Grenzflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit („Flaschenhalsprinzip“) zurückgeführt, so heißt dies, daß S mindestens um denselben Faktor abgenommen hat. Da N_{ST} in Gl. (2.13) linear eingeht, entspricht dies einer Abnahme der (Zustands-)Dichte der Rekombinationszentren N_{ST} bzw. D_{ST} ebenfalls um mindestens einen Faktor von 10^2 bis 10^3. Die reduzierte $S^H \approx 10^4$ cm/s ergibt, mit den obigen σ, $N_{ST} \approx 10^{11}/cm^2$ und $D_{ST} \approx 10^{12}/cm^2 eV$.

Das Einbringen von atomarem Wasserstoff ist bekanntlich eine wirkungsvolle Methode zur Passivierung von Defekten im Halbleitervolumen (z.B. von Korngrenzen-Defekten in polykristallinem Silizium) [NICK 98]. Auch wird diese Methode zur nachträglichen Grenzflächen-Passivierung der SiO_2/Si-Grenzfläche eingesetzt [IKED 97]. Ikeda et al. untersuchten mittels Lebensdauermessungen die Rekombinationsgeschwindigkeit an der SiO_2/Si-Grenzfläche. Bei einer 10-minütigen 400°C-Temperung in einer H-Atmosphäre stellten sie ebenfalls eine Reduktion der Rekombinationsgeschwindigkeit um mindestens zwei Größenordnungen fest, während

entsprechende Temperbehandlungen in N_2-Atmosphäre und in H-Atmosphäre mit einem geringen Anteil atomaren Wasserstoffs keine so starke Reduktion in S bewirkten [IKED 97].

$D_{St\beta}$ aus den Simulationen der Grenzflächenschicht-Eigenschaften

In Kapitel 6.1.2 wurden Simulationen des Idealitätsfaktors n und der C-V-Barrierenhöhe $\Phi^{C\text{-}V}$ beschrieben, die in Anlehnung an das Modell von Fonash [FONA 83], für eine Grenzflächenschicht mit Grenzflächenzuständen durchgeführt wurden.

- Ein wichtiges Ergebnis dieser Simulationen besteht darin, daß die Zustandsdichte $D_{St\beta}$ von „β-Zuständen“ bei den H-Plasma-getemperten Kontakten deutlich geringer ist als bei den unbehandelten und den im Vakuum getemperten Proben. Die relative Abnahme von $D_{St\beta}$ durch die H-Plasma-Temperung konnte aus den Simulationen auf ein bis drei Größenordnungen beziffert werden.
- Die Abnahme von $D_{St\beta}$, berechnet aus der Zunahme von n und $\Phi^{C\text{-}V}$, ist also ungefähr in Übereinstimmung mit der Abnahme von D_{ST}, abgeschätzt aus der Abnahme von A^*_{eff}. Daraus folgt, daß die sogenannten β-Defekte genau diejenigen Defekte sind, welche die Grenzflächen-Rekombination ermöglichen.
- Aufgrund der Wechselwirkung mit den ebenfalls vorhandenen „α-Defekten“ ist der Simulationsparameter $D_{St\beta}$ jedoch nicht eindeutig, wenn $D_{St\alpha}$, die Zustandsdichte der α-Defekte, nicht bekannt ist. Verwendet man die α-Defektdichten aus dem folgenden Abschnitt 7.2.2, die aus der Modellierung der Barrierenhöhen mit einem Ferminiveau-Pinning-Modell resultieren, $D_{St\alpha} \approx 1 - 3\cdot10^{12}/cm^2eV$ für die „U“-Probenserie, und $D_{St\alpha} < 2.5\cdot10^{11}/cm^2eV$ für die getemperten „U“-Proben, so liefern die Simulationen $D_{St\beta} \approx 3.5\cdot10^{13}/cm^2eV$ für die unbehandelten ZnO:Al/p-Si-Kontakte und $D_{St\beta} \approx 4\cdot10^{13}/cm^2eV$ für die Vakuum-getemperten ZnO:Al/p-Si-Kontakte.
  Entsprechend ergibt sich mit $D_{St\alpha} \approx 5\cdot10^{11} - 1\cdot10^{12}/cm^2eV$ für die ZnO:Ga/Kontakte $D_{St\beta} \approx 5\cdot10^{13} - 1\cdot10^{14}/cm^2eV$.
- Die Ergebnisse bezüglich $D_{St\beta}$ aus den Grenzflächenschicht-Simulationen der Idealitätsfaktoren sind also ungefähr in Übereinstimmung mit den Dichten N_{ST} bzw. den Zustandsdichten D_{ST} von Rekombinationszentren aus der Betrachtung der effektiven Richardson-Konstanten.

Die quantitative Besetzung der β-Defektzustände läßt sich per Definition ([FONA 83], siehe Kapitel 2.1.2.4) durch die Lage des Ferminiveaus auf der Metallseite berechnen, beim n^+-ZnO/c-Si-Kontakt also durch die Lage des ZnO-Ferminiveaus $E_{F,ZnO}$. Diese Besetzungsbedingung kann räumlich so interpretiert werden, daß die β-Defekte auf der ZnO-Seite der Grenzfläche liegen, im Gegensatz zu den „α-Defekten“, die der Si-Seite der Grenzfläche zuzuordnen sind. Wir betrachten dazu im Folgenden die Struktur der Grenzfläche und der Grenzflächenschicht:

Struktur der Grenzflächenschicht

Transmissionselektronenmikroskopische (TEM-) Aufnahmen von reaktiv gesputterten ZnO:Al/c-Si-Proben wurden von Ina Sieber et al. veröffentlicht [SIEB 98]. Die Proben wurden, wie die Proben in Kapitel 6a, in der ehemaligen TCO-Sputteranlage der Abteilung SE1/HMI Adlershof hergestellt. Aus dieser Veröffentlichung zeigt Abb. 7.2 zwei TEM-Aufnahmen, wel-

che die Grenzflächenregion in hoher Auflösung demonstrieren. Zum Vergleich dazu zeigt Abb. 7.3 den Grenzflächenbereich eines ZnO/c-Si-Kontakts, ebenfalls mittels TEM aufgenommen [SIEB 99], wobei die ZnO-Schicht dieser Probe aus einer UHV-MOMB-Abscheidung stammt [LAMM 98, MEIE 99]. Alle drei Bilder sind in Querschnittsansicht dargestellt.

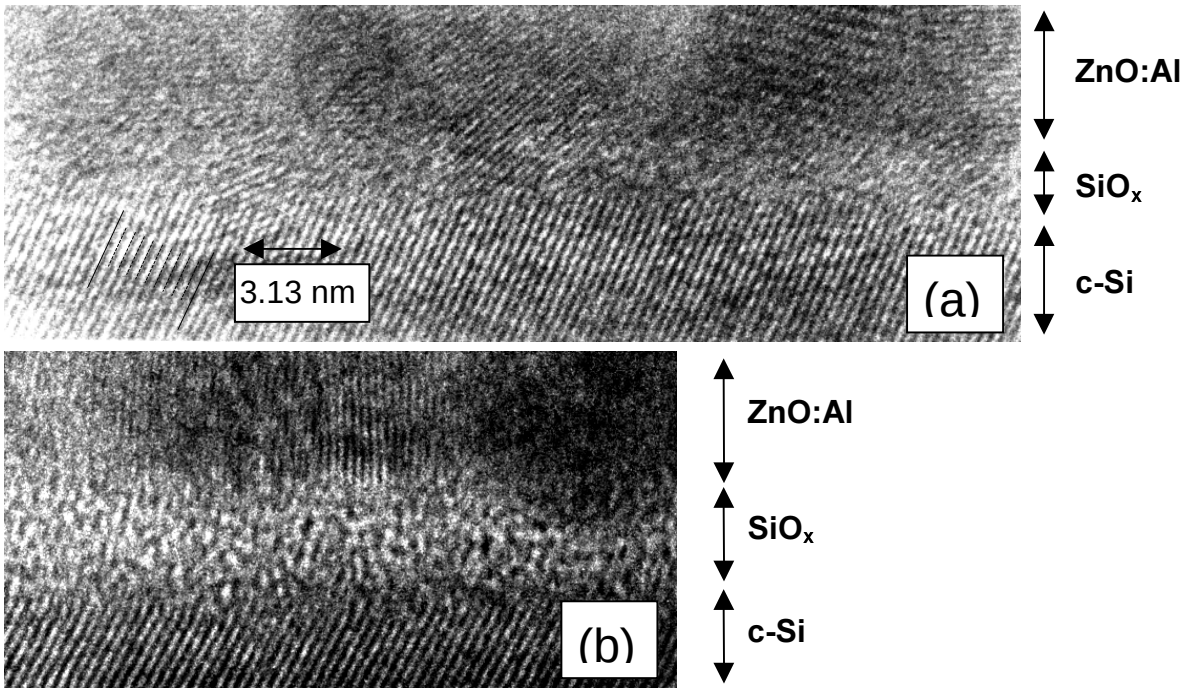


Abb. 7.2:
Grenzflächenregion von ZnO:Al/c-Si-Kontakten, ZnO:Al aus reaktiver Sputterdeposition. (a) Al-Gehalt im ZnO: 2.4%$_{at}$. (b) Al-Gehalt 8.6%$_{at}$. (Kontakte nicht getempert).

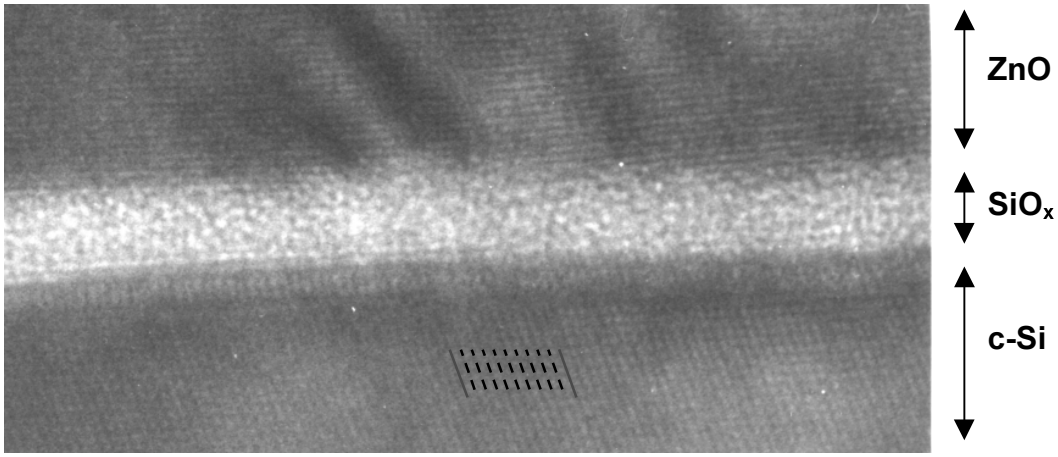


Abb. 7.3:
Grenzflächenregion eines ZnO/c-Si-Kontakts, ZnO aus MOMB-Abscheidung, Probe von U. Meier [MEIE 99]. Hochauflösende TEM-Aufnahme von I. Sieber [SIEB 99]. Der Maßstab entspricht dem in Abb. 7.2 (Markierung: 10 Netzebenen mit je 3.13 Å Abstand).

Zunächst sollen einige strukturelle Befunde in Abb. 7.2 diskutiert werden. Die Grenzflächenregion der gesputterten Schichten weist das von Sieber et al. [SIEB 98] diskutierte Grenzflächenoxid auf:

Zwischen dem Bereich der gleichmäßigen Silizium-Netzebenen des kristallinen c-Si-Substrats (unterer Bildbereich in Abb. 7.2 und 7.3) und dem Bereich der Säulen des poly- bzw. nanokristallinen, gesputterten Zinkoxids (oben) befindet sich ein „Band“ mit deutlichem Helligkeitskontrast. Dieses zeichnet sich durch Abwesenheit von struktureller Ordnung aus, die Phase kann daher als amorph bezeichnet werden. Mittels ortsaufgelöster EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy: Elektronen Energie Verlust Spektroskopie) wurde lokal die Zusammensetzung dieser amorphen Schicht analysiert; hierbei wurden die Komponenten Silizium und Sauerstoff detektiert [SIEB 98]. Der Maßstab in den hier abgebildeten TEM-Aufnahmen kann aus den Netzebenen des kristallinen Si-Substrats abgelesen werden: der Netzebenenabstand mißt 3.13Å. Die durchschnittliche Dicke der SiO_x-Schicht beträgt demnach ca. 4 - 6 nm (durch eine leichte Verkippung der Proben bei den TEM-Untersuchungen erscheint die Grenzflächenschicht etwas dünner [SIEB 98]). In einer der TEM-Aufnahmen mit geringerer Auflösung (hier nicht abgebildet) ist die Ansicht eines größeren Probenbereichs gegeben, über ca. 200 nm in der Breite. Diese belegt, daß die Grenzflächenschichtdicke lateral etwas variiert, wobei die minimale Dicke auf ca. 2 nm, und die maximale Dicke auf ca. 10 nm abgeschätzt werden kann. Dünne Bereiche sind möglicherweise mit einem direkten Wachstum der ZnO:Al-Körner direkt ab der c-Si-Oberfläche korreliert, siehe Abb. 7.2a, wo kleine kristalline Bereiche an einigen Stellen in dem amorphen Band zu erkennen sind.

Entstehung des Grenzflächenoxids – Erörterung anhand von Literaturzitaten

Ein unbeabsichtigtes Oxid kann sich beim Kontakt einer sauerstoffhaltigen Verbindung mit Silizium bilden, z.B. bei ITO/c-Si-Kontakten aus Spray-Pyrolyse-Abscheidung [KOBA 91]. Bei anderen ZnO/c-Si-Kontakten, die mit einer sanften Abscheidungsmethode präpariert wurden, wird die Bildung bzw. nachträgliche Verdickung eines Grenzflächenoxids der Diffusion von Sauerstoff aus der Atmosphäre durch die nicht-dichte ZnO-Schicht zugeschrieben [KOBA 85, BAIK 99]. So muß z.B. auch bei dem ZnO/c-Si-Kontakt in Abb. 7.3 die Grenzflächenschicht, die höchstwahrscheinlich ein SiO_x darstellt, nachträglich entstanden sein.

Es ist anzunehmen, daß vor allem der reaktive Sputterprozeß mit kinetischen Energien der Sauerstoffionen um 40 eV und anderen, teilweise höherenergetischen Teilchen [WEND 96] ein nicht-stöchiometrisches Oxid mit strukturellen Defekten (z.B. Leerstellen) produziert. So demonstrierten z.B. Raven et al. mittels XPS die Anwesenheit von SiO an der Grenzfläche zwischen ZnO und c-Si [RAVE 80]. Auch beim nicht-reaktiven Sputtern entsteht unmittelbar ein nicht-stöchiometrisches Oxid, welches Meier et al. mittels XPS in-situ nachwiesen. Hierbei herrschten UHV-Bedingungen in der Präparationskammer direkt vor der Sputterdeposition, es war also praktisch kein Sauerstoffrestdruck vorhanden [MEIE 99]. Kim et al. erzeugten eine SiO_x-Schicht auf c-Si durch Ionenstrahl-Oxidation der c-Si-Oberfläche und untersuchten mit einer speziellen RBS-Methode hochaufgelöst Stöchiometrieprofile. Damit wurde an der Grenzfläche zum c-Si ein amorpher Si-Bereich, an der Oberfläche eine Oxidschicht ($SiO_{1.6}$ bzw. SiO_2), und dazwischen eine Suboxidschicht (SiO) festgestellt [KIM 97].

Ein solches nicht-stöchiometrisches Oxid besitzt vermutlich eine große Dichte an O- und Si-Leerstellen, nicht-abgesättigten Bindungen (Dangling Bonds) und anderen Defekten. Defekte dieser Art rufen akzeptorische und donatorische Zustände im Oxid hervor, deren Niveaus im Prinzip in der gesamten Bandlücke des Oxids verteilt sein können. So erzeugen Dangling Bonds

z.B. im amorphen Silizium sogenannte „Tailzustände“, die von den energetischen Kanten der a-Si-Bandlücke weit in die Bandlücke hineinragen.

Defektniveaus innerhalb der Bandlücke des Grenzflächenoxids können zum einen für die Transparenz des Oxids gegenüber Elektronen und Löchern verantwortlich sein, zum anderen ermöglichen sie im Fall des ZnO/p-Si-Kontakts die Grenzflächen-Rekombination.

Ein strukturell perfektes Oxid hätte hingegen einen stark isolierenden Charakter. Thermisch erzeugte Oxidschichten weisen bei Raumtemperatur spezifische Widerstände von ca. 10^{15} Ωcm auf [SRIV 85]. Relativ perfekte Oxide aus thermischer Oxid-Präparation mit nur wenigen nm Dicke (> 2.5 nm) behindern den Stromfluß vergleichbar der Wirkung eines hohen Serienwiderstandes. Die I-V-Kennlinien von MOS-Kontakten zeigen in Fluß- und Sperrichtung eine charakteristische Sättigung [SZE 81]. Quantenmechanisches Tunneln von Ladungsträgern durch ein isolierendes Grenzflächen-Oxid würde sehr geringe Oxid-Dicken erfordern, damit eine hohe effektive Richardson-Konstante resultiert. So beträgt für eine Dicke von 10Å und eine Oxid-Barrierenhöhe von 2 eV die Transmission $T_t = 6 \cdot 10^{-7}$: die effektive Richardson-Konstante wäre also um einen Faktor von mehr als 10^6 reduziert (siehe Kapitel 2.1.2.4, Gl. (2.15)). Dies trifft für die experimentell gefundenen Richardson-Konstanten sowohl der nicht-getemperten n^+-ZnO/p-Si-Kontakte, als auch der n^+-ZnO/n-Si-Kontakte keineswegs zu. Kobayashi et al. interpretieren ihre Ergebnisse an ITO/c-Si-Kontakten zwar mit diesem Tunnelmodell, erklären aber die hohen Sättigungsstromdichten mit der ungleichmäßigen Dicke des Grenzflächen-Oxids, sowie den suboxidischen Bindungen (aus XPS-Untersuchungen), die zu einer reduzierten Bandlücke und Defektniveaus in der Bandlücke führen können. Als Transportprozeß der Elektronen durch das Oxid wird ein Hopping-Transport über Defekte vorgeschlagen [KOBA 91].

Die Zustandsdichte in der SiO_x-Schicht kann noch auf eine weitere Art abgeschätzt werden. Wir nehmen man, daß die Grenzflächenschicht aus SiO_2 besteht, dessen Atomdichte $6.6 \cdot 10^{22}$ Atome/cm^3 beträgt. Befindet sich im SiO_2 an Stelle jedes zehnten bis 100sten Atoms ein Defekt, der einen Zustand in der SiO_2-Bandlücke erzeugt, so beträgt die Volumendefektdichte $N_{St,Vol}$ $6.6 \cdot 10^{20}$ bis $6.6 \cdot 10^{21}$ cm^{-3}. Dies läßt sich mit der Grenzflächenschicht-Dicke $d_i \approx 5$ nm in eine Flächendichte N_{ST}, und mit der SiO_2-Bandlückenenergie von 9 eV in eine Zustandsdichte D_{ST} (energetische Gleichverteilung der Zustände) umrechnen, so daß
$N_{ST} \approx 3.3 \cdot 10^{14}$ bis $3.3 \cdot 10^{15}$/cm^2 und $D_{ST} \approx 3.7 \cdot 10^{13}$ bis $3.7 \cdot 10^{14}$/cm^2eV resultieren.

Die so abgeschätzte Zustandsdichte D_{ST} ist ungefähr in Übereinstimmung mit den D_{ST} und $D_{St\beta}$ aus den beiden oben beschriebenen Methoden (Rekombination, s. 107, und Spannungsabhängigkeit der Grenzflächenschicht, s. 108), welche ebenfalls Werte von ca. 10^{13}- 10^{14}/cm^2eV liefern.

Fazit

Die nicht-isolierenden Eigenschaften des Grenzflächenoxids und die Ähnlichkeit der I-V-Charakteristik mit der von Metall/Silizium-Kontakten führen beim gesputterten ZnO/c-Si-Kontakt zu dem Schluß, daß strukturelle Defekte im Grenzflächenoxid eine hohe Dichte von Zuständen in der (nominellen) Oxid-Bandlücke verursachen, über welche die Löcher und Elektronen praktisch ungehindert die Grenzfläche passieren können, und welche die Grenzflächen-Rekombination ermöglichen:

- Im Fall der unbehandelten ZnO/p-Si-Kontakte liegt demnach in dem relevanten Energiebereich zwischen $E_{F,ZnO}$ und $E_{V,Si,GF}$ (siehe Abb. 7.1b) eine ausreichend hohe Dichte von Defekten bzw. Defektzuständen vor. Die Defektdichte ändert sich offensichtlich nicht durch eine Temperung in Vakuum bei 400°C: die effektive Richardson-Konstante und der Idealitätsfaktor sind gleich hoch wie bei den unbehandelten Proben. Die Temperung in einem H-Plasma mit hohem Anteil atomaren Wasserstoffs hingegen heilt einen großen Anteil der Defekte aus. Dies ist der hohen Diffusion des atomaren Wasserstoffs und seiner Fähigkeit, nichtabgesättigte Bindungen (und sonstige Defekte) zu passivieren, zuzuschreiben.
- Für die Elektronen im ZnO/n-Si-Kontakt befindet sich der relevante Energiebereich zwischen $E_{F,ZnO}$ und $(E_{F,ZnO} + \Delta E_C)$. Auch hier muß eine hohe Dichte an Defektzuständen vorliegen, um Elektronen die Passage durch die ca. 2.5 nm dicke Oxidschicht zu ermöglichen. (Rekombinationszustände sind nicht erforderlich). Die Defektzustandsdichte muß jedoch etwas geringer sein als im oben erwähnten Bereich zwischen $E_{F,ZnO}$ und $E_{V,Si,GF}$, da die effektive Richardson-Konstante bei den ZnO/n-Si-Kontakten niedriger ist als der theoretische Wert der Richardson-Konstante für Metall/n-Si-Kontakte.

7.2.2 Bandanpassung: α-Defekte

Eine weitere Frage gilt der Bandanpassung des gesputterten ZnO/c-Si-Systems. So zeigt z.B. Abbildung 7.1 die schematischen Banddiagramme eines Proben-Paars (im selben Versuch hergestellt), deren Barrierenhöhen Φ_n und Φ_p sich annähernd zur Silizium-Bandlückenenergie addieren. Im Banddiagramm drückt sich dies dadurch aus, daß der Leitungsbandoffset, hier $\Delta E_C \approx 0.6$ eV, praktisch identisch ist. Die Abscheidung im selben Versuch bewirkte also dieselbe Bandanpassung. Für andere Probenpaare, bei denen ΔE_C 0.56 eV (Proben n141 und p151) und ca. 0.45 eV (ZnO:Al/Maskendioden auf n-Si und p-Si) beträgt, wurde entsprechendes festgestellt.

Die Barrierenhöhen aus den Kapiteln 6.1 und 6.2 zusammenfassend wird klar, daß unterschiedliche Abscheidungsbedingungen beim Sputtern der ZnO-Schichten in unterschiedlichen Barrierenhöhen bzw. Bandanpassungen resultieren. Einige Parameter können hierbei ausgeschlossen werden: (a) Depositionsdauer, (b) Dotierkonzentration des Si-Substrats und (c) Al-Gehalt im ZnO (in dieser Arbeit nicht dargestellt).

Zu (a): Die Maskendioden, deren Ergebnisse in Kapitel 6.1.3 beschrieben sind, wurden mit Abscheidungsdauern von 20 bis 50 s hergestellt. Die Barrierenhöhen der Dioden bei 300 K variieren im Bereich von ca. 0.62 – 0.67 eV (Abb. 6.1.12). Es ist kein systematischer Zusammenhang zwischen der Abscheidungsdauer und der BH erkennbar. Die Variation liegt daher einer statistischen Schwankung der BHs von Probe zu Probe zugrunde. Die statistische Schwankung wird hierbei durch die vorhandenen strukturellen lateralen Inhomogenitäten jeweils innerhalb der Dioden verstärkt, da diese strukturellen Inhomogenitäten von Probe zu Probe etwas unterschiedlich ausfallen (vgl. Abb. 7.8(b) mit 7.8(c): Probe p63 und Probe n75).

Zu (b): Ein Unterschied in der Donatorkonzentration des n-Si-Substrat von mehr als zwei Größenordnungen liegt bei den ZnO:Ga/n-Si-Proben n193 und n123 mit $6 \cdot 10^{13}$ cm^{-3} (n193) und $1.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} (n123) vor. Ihre I-V-Barrierenhöhen Φ^{0K} (Tabellen 6.2.3, 6.2.4) stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein; die Probe p133 ($N_A = 2.4 \cdot 10^{15}$, im selben Versuch hergestellt

wie n123) hat eine I-V-Barrierenhöhe Φ^{0K}, die von einer entsprechenden Bandanpassung (gleicher Bandoffset ΔE_C) zeugt (siehe Kap. 6.2.3 und Tabellen 6.2.3, 6.2.4).

Daher wird im Folgenden die Abhängigkeit der ermittelten Barrierenhöhen von dem Depositionsparameter Sputterleistung untersucht und unter dem Aspekt der Bandanpassung diskutiert.

Experimentelle Barrierenhöhen der gesputterten n⁺-ZnO/c-Si-Kontakte

Abb. 7.4 zeigt die Barrierenhöhen aus Kapitel 6.1 und 6.2, aufgetragen über der Sputterleistungsdichte P_{SP} (untere x-Achse). P_{SP} wurde hierzu aus der Sputterleistung P_{Sp} und der aktiven Fläche des Sputterplasmas berechnet (siehe Kapitel 3.2, 3.3); dadurch ist ein Vergleich zwischen den ZnO:Al/- und ZnO:Ga/c-Si-Proben, die in unterschiedlichen Sputteranlagen hergestellt worden sind, möglich. Die eingetragenen Barrierenhöhen sind die „idealen" I-V-Barrierenhöhen Φ^{0K} (bei T = 0 K): hierzu wurden der Bildkrafteffekt berücksichtigt, für die ZnO:Al/p-Si-„Maskendioden" der Wert der „homogenen" Barrierenhöhe, und für die ZnO:Ga/n-Si-Kontakte die ideale Charakteristik bei hohen Temperaturen verwendet, siehe Tabellen 6.1.3, 6.1.4 und 6.2.3. Die getemperten ZnO:Al/p-Si-Kontakte wurden mit 0.53 ± 0.3 V bei $P_{SP} = 0$ V eingetragen, siehe hierzu im übernächsten Abschnitt, s. 116.

Dem Verlauf der Φ^{0K} in Abb. 7.4 ist zu entnehmen, daß der Trend der Barrierenhöhen mit der Sputterleistungsdichte nicht nur für die unbehandelten ZnO:Al/p-Si-Proben gilt, sondern für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten gesputterten n^+-ZnO/c-Si-Kontakte:

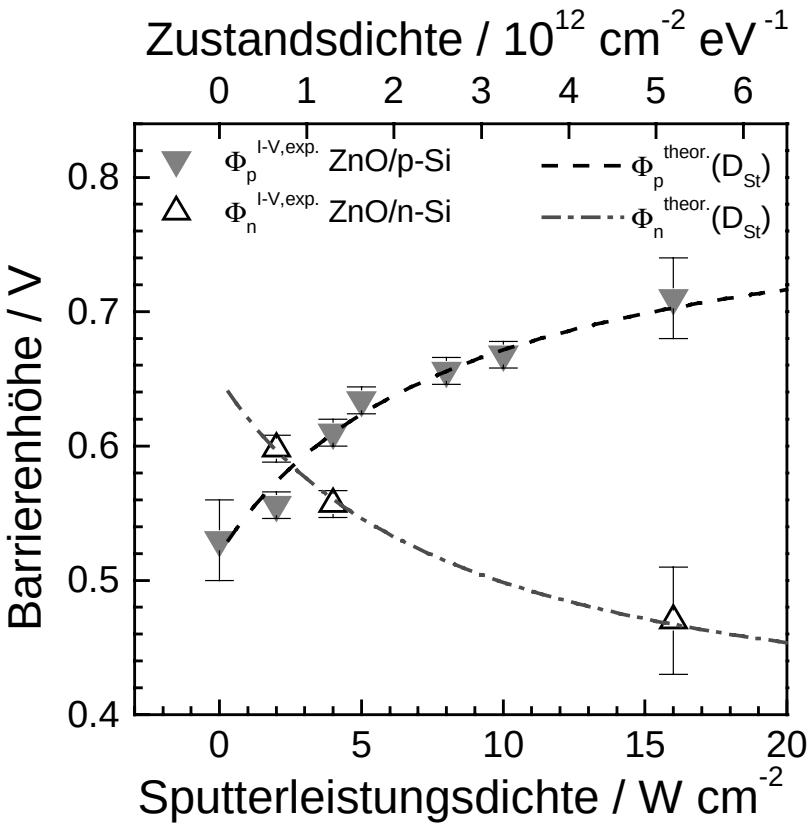


Abb. 7.4:
I-V-Barrierenhöhen Φ^{0K} ($\Phi^{I\text{-}V}(T=0\ K)$) der gesputterten n^+-ZnO:Al/c-Si-Kontakte (Symbole, untere x-Achse). Theoretische Barrierenhöhen nach dem Ferminiveau-Pinning-Modell von Cowley und Sze (Linien, obere x-Achse).

Die Dioden auf p-Si weisen eine monotone Zunahme der Barrierenhöhe Φ_p mit zunehmender P_{SP} auf, während die Dioden auf n-Si eine abnehmende Barrierenhöhe Φ_n mit zunehmender P_{SP} haben.

Diese Trends in der Barrierenhöhe sind in Übereinstimmung mit Befunden an Metall/c-Si-Schottkykontakten, bei welchen das Metall mit Sputtermethoden und ähnlichen Verfahren (Ionenstrahl- und Elektronenstrahl-Deposition) auf das Si-Substrat aufgebracht wurde [AURE 84, PAZ 84]. Die Effekte auf die Barrierenhöhen werden in diesen Arbeiten einer Sputterplasma-induzierten Beschädigung der Si-Oberfläche zugeschrieben. Die mit der Oberflächen-

beschädigung einhergehenden Defekte verursachen Zustände in der Si-Bandlücke nahe der Grenzfläche, die sich in zahlreichen tiefen Störstellenniveaus äußern, wie Auret et al. mittels DLTS ausführlich nachgewiesen haben [AURE 84, PAZ 84].

Unter dem Aspekt der sputterinduzierten Grenzflächendefektzustände sollen daher im Folgenden die Barrierenhöhen der gesputterten n^+-ZnO/c-Si-Dioden mit dem Modell für Ferminiveau-Pinning von Cowley und Sze [COWL 65] (Kapitel 2.0) verglichen werden:

Ferminiveau-Pinning

Anhand Gl. (2.3) wurden theoretische Barrierenhöhen Φ_n und Φ_p in Abhängigkeit von der Zustandsdichte D_{St} berechnet (Linien in Abb. 7.4, obere x-Achse). Um die theoretischen Barrierenhöhen direkt mit den experimentellen Barrierenhöhen zu vergleichen, wurde angenommen, daß die Dichte von sputterinduzierten Defekten, und somit die Dichte von pinnenden Zuständen proportional zur Sputterleistungsdichte ist. Zhao et al. demonstrieren, für Indium-Phosphid, die Proportionalität der Oberflächendefektdichte zur Stromdichte [ZHAO 00], während aus den Daten von Laegreid, für Silizium und für den Bereich der Spannungen um 80 V - 500 V [LAEG 61], eine Linearität der Sputter-Ausbeute mit der Sputterspannung gefolgert werden kann (siehe Abb. 7.5).

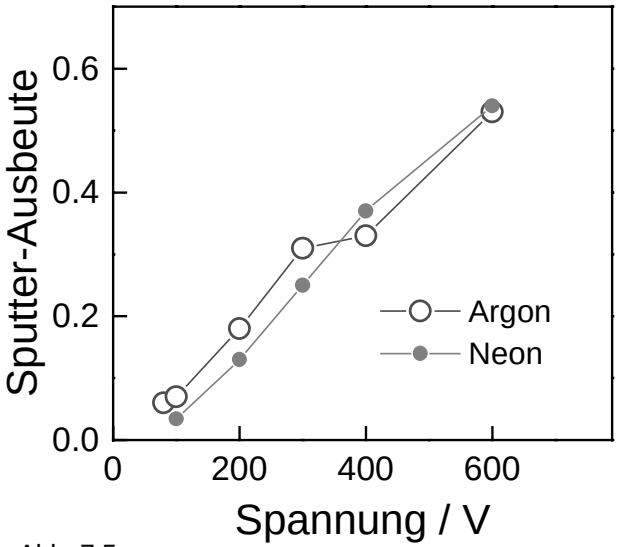


Abb. 7.5:
Abhängigkeit der Sputter-Ausbeute für Silizium in einem Sputterplasma mit Argon- bzw. Neon-Ionen (ausgeschlagene Si-Atome pro Ion) von der Sputter-Spannung. Daten aus [LAEG 61].

Die beiden x-Achsen in Abb. 7.4 sind auf folgende Weise korreliert: Die untere x-Achse, P_{SP}□, wurde mit dem empirisch bestimmten Faktor C_1:=$3.25 \cdot 10^{11}$ multipliziert, und wurde als obere x-Achse in Abb. 7.4 eingefügt. Über dieser wurden die theoretischen Barrierenhöhen, $\Phi = \Phi(D_{St})$, aufgetragen. Diese Annahme bedeutet, pro W/cm^2 werden $3.25 \cdot 10^{11}$ Zustände/cm^{2}eV erzeugt. Eine Ausbeute von sehr ähnlichem Wert wurde von Zhao et al. für Indium-Phosphid ermittelt [ZHAO 00].

Bei gegebener „defektfreier“ Bandanpassung mit den Barrierenhöhen Φ_n^{MS} und Φ_p^{MS}:=$E_{g,Si}$ - Φ_n^{MS} hängt die „gepinnte“ Barrierenhöhe Φ_n und Φ_p vom Pinning-Parameter γ ab. Es wurde für die Rechnung angenommen, daß die Variation des Pinning-Parameters γ durch eine Variation der Grenzflächen-Zustandsdichte D_{St} erfolgt (Gl. (2.3b)). Φ_n^{MS} und das Neutralniveau ϕ_0 waren die variablen Simulationsparameter. Die invariablen Parameter d_i und ε_i wurden auf d_i = 4 nm und $\varepsilon_i = 2 \cdot \varepsilon_0$ gesetzt. Für die letzten beiden Parameter wurde vereinfachend angenommen, daß die Grenzflächenschichtdicke und die dielektrische Konstante der Grenzflächenschicht bei allen untersuchten Proben den gleichen Wert hat. Beide theoretische Kurven, Φ_n und Φ_p, wurden mit demselben Parametersatz berechnet.

Es wurden zusätzlich Rechnungen mit probenspezifischen Annahmen bezüglich der Grenzflächenschichtdicke d_i durchgeführt. Für die ZnO:Ga/c-Si-Proben resultierten aus den Grenzflä-

chenschicht-Simulationen Werte für d_i von 1.75 bis 3 nm (Tabelle 6.2.5), für die ZnO:Al/p-Si-Proben 5 – 7.5 nm (s. 72). Dabei ergeben sich nur kleine Abweichungen um höchstens 0.035 V im Vergleich zu den in Abb. 7.4 dargestellten theoretischen Φ_n und Φ_p. Abb. 2.4(a) zeigt die entsprechenden theoretischen Kurven für Schichtdicken d_i von 2, 4 und 6 nm. Die monotone Ab- bzw. Zunahme der Φ in Abhängigkeit von D_{St} und die Größenordnung des relevanten D_{St}-Bereichs von $10^{12}/cm^2eV$ bleiben erhalten.

Des weiteren wurden entsprechende Rechnungen für einen beschränkten Energiebereich der Zustände mit Zustandsdichte D_{St} nach dem Gleichungssystem (A.9) bis (A.11) (siehe Anhang) durchgeführt. Die schematische Darstellung eines solchen beschränkten Bereichs im ZnO/n-Si-Banddiagramm findet sich in Abb. 2.2b. Abb. 2.4(b) zeigt Kurven für verschiedene Intervallbreiten. Für die Zustandsdichten der Größenordnung $10^{12}/cm^2eV$ (siehe Abb. 7.4) und den oben genannten Parametersatz ergibt sich hieraus, daß die Kurve nach dem diskreten Modell annähernd in Übereinstimmung mit der Kurve nach dem kontinuierlichen Modell ist, wenn der Parameter BR (halbe Breite des Intervalls) 0.15 eV oder mehr beträgt, entsprechend einem Intervall [ϕ_0 - 0.15 eV; ϕ_0 + 0.15 eV].

Die experimentellen Barrierenhöhen aller untersuchten Proben können, mittels Cowley und Szes Näherung des Bardeen-Modells zum Ferminiveau-Pinning in Metall-Halbleiter-Kontakten, mit einem gemeinsamen Parametersatz gut beschrieben werden (Abb. 7.4, Linien und Symbole). Es kann gefolgert weren, daß partielles Ferminiveau-Pinning bei der Bandanpassung in gesputterten n^+-ZnO/c-Si-Kontakten eine wesentliche Rolle spielt. Als Ergebnisse folgen aus den Barrierenhöhen-Simulationen:

- Für Sputterleistungsdichten von 2 W/cm² bis 16 W/cm² liegt die **Dichte der pinnenden Defektzustände D_{St}** im Bereich **$5 \cdot 10^{11}$ bis $5 \cdot 10^{12}/cm^2eV$**.
- Das **pinnende Neutralniveau** ϕ_0 liegt für die gesputterten ZnO/c-Si-Kontakte **bei $\phi_0 = 0.8 \pm 0.05$ eV oberhalb der Valenzbandkante**.

  Die Lage des Neutralniveaus deutet darauf hin, daß der energetische Schwerpunkt der pinnenden Grenzflächenzustände in der oberen Hälfte der Si-Bandlücke liegt. Ebenso deutet die Temperaturabhängigkeit der C-V-Barrierenhöhen (s. Kap. 6.2.3) auf Ferminiveau-Pinning relativ zur Si-Leitungsbandkante, d.h., auf pinnende Zustände in der oberen Hälfte der Si-Bandlücke.

  Zur Deutung der pinnenden Grenzflächenzustände und der Lage des Neutralniveaus folgen in den nächsten Abschnitten Vergleiche der Barrierenhöhen- und DLTS-Charakteristika von Metall/Si-Kontakten aus sputternder Präparation (Literatur) und der n^+-ZnO/c-Si-Kontakte.
- Den „ungepinnten" Barrierenhöhen Φ_n^{MS} und Φ_p^{MS} in der zur Berechnung der theoretischen Barrierenhöhen verwendeten Gl. (2.3) liegt das einfache Bandanpassungsmodell nach Schottky und Mott ([SCHO 38], Gl. (2.1)) zugrunde, und somit ist die „Metall"-Austrittsarbeit eine der Simulationsgrößen. Aus den Simulationen ergibt sich für die **ZnO-Austrittsarbeit** ein Wert von $\phi_{ZnO} = 4.7$ eV $\pm$ 0.05 eV.

  Der Wert der ZnO-Austrittsarbeit kann so interpretiert werden, daß der gesputterte ZnO/c-Si-Kontakt für eine kommerzielle photovoltaische Anwendung nicht geeignet ist: Die Barrieren erreichen nur mäßige Höhen (ca. die Hälfte der Si-Bandlückenenergie); um nochmals 0.1 - 0.2 V geringer ist die Bandverbiegung V_{b0}, welche eine obere Grenze für die Leerlaufspannung einer Solarzelle darstellt. Eine erhöhte Barrierenhöhe Φ_p kann zwar mittels höherer

Sputterleistung – durch ein stärkeres Pinning des Ferminiveaus zum Neutralniveau hin – realisiert werden, und somit auch eine erhöhte Leerlaufspannung. Solarzellen, deren Wirkungsgrad von einer solchen defektreichen Grenzfläche abhängt, sind jedoch nicht anzustreben, da ein Ausheilen der Defekte eine Degradation des Zellenwirkungsgrads mit sich zieht (siehe s.122, DuBow-Zitat).

Barrierenhöhen der getemperten Kontakte, Vergleich mit gesputterten Metall/c-Si-Schottky-Dioden (Literatur)

Die gesputterten Kontakte bei Auret et al. weisen für die Metall/n-Si-Dioden zu niedrige, für die Metall/p-Si-Dioden zu hohe Barrierenhöhen auf, im Vergleich zu gleichartigen Dioden, die mittels Aufdampfen des Metalls hergestellt werden. Mit zunehmender Sputterleistung beim Aufsputtern des Metallkontakts nimmt diese Diskrepanz zu. Auret et al. führten an denselben gesputterten Metall/c-Si-Schottkydioden auch Temperbehandlungen bei unterschiedlichen Temperaturen durch. Dabei beobachteten sie ein Ausheilverhalten der Dioden, die Barrierenhöhen von getemperten Kontakten entsprechen den „ursprünglichen“ Barrierenhöhen der gedampften Kontakte [AURE 84].

Die Abnahme der Barrierenhöhe Φ_p bei den getemperten ZnO:Al/p-Si-Proben (Kapitel 6.1.2) entspricht genau diesem Verhalten, und läßt daher auf ein Ausheilen von Grenzflächen-Defekten schließen: Alle Proben, die bei 400°C (in Vakuum oder in H-Atmosphäre) getempert wurden, zeigen Barrierenhöhen im Bereich 0.5 bis 0.54 V. Da bei Auret et al. in der Regel bei 400°C eine Sättigung des Ausheilprozesses eintrat, kann angenommen werden, daß die Ausheilung für 400°C maximal ist, und daher wurden die experimentellen Barrierenhöhen der getemperten Kontakte in Abb. 7.4 bei $P_{SP□} = 0$ eingetragen.

$D_{St\alpha}$ aus den Simulationen der Grenzflächenschicht-Eigenschaften

Aus dem Vergleich der Definitionen im Pinning-Modell von Cowley und Sze und im Grenzflächenschicht-Modell von Fonash folgt, daß es sich bei den pinnenden Defekten um „α-Defekte“ handelt.

Nun sollen nochmals die Ergebnisse der Simulationen des Kapitels 6.1.2 betrachtet werden. Der Vergleich zwischen unbehandelten und getemperten Proben (beide Temperbehandlungen, in Vakuum und in H-Atmosphäre) ergab bei den Simulationen, daß die Zustandsdichte $D_{St\alpha}$ der „α-Defekte“ durch die Temperbehandlungen reduziert worden ist, wobei die relative Abnahme mit einem Faktor ≥ 2 angegeben werden konnte: Ein Indiz, daß beide Modelle dasselbe sehen.

Wie bereits im Abschnitt 7.2.1 erläutert, sind beim Grenzflächenschicht-Modell von Fonash die Werte $D_{St\alpha}$ und $D_{St\beta}$ aufgrund ihrer Wechselwirkung nicht eindeutig. Ist jedoch $D_{St\beta}$ bekannt, so kann $D_{St\alpha}$ aus den Simulationen ermittelt werden. Im Abschnitt 7.2.1 gab es für die unbehandelten Kontakte zwei unabhängige Abschätzungen von $D_{St\beta}$:
$D_{St\beta} \geq 2.1 \cdot 10^{14}/cm^2eV$ (aus A^*_{eff} und S), sowie $D_{St\beta} \approx 4 \cdot 10^{13} - 4 \cdot 10^{14}/cm^2eV$ (Abschätzung einer Defektdichte auf 1/100 bis 1/10 von SiO_2-Atomen).
Mit diesen Werten für $D_{St\beta}$ liefert die Grenzflächenschicht-Simulation z.B. für die Probe U37 $D_{St\alpha} \geq 1 \cdot 10^{13}/cm^2eV$, sowie $D_{St\alpha} \approx 2 \cdot 10^{12} - 2 \cdot 10^{13}/cm^2eV$,
Diese $D_{st\alpha}$ sind ungefähr in Übereinstimmung mit der pinnenden (α-)Zustandsdichte von $3.25 \cdot 10^{12}/cm^2eV$ bei P_{Sp}=10 W/cm² in Abb. 7.4 (für U37).

DLTS-Charakteristika

Anhand von DDLTS-Messungen soll geprüft werden, ob die gesputterten ZnO/c-Si-Proben ähnliche grenzflächen-nahe Defekte aufweisen, wie die gesputterten Metall/c-Si-Schottkydioden bei Auret et al. [AURE 84, AURE 86, PAZ 84].

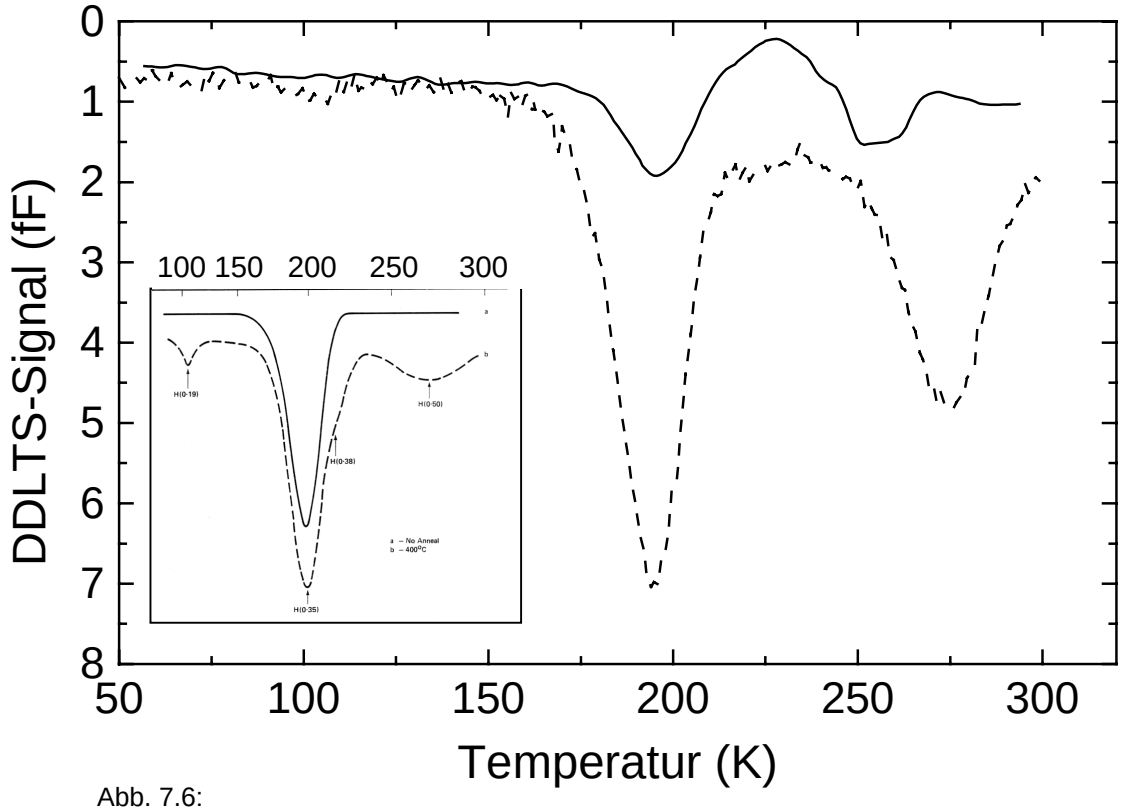


Abb. 7.6:
DLTS- und DDLTS-Spektren von ZnO:Al/p-Si-Dioden, grenzflächen-nah detektiert. (—): Signal der unbehandelten Probe p32; (---): 400°C-getemperte Probe NN37.
Insert: DLTS-Spektren, ebenfalls grenzflächen-nah detektiert, von Mo/p-Si-Schottky-dioden aus Sputterabscheidung. (—): unbehandelte Probe; (---): Probe nach 400°C-Temperung. (Spektren im Insert: entnommen einer Arbeit von Auret et al. [AURE 84]).

Mittels DLTS-Untersuchungen können Energieniveaus und Einfangquerschnitte tiefer Störstellen ermittelt werden [LANG 74]. Das hier zusätzlich verwendete DDLTS-Verfahren (Double Correlation DLTS) mit variierter Füllpulshöhe ermöglicht ein Tiefenprofil der Störstellenkonzentration und somit eine Unterscheidung zwischen Störstellen im Volumen- und an der Grenzfläche [LEFE 77].

Es wurden mehrere ZnO:Al/p-Si-Dioden und eine ZnO:Ga/n-Si-Probe mittels DLTS- und DDLTS-Untersuchungen[26] charakterisiert. Zur Messung an den ZnO/c-Si-Dioden wurden Füllpulshöhen V_{Puls} = -0.1 V angelegt. Für die Auswertung der Transienten zum Spektrum in Abb. 7.6 wurde eine Zeitkonstante τ = 20 ms verwendet, entsprechend der von Auret et al. eingesetzten Zeitkonstante. Die ZnO:Ga/n-Si-Probe zeigte ein Signal, das auf Elektronen- und Löcheremission schließen läßt, so daß keine eindeutige Auswertung möglich war [DADG 00].

In Abb. 7.6 sind DDLTS-Spektren von zwei ZnO:Al/p-Si-Dioden, Probe p32 (unbehandelt) und NN37 (H-getempert) dargestellt. Zum Vergleich sind im Insert die DDLTS-Spektren von

[26] durchgeführt von A. Dadgar am Institut für Festkörperphysik der TU Berlin

Mo/p-Si-Schottkydioden aus Ionenstrahl-Sputterdeposition, aus einer Arbeit von Auret et al. [AURE 84] abgebildet. Bei diesen Schottkydioden handelt es sich ebenso um eine nicht-getemperte und eine bei 400°C getemperte Probe.

Folgende Übereinstimmungen in den DDLTS-Spektren sind festzustellen: Der dominante Peak liegt bei T = 196 K, Auret et al. geben die Peak-Temperatur mit 197 K und 198 K an. Auch die Aktivierungsenergie der Löcheremission stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit überein: E_{akt} = 0.35 V und 0.38 eV [AURE 84], bei den ZnO/p-Si-Proben beträgt sie $E_{akt} = 0.36 \pm 0.01$ V. Die DDLTS-Signale bei 270 K und 100 K sind ebenfalls vorhanden.

Das dominante Signal mit der energetischen Lage von 0.35 eV oberhalb der Si-Valenzbandkante wird einem VOC-Komplex im Silizium, d.h. einer Si-Leerstelle mit jeweils einem angrenzenden Kohlenstoff- und Sauerstoff-Nachbar zugeschrieben [AURE 84].

Das sogenannte „H0.35“-Signal wird von Auret et al. bei allen untersuchten Metall/p-Si-Schottkydioden beobachtet, bei deren Präparation relativ hochenergetische Teilchen involviert sind. Die Anwesenheit von „H 0.35“ auch nach der Temperung wurde mit einer Abwanderung (Diffusion) des Komplexes, von der Grenzfläche weg in Richtung des Si-Volumenbereichs, erklärt [AURE 84]. „H 0.35“ ist zwar möglicherweise kein pinnendes Defektniveau, aber der Nachweis von „H 0.35“ ist ein Beleg der Sputterschäden an der Si-Oberfläche.

Interessant für den Aspekt des Ferminiveau-Pinnings wären entsprechende DDLTS-Untersuchungen an den ZnO/n-Si-Proben. Aus dem oben genannten Grund (nur beschränkt auswertbare Signale) ist ein Vergleich der Aktivierungsenergien mit denen von Auret et al. bzw. Paz et al. leider nicht möglich. Es erscheint aber aus der oben dargestellten Ähnlichkeit der DDLTS-Charakteristik für Kontakte auf p-Si sehr naheliegend, daß die Ergebnisse von Auret et al. für *Störstellenniveaus in der oberen Hälfte der Si-Bandlücke* auch für gesputterte ZnO/c-Si-Kontakte zutreffen. Zu den Störstellen-Niveaus in der oberen Hälfte der Si-Bandlücke soll aus mehreren Arbeiten von Auret et al. zitiert werden:

> *Die Autoren haben an unterschiedlichen Metall/n-Si-Kontakten aus diversen sputternden Abscheidungsverfahren mittels DDLTS zahlreiche Trap-Niveaus beobachtet. Fast allen Defektniveaus ist dabei gemeinsam, daß sie grenzflächennah sind und ihre Dichte bei einer Temperung stark reduziert wird. Die wichtigsten Störstellenniveaus liegen bei Energien von ca. 0.4 eV, 0.34 eV und 0.24 eV unterhalb des Si-Leitungsbandes. Einige der Niveaus können als Strukturdefekte in Si interpretiert werden: So wird z.B. das Niveau mit einer Aktivierungsenergie von 0.39 eV einer einfach negativ geladenen Doppel-Leerstelle (divacancy) im Silizium zugeordnet.*

Die von Auret et al. ermittelten, grenzflächen-nahen Störstellenniveaus in der oberen Hälfte der Si-Bandlücke könnten die Lage des Neutralniveaus bei ca. 0.8 eV bewirken, wie sie aus der oben beschriebenen Modellierung der Barrierenhöhen mit dem Modell für Ferminiveau-Pinning resultiert.

Strukturelle Betrachtung und Entstehung der α-Defekte

Zur strukturellen Erörterung der α-Defekte sei nochmals erwähnt, daß deren Zustände im Modell von Fonash so definiert sind, daß ihre Besetzung durch die Lage des Ferminiveaus des Halbleiters (hier: c-Si) beschrieben wird. Die räumliche Lage der α-Defekte kann daher eher der Si-Seite des Grenzflächenbereichs zwischen ZnO und c-Si zugeordnet werden.

Die TEM-Aufnahme eines ZnO/c-Si-Kontakts aus MOMB-Abscheidung in Abb. 7.3 zeigt einen sehr glatten Verlauf der Grenzfläche zwischen der Oxidschicht und dem kristallinen Silizium. Demgegenüber belegen die TEM-Aufnahmen der gesputterten ZnO:Al/c-Si-Kontakte in Abb. 7.2 eine deutliche Rauhigkeit zwischen dem SiO_x-„Band“ und c-Si. Die Rauhigkeit beträgt ca. 1 nm. Der Unterschied hierbei dürfte direkt den verwendeten Depositionsmethoden zuzuschreiben sein: die MOMB-Abscheidung, kann als „sanfte“ Depositionsmethode bezeichnet werden, denn das Substrat ist hierbei keinen hochenergetischen Teilchen ausgesetzt.

Strukturuntersuchungen an Si-Oberflächen, die mit 1 keV-Sauerstoffionen gesputtert wurden, sind mittels TEM von Bean et al. durchgeführt worden, allerdings mit einer wesentlich geringeren Ortsauflösung als bei den Aufnahmen von Ina Sieber (Abb. 7.2, 7.3). Bean et al. konnten Oberflächenschäden als kugel- und kreisförmige Defektkluster mit Durchmessern < 30 Å identifizieren, und ordnen die strukturellen Befunde Si-Leerstellen oder -Zwischengitteratomen zu [BEAN 77].

Welche kinetische Energie notwendig ist, um Si-Atome zu versetzen oder herauszuschlagen, wird in der Arbeit von Murty und Atwater anhand von Simulationen diskutiert [MURT 92]. Demnach können bereits 10 eV-Argon-Ionen Oberflächenschäden verursachen. Eine deutliche Ausbeute ergibt sich jedoch erst ab ca. 50 – 100 eV [LAEG 61]. Bei Sputterdeposition mit den üblichen verwendeten Leistungen (50 – 100 W) können auch Neutralteilchen mit kinetischen Energien von ca. 100 - 500 eV im Sputterplasma vorhanden sein [WEND 96].

Grusell et al. und Auret et al. führen die Sputterschäden beim Ionenstrahl- und rf-Sputtern auf reflektierte, neutrale Ar-Teilchen zurück; Grusell et al. berichten, daß Änderungen in den Barrierenhöhen bei Sputterspannungen von 500 V auftreten, bei 100 V jedoch nicht [GRUS 80, PAZ 84]. Ebenso findet Ralf Wendt, daß die Erwärmung des Substrats bei der DC- und rf-Sputterabscheidung hauptsächlich auf Neutralteilchen zurückgeführt werden kann [WEND 96]. Aus seinen Energieananlysen der Ionen und Elektronen konnte gefolgert werden, daß die geladenen Teilchen (Elektronen und diverse Ionen-Spezies) kaum zur Substraterwärmung beitragen. Wendt schätzt die kinetische Energie von am Target neutralisierten und reflektierten Ar-Teilchen auf 240 eV ab.

Kim et al. schließen aus ihrer MEIS-Simulation auf eine „ungeordnete“ (amorphe) Si-Schicht und stellen fest, daß jedes auf die Si-Oberfläche auftreffende 3 keV-O-Ion mindestens ein Si-Atom versetzt [KIM 97].

Zuletzt soll eine Abschätzung der Teilchenfrequenzdichte erfolgen. Bei ähnlichen Depositionsparametern ($p=8\cdot10^{-3}$ mbar, $P_{Sp}=50$ W, Fläche=45 cm^2) wurde beim rf- und DC-Sputtern von Wendt eine Erwärmung des Substrats gemessen, die sich in einen Energieeintrag von 20 mW/cm^2 umrechnen läßt [WEND 96]. (Die Erwärmung nimmt mit steigender Sputterleistung zu.) Unter der Annahme, daß die Erwärmung ausschließlich auf Teilchen mit Energien von 200 eV beruht, kann der Energieeintrag in eine Teilchenfrequenzdichte von $6\cdot10^{14}/cm^2s$ abgeschätzt werden, d.h. pro Sekunde treffen so viele Teilchen mit der Energie 200 eV auf einer Fläche von 1 cm^2 auf. Mit fortschreitender Deposition und somit zunehmender Schichtdicke sowie Oxidation der Si-Oberfläche dürfte diese gegen den Aufprall der Teilchen mehr und mehr geschützt sein. Bei einer typischen Abscheidungsrate von 1 nm/s ist nach einer Sekunde eine Schichtdicke von 1 nm gegeben, die (falls homogen) vermutlich zum Schutz der Si-Oberfläche ausreicht.

Fazit

- Sowohl die Temperaturabhängigkeit der C-V-Barrierenhöhen (siehe Kapitel 6.2.3) als auch die Abhängigkeit der Barrierenhöhen von der Sputterleistungsdichte deuten auf die Wirkung eines Ferminiveau-Pinning-Mechanismus bei der Bandanpassung der gesputterten ZnO/c-Si-Kontakte hin. Simulationen nach der Näherung von Cowley und Sze ermöglichen eine gute Beschreibung der experimentellen Barrierenhöhen. Aus den Simulationen resultieren für die **Austrittsarbeit** des gesputterten n^+-ZnO $\phi_{ZnO} \approx$ **4.7 eV**, für das pinnende **Neutralniveau** $\phi_0 \approx$ **0.8 eV** (ab Silizium-Valenzbandkante), und für die **Dichten der** pinnenden **Grenzflächenzustände** ein Bereich von $\mathbf{5 \cdot 10^{11} - 5 \cdot 10^{12}/cm^2 eV}$. Angenommen wurde hierzu für das Grenzflächenoxid eine mittlere Dicke von 4 nm und eine dielektrische Konstante von $2 \cdot \varepsilon_0$, sowie eine lineare Abhängigkeit der Grenzflächen-Zustandsdichte von der Sputterleistungsdichte, mit dem Faktor $3.25 \cdot 10^{11}$ Zustände/cm^2eV pro W/cm^2 Sputterleistungsdichte.
  Aus dem Wert der Austrittsarbeit des gesputterten ZnO ist zu ersehen, daß der gesputterte ZnO/c-Si-Kontakt für eine kommerzielle photovoltaische Anwendung nicht geeignet ist.
- Die Trends der Barrierenhöhen – Abhängigkeit von der Sputterleistung und Änderung durch Temperung bei 400°C – sind in Übereinstimmung mit der Literatur zu Metall/c-Si-Schottkydioden aus diversen sputternden Depostionsverfahren.
- Die DDLTS-Charakteristika von ZnO:Al/p-Si-Dioden zeigen Übereinstimmungen mit den entsprechenden, für gesputterte Metall/p-Si-Schottkydioden veröffentlichten DDLTS-Charakteristika. Das dominante „H 0.35“-Signal eines Löcheremissionsprozesses ist ein klares Indiz für (identische) Sputterschäden an der Si-Oberfläche.
  Dominante Elektronentrapniveaus, die für gleichartige Schottkydioden auf n-Si in der Literatur dokumentiert sind, liegen in der oberen Hälfte der Si-Bandlücke bei 0.14 bis 0.44 eV (gemessen von der Si-Leitungsbandkante), entsprechend ca. 0.7 bis 1.0 eV oberhalb der Valenzbandkante. Diese Niveaus werden u.a. diversen Si-Leerstellen-Typen zugeordnet. Das Neutralniveau aus der Ferminiveau-Pinning-Simulation liegt mit $\phi_0 \approx 0.8$ eV gerade in diesem Bereich.
- Strukturell können die pinnenden „α-Defekte“ bei den gesputterten ZnO/c-Si-Kontakten der Rauhigkeit der SiO_x/c-Si-Oberfläche zugeordnet werden, die in hochaufgelösten TEM-Querschnittsansichten erkennbar ist; die Rauhigkeit beträgt ca. 1 nm.
  Die Befunde an den gesputterten ZnO/c-Si-Kontakten sind in Übereinstimmung mit den strukturellen Befunden aus Veröffentlichungen zu Sputterschäden an der Si-Oberfläche (z.B. amorphe Struktur an der Si-Oberfläche; Defektkluster mit Abmessungen < 3 nm). Verursacht werden die Sputterschäden durch Neutralteilchen (z.B. Ar^0), deren Energien bei den typischen Sputterleistungen ca. 100 – 500 eV betragen. Diese Teilchen können auf der anfangs noch unbedeckten Si-Oberfläche aufprallen und sie beschädigen.

Erörterung der Ergebnisse im Kontext des bisherigen Literaturstands

- Wesentliche Aussagen über den Transport in den ZnO/p-Si-Kontakten konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch die Untersuchung der **effektiven Richardson-Konstante** $\mathbf{A^*_{eff}}$ gemacht werden. In keiner der bisher zum ZnO/c-Si-Kontakt veröffentlichten Arbeiten

wurde A^*_{eff} aus einem Richardson-Plot der Stromdichten bestimmt. Auch wird in keiner der Arbeiten die Rolle der SiO_x-Grenzflächenschicht und der Oxid-inhärenten Grenzflächenzustände beim Transport der Ladungsträger über die Grenzfläche diskutiert. (Erklärung: die Autoren haben die I-V-Charakteristik nicht bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht und/oder ihre Proben zeigten starke Nicht-Idealität in der Temperaturabhängigkeit der Stromdichten.)

Vereinzelte Angaben zu A^*_{eff} finden sich immerhin für andere TCO/c-Si-Systeme. Kobayashi et al. [KOBA 91] folgern aus dem y-Achsabschnitt (der effektiven Richardson-Konstante im Sinne von Gl. (2.16)) auf eine Grenzflächenschicht-Transmission $T_t = 6 \cdot 10^{-3}$ (entsprechend $A^*_{eff}(\text{n-Si}) \approx 0.7\ A/cm^2K^2$) bei InSnO(ITO)/n-Si-Kontakten. Dem dünnen, unbeabsichtigten Grenzflächen-Oxid dieser ITO/c-Si-Proben aus Spray-Pyrolyse-Präparation wird eine Dicke von ca. 1 nm zugeschrieben [KOBA 91]. Dementsprechend könnte die im Vergleich zum gesputterten ZnO/n-Si-Kontakt etwas niedrigere A^*_{eff}(n-Si) auf eine geringere Defektdichte im Grenzflächen-Oxid, aufgrund der relativ sanften Spray-Pyrolyse-Präparation, zurückzuführen sein.

Darwish et al. [DARW 96] berichten einen Wert von $A^*_{eff}(\text{p-Si}) = 9.4\ A/cm^2K^2$ für ZnSe/p-Si-Kontakte – ein nahezu gleich hoher Wert wie für die gesputterten ZnO/p-Si-Kontakte. Der Einfluß der ZnSe/c-Si-Kontaktpräparation auf A^*_{eff} kann hierzu jedoch nicht diskutiert werden, da sich in Darwishs Arbeit keine Angaben zu seiner Aufdampfmethode finden. Darwishs Vorbehandlung der Substrate mittels Alkohol und Wasser könnte als Ursache für ein relativ defektreiches Grenzflächen-Oxid betrachtet werden.

- Zur **Bandanpassung** von gesputterten ZnO/c-Si-Kontakten wird nur in Tansley und Owens Veröffentlichung [TANS 84] und in der Arbeit von Sinh et al. [SINH 97] ein Banddiagramm präsentiert. Tansleys Bänderschema berücksichtigt nicht die Anwesenheit eines Grenzflächen-Oxids (siehe hierzu Kapitel 7.1/Literatur-Erörterung).

Die Version des ZnO/p-Si-Banddiagramms von Sinh et al. [SINH 97] zeigt einen ausgeprägten ZnO-Grenzflächen-Spike. Bei einer solchen Bandanpassung würden für den n^+-ZnO/n-Si-Kontakt sehr niedrige Barrierenhöhen und hohe Idealitätsfaktoren folgen. Sinhs Banddiagramm ist daher inkonsistent mit den Ergebnissen zum n^+-ZnO/n-Si-Kontakt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielt wurden.

- Zum **Ferminiveau-Pinning** in Metall/Si- bzw. Halbleiter/Si-Kontakten ist lediglich in den Arbeiten von Kikuchi [KIKU 89] eine Darstellung der theoretischen effektiven Barrierenhöhe als Funktion der Grenzflächen-Zustandsdichte zu finden. Kikuchi verwendet hierzu nicht Cowley und Szes Näherung [COWL 65], sondern einen eigenen Ansatz mit einem Defektniveau bei 0.62 eV oberhalb der Valenzbandkante. Es werden zum Vergleich zwischen Theorie und Experiment für das $NiSi_2$/Si-System nur zwei experimentelle Datenpunkte präsentiert.

Die ermittelten Größen aus der Ferminiveau-Pinning-Simulation der ZnO/c-Si-Barrierenhöhen, ϕ_0 und ϕ_{ZnO}, werden im Folgenden mit Literaturwerten verglichen:

- Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Energie des **Neutralniveaus** ϕ_0 hat mit 0.8 ± 0.05 eV einen deutlich unterschiedlichen Wert zu den ϕ_0-Angaben für Silizium aus der gängigen Literatur ($\phi_0 \approx 0.3$ eV für n-Si [COWL 65] und p-Si [SMIT 71], und $\phi_0 \approx 0.6$ eV nach Flores [FLOR 89]). Der Unterschied kann folgendermaßen erklärt werden: Die von Cowley und Sze, sowie Smith und Rhoderick untersuchten Schottky-Kontakte wurden mit den hierfür übli-

chen thermischen Aufdampfmethoden in Hoch- bzw. Ultrahochvakuum hergestellt, so daß keine Oberflächenbeschädigung der Si-Substrate zu erwarten ist. Die pinnenden Grenzflächenzustände werden z.B. „Dangling Bonds“ der nicht-passivierten Si-Oberfläche, Metall-induzierten Bandlückenzuständen (MIGS), und strukturellen oder chemischen Modifikationen der Halbleiter-Oberfläche oder der Grenzfläche zugeschrieben.

Für Kontakte aus sputternder Präparation gibt es zum Neutralniveau bisher keine Angaben.

- Die ZnO-Austrittsarbeit aus der Simulation, $\phi_{ZnO} \approx 4.7$ eV, ist in Übereinstimmung mit dem Wert von Swank [SWAN 67], der eine Austrittsarbeit ϕ_{ZnO} von 4.68 eV aus einem gespaltenen ZnO-Kristall mittels Photoemissions-, Kontaktpotential- und C-V-Messungen ermittelt hat. Die Bandverbiegung betrug hierbei ca. 0.1 V. Minami nennt für Al-dotiertes ZnO einen Wert von 4.6 eV [MINA 00]. Bei der Diskussion der ZnO-Austrittsarbeit ist jedoch grundsätzlich die diesbezügliche Anisotropie beachten. Nach den Untersuchungen von Moormann et al. mittels Kelvinsonde hat die (1010)-„Prismenfläche“ von ZnO Austrittsarbeiten im Bereich 4.5 – 4.7 eV, bei Bandverbiegungen von -0.02 bis 0.12 V. Für die anderen Kristalloberflächen, (0001)-Zink-terminiert und (0001)-O-terminiert, wurden niedrigere Austrittsarbeiten im Bereich 3.9 – 4.4 eV ermittelt [MOOR 80].

Für den gesputterten ZnO/c-Si-Kontakt kann schwerlich geklärt werden, welche Orientierung(en) das ZnO direkt an der Grenzfläche zum Si bzw. zum SiO_x hat. Untersuchungen mittels Röntgenbeugung lieferten Hinweise, daß die typische (0001)-Vorzugsorientierung, die bei gesputterten ZnO-Schichten festgestellt wird, an der Grenzfläche nicht vorliegt [POSC 96]. Die TEM-Untersuchungen von Ina Sieber et al. belegen willkürliche Orientierungen der sehr kleinen ZnO-Kristallite an der Grenzfläche [SIEB 98], siehe auch Abb. 7.2.

- Die Effekte von sputternden Kontaktpräparationen auf Barrierenhöhen und I-V-Charakteristik wurden zwar vielfach in der Literatur beschrieben [z.B. GRUS 80, FONA 81, AURE 84], aber einerseits nicht der Wirkung von Ferminiveau-Pinning auf die Bandanpassung zugeschrieben, und andererseits bei manchen praktischen Anwendungen bisher nicht erkannt. So findet man z.B. einen bemerkenswerten Unterschied zwischen den Barrierenhöhen der spraypyrolyse-präparierten ITO/SiO_x/c-Si-Kontakte von Kobayashi et al. [KOBA 91] und den Barrierenhöhen der ITO/c-Si-Kontakte aus Sputterdeposition von DuBow et al. [DUBO 76]. Von technologischer Bedeutung ist, daß die Solarzellen aus Sputterpräparation eine geringere Verläßlichkeit aufweisen: Während Kobayashis Spraypyrolyse-Solarzellen einen konstanten Wirkungsgrad von ca. 14% über mindestens 1000 h zeigen [KOBA 91], merken DuBow et al. an, daß die zeitliche Stabilität ihrer Solarzellen noch untersucht werden muß [DUBO 76]. Es ist angesichts der in Kapitel 7.2.2 vorgestellten und diskutierten Ergebnisse zu vermuten, daß für die sputterpräparierten ITO/c-Si-Kontakte derselbe Pinning-Mechanismus auftritt wie für die gesputterten n^+-ZnO/c-Si-Kontakte. DuBows hohe Barrierenhöhe von $\Phi_p \approx 0.85$ V kann auf einen hohen Grad an Pinning ($\Phi_p \approx \phi_0$), bei der relativ hohen Sputterspannung von 500 V zurückzuführen sein, die zur Vorbehandlung der Substrate und zur ITO-Sputterdeposition verwendet wurde. Darüber hinaus ist abzusehen, daß eine Degradation der sputterpräparierten Zellen bezüglich der Leerlaufspannung durch eine betriebsbedingte Erwärmung und einem damit einhergehenden „Ausheilen“ der pinnenden Grenzflächendefekte verursacht wird.

Zusammenfassung des Kapitels 7.2

Es wurden in Kapitel 7.2.1 und 7.2.2 mehrere prägnante und typische Befunde der gesputterten n^+-ZnO/c-Si-Kontakte herausgestellt und diskutiert, nämlich die hohe effektive Richardson-Konstante A^*_{eff} sowie der Trend der Barrierenhöhen mit der Sputterleistungsdichte. Auf die experimentellen Daten wurden Modelle angewendet, die die Wirkung von spezifischen Grenzflächenzuständen erfassen:

Aus der effektiven Richardson-Konstante wurde anhand eines Grenzflächenrekombinationsmodells (Grenzflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit nach Groves [GROV 67] die Grenzflächenzustandsdichte auf $D_{St,ß} \approx 10^{13}$ - 10^{14} /cm^{2}eV abgeschätzt. Daß diese Grenzflächenzustände innerhalb der defektreichen SiO_x-Grenzflächenschicht lokalisiert sind, wurde aus den Idealitätsfaktoren anhand eines Grenzflächenschicht-Modells [FONA 83] gefolgert, und aus der Änderung sowohl des Idealitätsfaktors als auch der effektiven Richardson-Konstante nach Tempern der Kontakte in H-Atmosphäre.

Aus den Barrierenhöhen wurden anhand eines Ferminiveau-Pinning-Modells (Näherung von Cowley und Sze [COWL 65] zum Ferminiveau-Pinning-Modell nach Bardeen [BARD 47]) die Grenzflächenzustandsdichten zu $D_{St,\alpha} = 5 \cdot 10^{11}$ bis $5 \cdot 10^{12}$ /cm^{2}eV, die Austrittsarbeit des gesputterten ZnO zu $\phi_{ZnO} \approx 4.7$ eV und das pinnende Neutralniveau zu $\phi_0 \approx 0.8$ eV ermittelt. Die Konsistenz dieses Ansatzes zeigt sich im Vergleich mit den charakteristischen Grenzflächen-Defektniveaus [AURE 84] von Metall/Silizium-Kontakten aus sputternder Präparation, die ihren Schwerpunkt im Bereich 0.7 eV bis 1.0 eV oberhalb der Valenzbandkante haben.

Zur bildlichen schematischen Darstellung der Grenzfläche mit den Rekombinations- und den pinnenden Grenzflächenzuständen zeigt Abb. 7.7 ein Bänderschema für den gesputterten n^+-ZnO/p-Si-Kontakt:

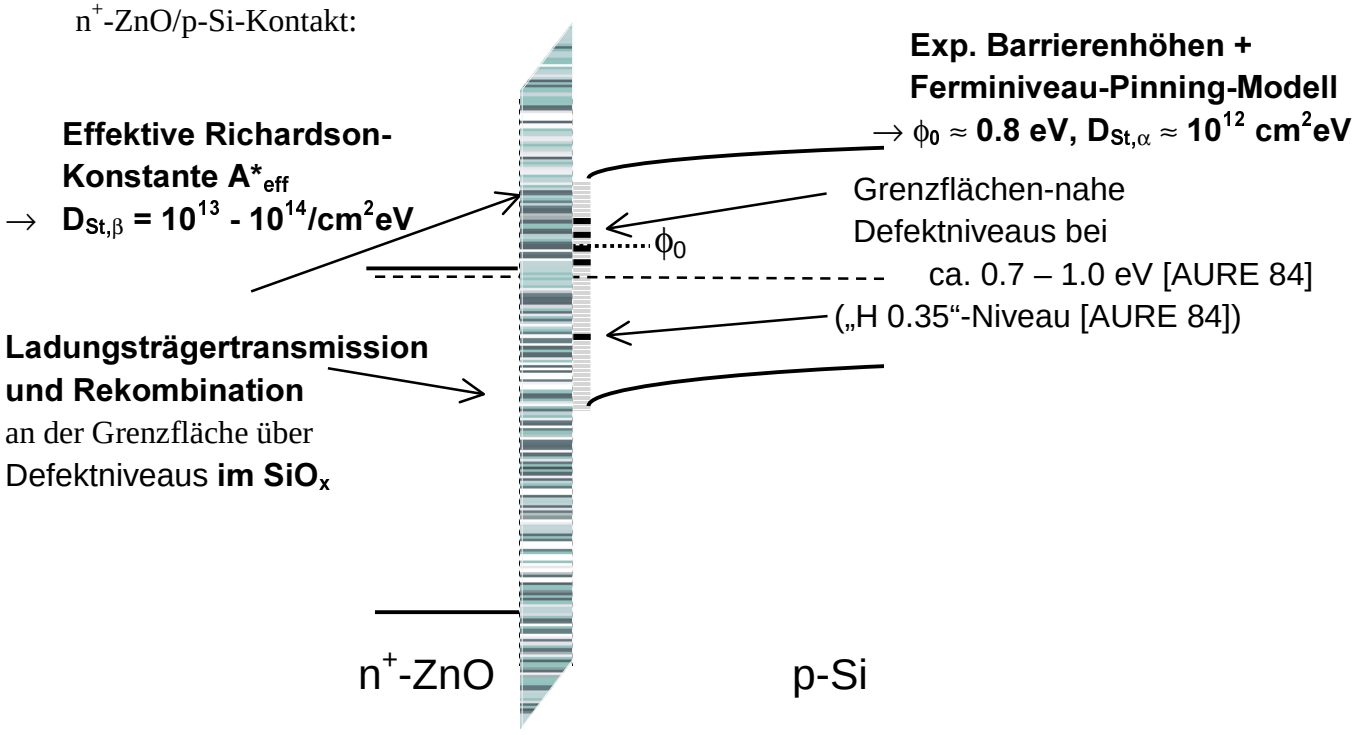


Abb. 7.7:
Grenzflächenbereich des gesputterten n^+-ZnO/p-Si-Kontakts, im schematischen Banddiagramm. Links: Zwischen gesputtertem ZnO und c-Si befindet sich eine SiO_x-Schicht von einigen nm Dicke. Die Querlinien deuten „ß“-Defektniveaus an, die ungefähr energetisch gleichverteilt sind. Rechts: An der Si-Oberfläche befindet sich eine dünne Schicht (Dicke ca. 1 nm) von strukturell beschädigtem Silizium mit pinnenden α-Grenzflächenzuständen. (Ortsdarstellung (x-Achse) ist in größerem Maßstab als z.B. in Abb. 2.14).

7.3 Laterale Inhomogenität der Barrierenhöhe

Der überwiegende Teil der untersuchten n^+-ZnO/c-Si-Dioden zeigt nahezu ideale I-V-Charakteristika. Stärkere Abweichungen von der Idealität wurden an ZnO:Al/p-Si-Maskendioden (Kapitel 6.1.3) und an ZnO:Ga/n-Si-Dioden (Kapitel 6.2.2) beobachtet. Diese Nicht-Idealitäten konnten mit Modellen für laterale Inhomogenitäten der Barrierenhöhe beschrieben werden. Zur Ermittlung der strukturellen Ursachen für solche Potentialfluktuationen wurden vor allem rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM und EDX) eingesetzt. Dabei zeigt sich überraschend, daß Oberflächenuntersuchungen so viele Informationen liefern, daß strukturelle Untersuchungen der Grenzfläche selbst, die oft wesentlich aufwendiger sind, sich praktisch erübrigen.

7.3.1 ZnO:Al/c-Si-Maskendioden

ZnO:Al/c-Si-Dioden aus reaktivem DC-Sputtern weisen nahezu ideale I-V- und C-V-Charakteristiken auf, wenn die Dioden chemisch prozessiert wurden (Kap. 6.1.1 und 6.1.2), wohingegen die Maskendioden auf p-Si eine charakteristische Nicht-Idealität zeigen (Kap. 6.1.3, Abb. 6.1.9) – die kontaktierende ZnO:Al-Schicht wurde aber für beide Diodentypen unter vergleichbaren Sputter-Depositionsparametern auf die Si-Substrate aufgebracht.

In diesem Abschnitt wird daher die Struktur von ZnO:Al/c-Si-Maskendioden mit der Struktur von chemisch prozessierten Dioden verglichen. Aus REM-Bildern tritt eine starke laterale Unregelmäßigkeit der Struktur bei den Maskendioden zutage, die qualitativ als Ursache für die I-V- und C-V-Anomalien diskutiert wird.

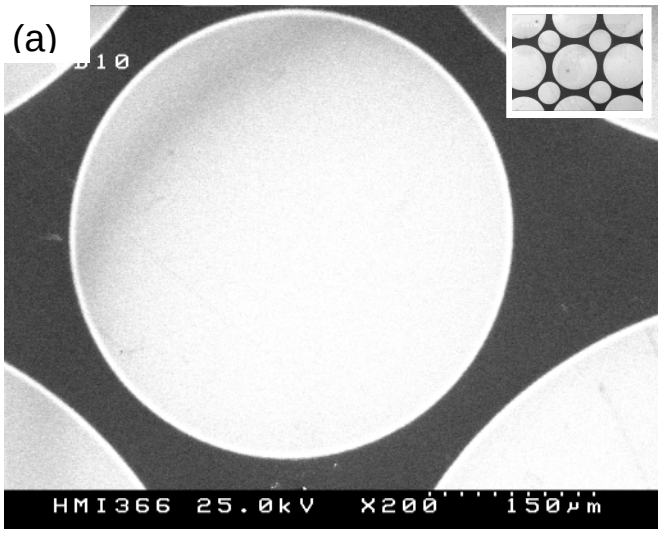
Abb. 7.8 zeigt Aufsichts-REM-Bilder von drei ZnO:Al/c-Si-Dioden. Der obere Teil (a) zeigt eine chemisch prozessierte Diode (Probe NN37), im mittleren und unteren Teil sind zwei Maskendioden, Probe P63 (b) und N75 (c) abgebildet.

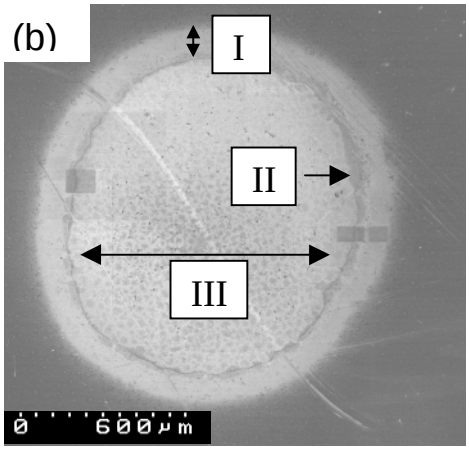
Die 400µm-Diode, im Zentrum der Abbildung 7.8a, ist umgeben von benachbarten 800µm-Dioden. Der kleine Insert rechts oben in Abb. 7.8a zeigt die regelmäßige Anordnung der 400 µm- und 800 µm-Dioden nach der chemischen Prozessierung der ZnO:Al-Schicht. Die Ränder der Dioden sind sehr glatt und die Dioden haben insgesamt ein homogenes Erscheinungsbild.

REM- und EDX-Analyse der Maskendioden

Die Maskendioden wirken im Vergleich dazu sehr inhomogen. Beide dargestellten Maskendioden, ZnO:Al auf p-Si und auf n-Si (Abb. 7.8b und 7.8c), zeigen hierbei sehr ähnliche Merkmale. Zur Beschreibung der strukturellen Auffälligkeiten sind in Abb. 7.8b unterschiedliche Bereiche gekennzeichnet; in diesen Bereichen wurden ortsaufgelöste EDX-Untersuchungen durchgeführt:

- Bereich I stellt eine Art äußeren Ring der Diode dar. In diesem Bereich wurden mittels EDX nur die Elemente Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff, jedoch kein Zink detektiert. In Bereich I wurde demnach kein ZnO abgeschieden, aber dennoch unterscheidet sich Bereich I im REM-Bild deutlich von der umgebenden blanken Silizium-Oberfläche. Möglicherweise können energiereiche Teilchen des Sputterplasmas (Ar, O) in diesem Bereich zwischen Maske und Substrat gelangen, während das vom Target abgetragene Material hier von der Maske abgeschattet wird. Ob der Helligkeitskontrast zum umgebenden, „dunkleren“ Si-Substrat durch





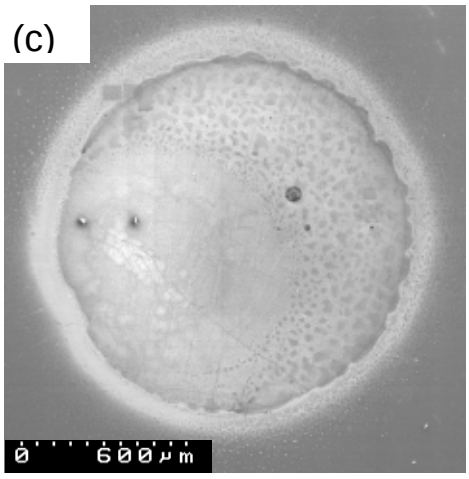


Abb. 7.8:
REM-Bilder von ZnO:Al/c-Si-Dioden.
(a): Diode wurde mittels chemischer Prozessierung strukturiert.
(b) und (c): ZnO:Al/c-Si-Maskendioden; auf p-Si (b), auf n-Si (c).

Oxidation und/oder durch eine Aufrauhung der Silizium-Oberfläche bewirkt wird, könnte vielleicht durch gezielte Untersuchungen festgestellt werden, die aber wegen der kleinen Fläche dieses äußeren Ringbereichs nicht ohne weiteres möglich sind.

- Im Bereich II wurden mittels EDX Signale von Zink, Aluminium und Sauerstoff detektiert, die von einer ungefähr stöchiometrischen ZnO:Al-Schicht zeugen. Bereich II ist somit als der eigentliche Rand der Diode aufzufassen. Dieser Randbereich II hebt sich im REM-Bild von dem mittleren Bereich III durch geringere Signalintensität ab. Nach außen hin, zum hellen Randbereich I hin, zeigt Bereich II keine exakte Kreisform, sondern stark ausgefranste Strukturen. Die Stärke der Randrauhigkeit (die lokalen Variationen der Randbreite bzw. die Abweichung von einer glatten Kreisform) ist von der Größenordnung 1 – 100 µm.
- Im mittleren Bereich III der Maskendioden sind in den REM-Bildern zahlreiche Flecken unterschiedlicher Signalintensität zu erkennen. Diese Flecken haben unterschiedliche geometrische Formen, und Abmessungen von einigen µm bis ca. 10 µm. EDX-Analysen in den hellen Gebieten und in den dunklen Flecken des Bereichs III zeigen in beiden Fällen ähnliche relative Signalhöhen von Zn, O und Al, die einer ungefähr stöchiometrischen Komposition der ZnO:Al-Schicht entsprechen (siehe Abb. 7.9). Ein Metall-Überschuß oder eine Fremd-Metall-Kontamination konnten nicht festgestellt werden, bzw. sind unterhalb der Empfindlichkeit der Meßmethode.

Der wesentliche Unterschied zwischen hellen und dunklen Gebieten in Bereich III besteht in der Intensität des EDX-Silizium-Signals. Da dieses Signal vom Silizium-Substrat herrührt, kann gefolgert werden, daß die Dicke bzw. Dichte der ZnO:Al-Schicht lokal variiert. (Unterschiedlich starke Kohlenstoff-Adsorption könnte auch eine Ursache für die Kontraste in der REM-Signalintensität sein.) Ein großer Teil der Diodenfläche ist von dieser Inhomogenität betroffen; der Anteil der dunklen Flecken zur Diodenfläche beträgt ca. 10 - 50%. Die ZnO:Al-Schichten der Maskendioden sind also bezüglich der Dichte bzw. der Dicke inhomogen.

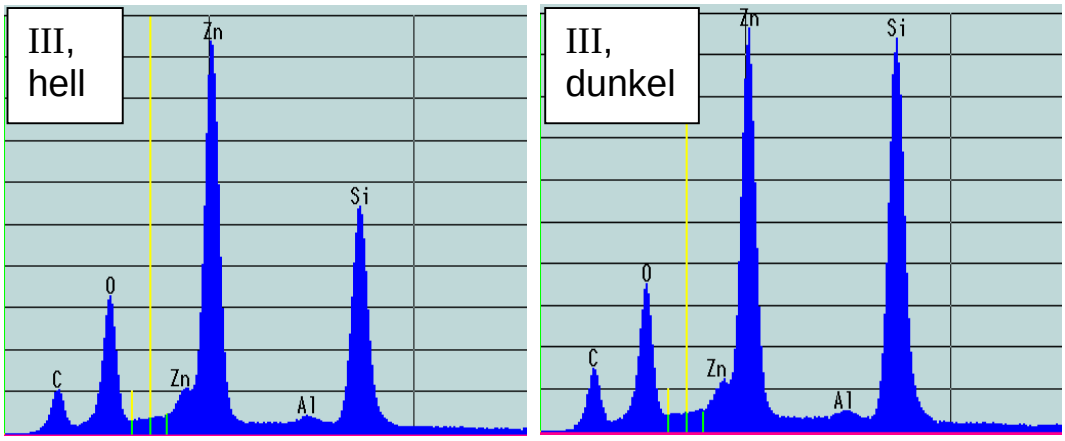


Abb. 7.9:
EDX-Spektren, aufgenommen in Bereich III der Maskendioden (siehe REM-Bilder, Abb. 7.8b und 7.8c).
Links: helles Gebiet; rechts: Fleck mit geringerer Signalintensität (dunkel).

Fazit:

Die rauhen Ränder und die Inhomogenität im inneren Bereich der Maskendioden weisen auf eine mangelhafte geometrische Abschattung und/oder eine Inhomogenität des Sputterplasmas im Bereich der Aussparungen der Maske hin. Bei plasma-unterstützten Abscheidungsverfahren ist im Bereich von räumlichen Kanten – im hier betrachteten Fall: die Kanten der Maskenlöcher – oft eine laterale Schicht-Inhomogenität zu beobachten. Versuche mit einer plasma-unterstützten MOCVD-Abscheidung von ZnO-Schichten deuten darauf hin. Dieser Effekt muß durch eine Inhomogenität des Plasmas zustande kommen, d.h., die räumlichen Kanten sorgen für lateral inhomogene Felder im Plasma.

Zusammenhang mit den I-V und C-V-Charakteristiken

In Kapitel 6.1.3 wurden folgende Befunde an den ZnO:Al/p-Si-Maskendioden festgestellt:

- Nahezu parallele Kennlinien und zu hohe Sättigungsströme bei abnehmenden Temperaturen: Zunahme der Idealitätsfaktoren und Abnahme der effektiven Barrierenhöhen;
- starke Krümmung der C-V-Daten in der Schottky-Mott-Darstellung: Hohe parallele Kapazität C_P; Ungleichheit der Akzeptorendichte $N_A^{C\text{-}V}$ und der Löcherdichte p^{VdP}.

In der inhomogenen Struktur der Maskendioden in Abb. 7.8 können mehrere Gründe für diese starken Abweichungen von der idealen I-V- und C-V-Charakteristik identifiziert werden.

Darüber hinaus können andere strukturelle Effekte als Ursache für die I-V- und C-V-Anomalien ausgeschlossen werden, z.B. die Säulenstruktur des gesputterten ZnO (siehe Abb. 5.1): die Säulenstruktur liegt bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben vor, die ja zum Großteil nahezu ideale I-V- und C-V-Charakteristik zeigen. Außerdem ist die Säulenstruktur an der Grenzfläche zum c-Si bzw. zur SiO_x-Zwischenschicht nur rudimentär vorhanden, wie im Abschnitt 7.2.2 erläutert wurde.

Eine laterale Inhomogenität der Dicke d_i der SiO_x-Schicht kann ebenso für lokal *stark verminderte* Barrierenhöhen nicht verantwortlich sein. Das Modell zum Ferminiveau-Pinning, das in Abschnitt 7.2.2 verwendet wird, würde für Kontakte auf p-Si eine minimale Barrierenhöhe

von ca. 0.52 V (für $d_i \rightarrow 0$) liefern, und für größere d_i höhere Barrierenhöhen. Aus dem Transmissionsmodell nach Gl. (2.15) würde, bei lokal variierender d_i, nur eine veränderte Richardson-Konstante folgen. Beide Modelle sagen *keine Temperaturabhängigkeit* im Aktivierungsplot der Sättigungsströme vorher.

Nun soll noch darauf eingegangen werden, warum die Maskendioden auf p-Si sehr deutliche Anomalien im I-V- und C-V-Verhalten zeigen, und die Maskendioden auf n-Si vergleichsweise viel weniger von der Idealität abweichen: Die mikroskopische Abbildung der Maskendioden in Abb. 7.8 könnte oberflächlich so interpretiert werden, daß die I-V- und C-V-Anomalien bei den Maskendioden auf c-Si *beider Leitfähigkeitstypen* auftauchen müßten, da die Maskendiode auf n-Si (7.8c) ungefähr gleich stark gestört erscheint wie die Maskendiode auf p-Si (7.8b).

Für die I-V- und C-V-Charakteristik sind aber nicht nur geometrische Effekte zu beachten, sondern speziell um das Kontaktverhalten bei der strukturellen Inhomogenität:

Liegt in den dunklen Rändern und Flecken der Maskendioden (Abb. 7.8) z.B. eine ZnO-Phase mit erhöhter Austrittsarbeit gegenüber der homogenen ZnO-Phase vor (Annahme: Austrittsarbeit wirkt z.B. nach Gl. (2.1) auf die Barrierenhöhe), so wäre die Konsequenz für den Kontakt mit p-Si natürlich eine relativ verminderte Barrierenhöhe, für den Kontakt mit n-Si eine relativ erhöhte Barrierenhöhe.

- Eine *lokal erhöhte* Barrierenhöhe macht sich in I-V so gut wie nicht bemerkbar, da die Ladungsträger immer die Gebiete niedriger Barrierenhöhe „bevorzugen“. Daher reagiert die I-V-Charakteristik nur auf *verminderte Barrierenhöhen* sensibel.
- In C-V bedeutet eine lokal erhöhte Barrierenhöhe eine lokal verminderte Kapazität C_{HK} (nach Gl. (2.34)). Ist diese verminderte Kapazität am Rand der Diode gegeben, so folgt offensichtlich keine Beeinträchtigung der C-V-Charakteristik.
  Umgekehrt hat ein Gebiet mit verminderter Barrierenhöhe eine höhere Kapazität. Vermutlich äußert sich gerade die lokal erhöhte Kapazität des rauhen Randes der Maskendioden auf p-Si in der stark erhöhten parallelen Kapazität von $C_P \approx 23$ pF.
- Die experimentelle, effektive C-V-Barrierenhöhe konnte unter solchen Annahmen in Kapitel 6.1.3 bereits erklärt werden.
- Der bei den Simulationen ermittelte Flächenanteil $c_L \approx 30\%$ ist in Übereinstimmung mit den relativen Flächenanteilen der dunklen Gebiete von ca. 10 – 50% in Abb. 7.8.

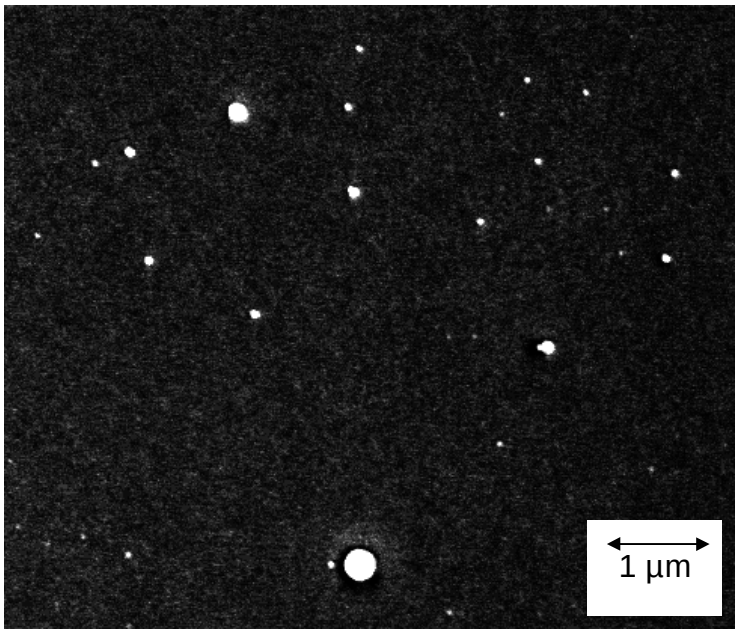
Fazit:

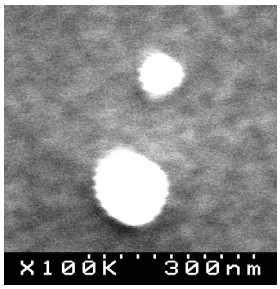
Die inhomogene Struktur der Maskendioden hebt sich deutlich von der homogenen Struktur der chemisch prozessierten Dioden ab. Die deutlichen I-V- und C-V-Anomalien der ZnO:Al/p-Si-Maskendioden können auf die Randrauhigkeit und eine Dichte- bzw. Dicken-Inhomogenität der ZnO:Al-Schicht in diesen Dioden zurückgeführt werden. Diodengebiete, die im REM dunkler erscheinen (geringere Sekundärelektronenausbeute), sind vermutlich Gebiete mit verminderten Barrierenhöhen. Es müssen in diesen Gebieten kleine Unterstrukturen von Sub-µm-Abmessungen vorliegen, da die Idealitätsfaktoren der Dioden auf Pinch-Off-Effekte hinweisen. Aus den Untersuchungen folgt, daß die Verwendung von Kontaktmasken vermieden werden sollte, wenn man Charakterisierungen von Hetero- oder Schottkykontakten projektiert.

7.3.2 ZnO:Ga/n-Si-Dioden

In diesem Abschnitt werden strukturelle Charakteristika in ZnO:Ga-Schichten nachgewiesen, die auf lokale, strukturelle Modifikationen der Grenzfläche schließen lassen. Diese werden im Folgenden unter statistischen Aspekten ausgewertet. Die strukturellen Befunde und ihre Statistik können mit der Pinch-Off-Theorie verknüpft werden, so daß ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Struktur und der I-V-Charakteristik der ZnO:Ga/n-Si-Dioden hergestellt werden kann.

Unter allen chemisch prozessierten n^+-ZnO/c-Si-Dioden (mit n^+-ZnO aus Sputterdeposition), die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, zeigte sich eine ausgeprägte Nicht-Idealität in I-V nur bei einem Typus der Kontakte: bei den ZnO:Ga/*n-Si*-Dioden (siehe Kapitel 6.2.2). Diese weisen, unterhalb von ca. 180 K, Temperaturabhängigkeiten der Barrierenhöhe und des Idealitätsfaktors auf, die sich durch das VBG-Modell (Kapitel 2.1.2.5) zur lateralen Inhomogenität der Barrierenhöhe beschreiben lassen. Die entsprechenden Kontakte von ZnO:Ga auf *p-Si* zeigen keine solche Temperaturabhängigkeit der Barrierenhöhe und des Idealitätsfaktors. (Es wurden außerdem an diesen ZnO:Ga/*n-Si*-Dioden – im Gegensatz zu den ZnO:Al/p-Si-Maskendioden – keine Anomalien in der C-V-Charakteristik beobachtet.) Daher wurden an einigen der ZnO:Ga/n-Si-Proben Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie bei unterschiedlichen Vergrößerungen durchgeführt.





Vergrößerte Darstellung. Die Flecken sind annähernd kreisförmig, die Durchmesser dieser beiden Flecken betragen ca. 77 nm und 137 nm.

Abb. 7.10:
REM-Bild der ZnO:Ga Oberfläche (Aufsicht), Probe N141.
Der große Fleck (Mitte unten) hat einen Durchmesser von ca. 360 nm.

Die REM-Untersuchungen der ZnO:Ga-Oberfläche an der Probe N141 zeigen auffällige, helle Strukturen. Von dieser Probe wurde eine Reihe von REM-Aufnahmen (insgesamt 10) an unterschiedlichen Orten der Probenoberfläche angefertigt. Abb. 7.10 zeigt einen repräsentativen Ausschnitt eines der REM-Bilder, aufgenommen bei 8000-facher Vergrößerung. Das beigefügte kleinere REM-Bild, ebenfalls von Probe N141, wurde bei einer stärkeren Vergrößerung von 100 k aufgenommen. In der späteren Bildbearbeitung wurde für das größere Bild der Kontrast

zwischen hellen Strukturen und Hintergrund verstärkt, um die hellen Strukturen deutlicher herauszuheben. Beim kleineren Bild in Abb. 7.10 wurde der Kontrast innerhalb des (mittelgrauen) Hintergrundes verstärkt, damit die typische Säulenstruktur des gesputterten ZnO (siehe auch Abb. 5.1 in Kapitel 5) deutlicher wird, zum Vergleich der Säulendurchmesser mit den Abmessungen der teils wesentlich größeren hellen Flecken.

Allgemeine Befunde zur Struktur

- Der visuelle Eindruck in den REM-Bildern erinnert an einen Sternenhimmel: auf einem ziemlich homogenen Hintergrund sind helle Flecken mit einer statistischen Verteilung zu erkennen. (Bei genauer Betrachtung sind im homogenen Hintergrund die Säulenkörner mit Durchmessern von ca. 25 nm identifizierbar.) Die Signalintensität der hellen Flecken (Helligkeit) ist bei allen Flecken ungefähr gleich hoch. Sie sind kreisförmig bzw. annähernd kreisförmig (kleines Bild in Abb. 7.10). Ihre Durchmesser variieren von ca. 12 nm bis ca. 360 nm. Kleinere Flecken (Durchmesser < 12 nm) konnten nicht identifiziert werden; dies kann entweder auf eine Beschränkung des Materialkontrasts und der Auflösung (Rauschen im homogenen Hintergrund) zurückgeführt werden, oder darauf, daß Flecken kleinerer Abmessung nicht vorhanden sind (siehe **Fazit** dieses Abschnitts).
- Ortsaufgelöste EDX-Analysen wurden an mehreren solcher hellen Flecken durchgeführt: Auch wenn die hohe Intensität (Helligkeitskontrast) der Sekundärelektronen nahelegt, daß in den hellen Flecken ein Element bzw. eine Verbindung vorliegt, das bzw. die eine höhere Massendichte als ZnO besitzt, wurde kein Metallüberschuß von Zink oder Gallium und auch kein Fremdmetall detektiert. Statt dessen ist der Befund vergleichbar mit dem der EDX-Analyse in Kapitel 7.1.1: der Si-Untergrund hat im lokalen Bereich der hellen Flecken eine geringere Intensität als im homogenen Hintergrund. Es kann gefolgert werden, daß der starke Kontrast nur durch einen geometrischen Effekt zustande kommt, durch räumliche Erhebungen der ZnO:Ga-Schicht, welche die relative Intensität der Sekundärelektronen erhöhen.
  Dieses lokale „Herausragen“ der ZnO:Ga-Schicht liegt sehr wahrscheinlich an Partikeln, die (zeitlich) vor dem Sputterprozess oder unmittelbar zu Beginn des Sputterns auf die Si-Substratoberfläche gelangt sind. Beim Aufsputtern der ZnO:Ga-Schicht ergeben sich an diesen Stellen die entsprechenden Erhebungen.
  Das Entstehen von solchen Partikeln *während* des Sputtervorgangs kann aus folgenden Gründen ausgeschlossen werden: einige ZnO:Ga/c-Si-Proben (P151, N141) zeigen viele helle Flecken, andere (u.a. P133, N123, N193) weisen diesbezüglich eine sehr geringe Dichte auf. Die Bedingungen während des Sputterns (Vorvakuum, Ar-Druck, Leistung) dürften in der kommerziellen Sputteranlage konstant sein. Ferner hat das ZnO:Ga-Target eine hohe Lebensdauer von mehreren Jahren, und daher sollte seine Beschaffenheit zeitlich ziemlich konstant sein.
- Die Gesamtfläche aller hellen Flecken relativ zur betrachteten Fläche des jeweiligen REM-Bildes beträgt ca. 0.5 bis 2 $^{0}/_{00}$ (Probe N141).
- Da der relative Flächenanteil von etwa $1\,^{0}/_{00}$ ungefähr in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der I-V-Simulationen ist ($c_L = 3 \pm 1 \cdot 10^{-3}$, Tabelle 6.2.7), und die Größen der Flecken das Kriterium für den Pinch-Off-Effekt erfüllen (s. 23) – die Fleck-Radien sind kleiner als die Breite der Raumladungszone W_{RLZ} im Silizium, mit $W_{RLZ} \approx 180$ nm bzw. 450 nm für die

Kontakte N123 und N141) – erscheint es naheliegend, daß die hellen Flecken Nanolecks markieren: Lokale strukturelle Störungen an der Grenzfläche, die für die fleckartigen Anhebung der ZnO:Ga-Schicht sorgen, bewirken im Kontakt mit der Si-Oberfläche eine verminderte Barrierenhöhe (eine Barrierenhöhe deutlich kleiner als 600 mV bzw. 560 mV.

Es wurde daher eine Statistische Auswertung bezüglich der Größe (Radius[27] R_P) und Anzahl der hellen Flecken durchgeführt. Die Genauigkeit bei der manuellen Auswertung der REM-Bilder betrug ca. 0.2 mm, entsprechend 18.75, 10 und 5 nm (bei REM-Bildern mit 8000-, 15.000- und 30.000-facher Vergrößerung).

Flecken-Statistik

Abbildung 7.11 zeigt eine Statistik aller Flecken, die in acht REM-Bildern ausgemessen und gezählt wurden, in Abhängigkeit von den Fleck-Radien (kleine Symbole). Die Radien der hellen, kreisförmigen Flecken in den REM-Bildern sind weder Gauß- noch Lorentz-verteilt, was vor allem bei logarithmischer Auftragung der Fleckenanzahl $Anz(R_P)$ deutlich wird. $Anz(R_P)$ kann ungefähr durch eine log-normale Verteilung [HORV 95] oder auch durch ein exponentielles Gesetz beschrieben werden: $Anz(R_P) = Anz_0 \cdot \exp(-R_P/R_0^*)$.

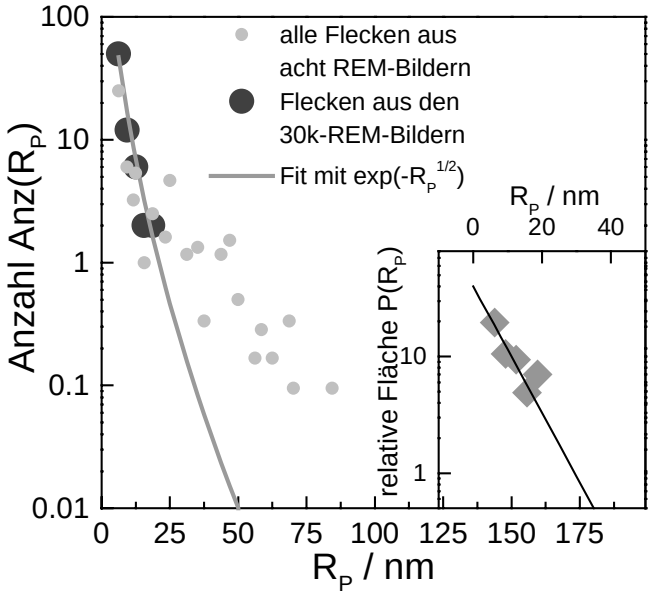


Abb. 7.11:
Gesamt-„Statistik“ der Flecken, etwas verfälscht (kleine Kreise, siehe Text),
und Statistik in den REM-Bildern mit 30k-Vergrößerung (große Kreise).
Linie: Fit mit Wurzel-exponentiellem Gesetz.
Eingefügtes Bild (Insert): relative Fläche von Flecken mit Fleckradius R_P: Anzahl der Flecken (große Symbole in 7.11), multipliziert mit der jeweiligen Fläche der Flecken.
Linie: Fit mit exponentiellem Gesetz.

Allerdings enthält die Gesamtstatistik (aus den acht REM-Bildern, welche bei unterschiedlich starker Vergrößerung aufgenommen wurden) einen systematischen Fehler, da in den REM-Bildern mit 15k- und 8k-Vergrößerung die Flecken mit den kleinen Radien nicht identifiziert werden können, und die größeren Flecken somit „überbewertet“ werden. Man kann aber aus den kleinen Symbolen in Abbildung 7.11, ungeachtet der verfälschten Statistik, die oben erwähnte Variationsbreite von Fleck-Radien nachvollziehen: die ausgemessenen Fleck-Radien R_P liegen im Bereich von ca. 6 nm bis 85 nm.

[27] Im Folgenden werden die Radien R_P (nicht die Durchmesser) der Flecken betrachtet, da in die Gleichungen zur Berechnung des Sattelpunktpotentials Φ^{SP} und des Grenzflächenparameters γ explizit der Fleckradius R_P zur Definition der Abmessungen von kreisförmigen Nanolecks eingeht.

Die Statistik der Flecken aus zwei REM-Bildern mit 30k-Vergrößerung ist in Abb. 7.11 mit den größeren Kreissymbolen dargestellt. Diese kann z.B. mit einem Wurzel-exponentiellen Gesetz beschrieben werden: $Anz(R_P) = Anz_0 \cdot \exp(-R_P^{1/2}/R_0)$ (Linie in Abb. 7.11), oder mit einem exponentiellen Gesetz, welches die jeweiligen Flächen der Flecken mitberücksichtigt, $Anz(R_P) \sim \exp(-R_P/R_0) \cdot 1/R_P^2$, das eine sehr ähnliche Gestalt hat wie die Wurzel-exponentielle Funktion.

Um die Flecken-Statistik mit dem VBG-Modell der lateral variierenden Barrierenhöhe, Gl. (2.24) und (2.28), zu verknüpfen, muß die Fläche der Flecken, $(\pi \cdot R_P^2)$, mitberücksichtigt werden, denn Gleichung (2.28) enthält die relative Fläche $c \cdot P(\Phi_i)$, die für jede Nanoleck-Barrierenhöhe Φ_i gegeben sein soll. Daher wird die Flecken-Anzahl mit der jeweils zugehörigen Fläche multipliziert. Der mit $P(R_P) = Anz(R_P) \cdot R_P^2$ ermittelte relative Flächenanteil der Flecken ist im Insert von Abb. 7.11, ebenfalls als Funktion des Radius und in logarithmischer Auftragung, durch die Rauten-Symbole dargestellt. Diese Funktion $P(R_P)$ kann als eine log-normale oder auch als eine exponentielle Abhängigkeit von R_P interpretiert werden. Die Linie im Insert von Abb. 7.11 beschreibt die Flächenverteilung mit $P(R_P) = P_0 \cdot \exp(-R_P/R_0)$, wobei R_0 8 nm ± 1.5 nm beträgt.

Theoretische Sattelpunkt-Barrierenhöhe Φ^{SP}

Die oben geäußerte Vermutung, daß ein direkter Zusammenhang zwischen den hellen Flecken in den REM-Bildern und der lateralen Inhomogenität der Barrierenhöhe besteht, kann quantitativ überprüft werden. Dazu werden zunächst theoretische Sattelpunkt-Barrierenhöhen[28] Φ^{SP} anhand der Schichtdipol-Näherung, Gl. (2.20), als Funktion des Leck-Radius R_P berechnet. Abb. 7.12 zeigt theoretische $\Phi^{SP}(R_P)$ für die Proben N123 und N141, die unter folgenden Annahmen berechnet wurden:

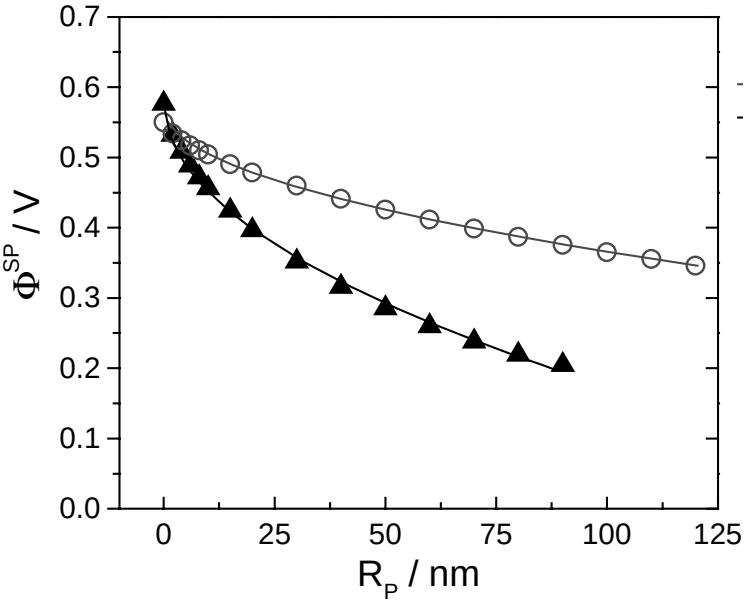


Abb. 7.12:
Theoretische Sattelpunktbarrierenhöhe Φ^{SP} nach Gl. (2.24) als Funktion des Nanoleck-Radius R_P, berechnet mit folgenden Parametern, entsprechend den ZnO:Ga/n-Si-Proben N123 und N141.
▲(N123): Φ^H=600 mV, Φ^L=200 mV, $N_D=1.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}
○(N141): Φ^H=560 mV, Φ^L=200 mV, $N_D=1 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}.
Linien: Fits an die Symbole: $R_P = B_0 \cdot (\Phi^{mid} - \Phi^{SP})^2$.

- die homogene, hohe Barrierenhöhe Φ^H beträgt 600 mV bzw. 560 mV (Φ^{0K}, Tabelle 6.2.3).
- Die Leck-Barrierenhöhe Φ^L hat einen Wert von 200 mV. Dieser Wert gründet u.a. auf einem Leckstrom mit Aktivierungsenergie von 200 mV, der bei einer Diode der Probe N193 auftritt.

[28] Bei der lateralen Inhomogenität der Barrierenhöhe, die mit den Modellen in Kapitel 2.1.2.5 beschrieben wird, gilt die Pinch-Off-Theorie, und die effektiven Barrierenhöhen der Nanolecks sind Sattelpunkt-Barrierenhöhen Φ^{SP}.

- Gleichung (2.20) erfordert die Kenntnis von V_b, W_{RLZ} und Δ.
  Mit Φ^H und Φ^L, sowie den Werten $N_D(N123) = 1.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} und $N_D(N141) = 1 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} für die jeweilige Dotierkonzentration des Si-Substrats, sind V_b, W_{RLZ} (Gl. (A.1) und (A.6)) und Δ eindeutig festgelegt. Δ beträgt daher 400 mV bzw. 360 mV, unter der Annahme $\Phi^L = 200$ mV. Der Bildkrafteffekt wurde nachträglich für alle Barrierenhöhen Φ^{SP} miteingerechnet.

Für die mathematische Herleitung ist es hilfreich, die Radien R_P als Funktion der Sattelpunkt-Barrierenhöhe zu betrachten: $R_P = R_P(\Phi^{SP})$. Vertauscht man die x- und die y-Achse in Abb. 7.12, so ist ein annähernd parabolischer Zusammenhang zu erkennen. Die Linien in Abb. 7.12 sind quadratische Fits, gemäß $R_P = B_0 \cdot (\Phi^{mid} - \Phi^{SP})^2$. Hierbei ist Φ^{mid} das Zentrum der Parabel, das nahezu mit Φ^H übereinstimmt (die Abweichung beträgt höchstens 20 mV). Der aus diesen theoretischen Betrachtungen ermittelte „Parabelfaktor" B_0, entsprechend der Steilheit einer Parabel, ist zusammen mit Φ^{mid} in Tabelle 7.1 aufgeführt. In Tabelle 7.1 sind außerdem Ergebnisse aus entsprechenden Rechnungen enthalten, für welche eine minimale Leck-Barrierenhöhe $\Phi^L = 0$ V ($\rightarrow \Delta$=600 bzw. 560 mV) angenommen wurde.

Korrelation der Flecken-Statistik mit der Gaußverteilung der Barrierenhöhe

Die Betrachtungen der letzten beiden Abschnitte können miteinander verknüpft werden. Hierzu wird einfach die Fleck-Flächen-Statistik (Insert von Abb. 7.11) auf die theoretische Sattelpunkt-Barrierenhöhe Φ^{SP} (Abb. 7.12) übertragen. Damit erhält man eine theoretische Verteilung $P(\Phi^{SP})$ der Sattelpunkt-Barrierenhöhe Φ^{SP} (Symbole in Abb. 7.13).

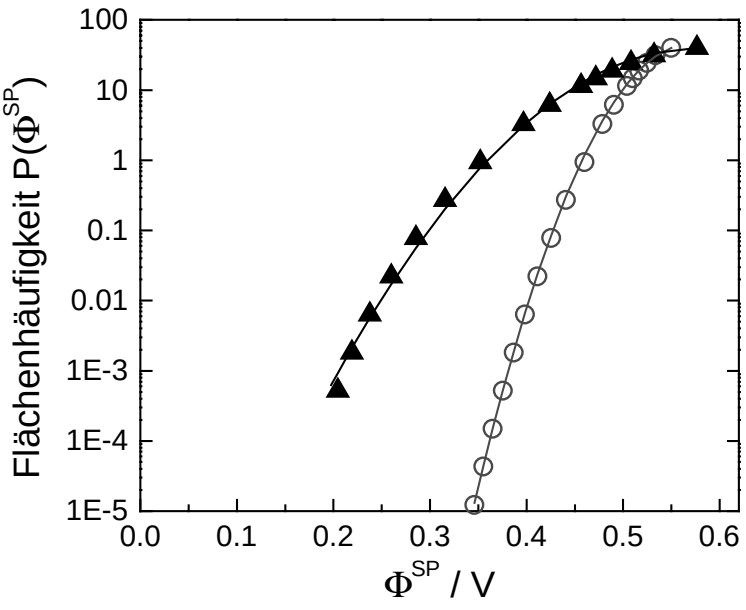


Abb. 7.13:
Symbole: Flächenhäufigkeit $P(\Phi^{SP})$ der theoretischen Sattelpunktbarrierenhöhe Φ^{SP}, wobei P der exponentiellen Verteilung der Flächen (Kurve in Abb. 7.11) entspricht, und Φ^{SP} identisch mit $\Phi^{SP}(R_P)$, Abb. 7.12 ist.
Linien: Gaußverteilungen von Φ^{SP} entsprechend den Mittelwerten von σ_Φ in Tabelle 7.1.

- Φ^{SP} wird, wie im letzten Abschnitt beschrieben, in Abhängigkeit vom Nanoleck-Radius R_P berechnet, mit der Schichtdipol-Näherung, Gl. (2.20), und den Parametern der ZnO:Ga/n-Si-Dioden N123 und N141.
- Diesen $\Phi^{SP}(R_P)$ werden die Flächenwahrscheinlichkeiten $P(R_P)$ zugeordnet, nämlich das exponentielle Gesetz $P(R_P) = A_0 \cdot \exp(-R_P/R_0)$ (aus dem Abschnitt „Flecken-Statistik", siehe Abb. 7.11), mit R_0=8 nm.
- Daraus ergibt sich eine Verteilung der Sattelpunkt-Barrierenhöhe, die nahezu gaußförmig ist (eine Gaußverteilung hat in logarithmischer Darstellung eine Parabelform): Die Linien in

Abb. 7.13 sind Gauß-Fits an die Symbole $P(\Phi^{SP})$.

→ Der Fit für Probe N123 liefert $\sigma_\Phi = 81.5 \pm 2.3$ mV, in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der I-V-Simulation, $\sigma_{VBG} = 78 \pm 2$ mV.

→ Für Probe N141 resultiert $\sigma_\Phi = 39.3 \pm 1.5$ mV, ebenfalls in recht guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der VBG-Simulation, $\sigma_{VBG} = 42 \pm 2$ mV.

Daß sich aus der Verknüpfung von $P(R_P)$ mit $\Phi^{SP}(R_P)$ eine Verteilung ergibt, die nahezu einer Gaußverteilung entspricht, kann auch mathematisch nachvollzogen werden:
Die Auswertung der Flecken in den REM-Bildern ergab:

$$P(R_P) \approx A_0 \cdot \exp(-R_P/R_0) \quad (1)$$

Die theoretische Berechnung der Sattelpunkt-Barrierenhöhe zeigt, daß R_P als quadratische Funktion von Φ^{SP} dargestellt werden kann:

$$R_P(\Phi^{SP}) \approx B_0 \cdot (\Phi^{mid} - \Phi^{SP})^2. \quad (2)$$

Einsetzen von (2) in (1) liefert

$$P(R_P(\Phi^{SP})) \approx A_0 \cdot \exp[-R_P(\Phi^{SP})/R_0] \approx A_0 \cdot \exp[-B_0 \cdot (\Phi^{mid} - \Phi^{SP})^2/R_0]. \quad (3)$$

Der rechte Term in Gl. (3) entspricht gerade einer Gaußverteilung; formales Gleichsetzen mit einer Gaußverteilung von Φ^{SP} der Halbwertsbreite σ_Φ:

$$A_0 \cdot \exp[-B_0 \cdot (\Phi^{mid} - \Phi^{SP})^2/R_0] = A_0 \cdot \exp[-(\Phi^{mid} - \Phi^{SP})^2/2 \cdot \sigma_\Phi{}^2] \quad (4)$$

ermöglicht die direkte Ermittlung von σ_Φ:

$$B_0/R_0 = 1/(2 \cdot \sigma_\Phi{}^2) \rightarrow \sigma_\Phi = (R_0/2 \cdot B_0)^{1/2}. \quad (5)$$

Tabelle 7.1: Parameter zum Fit von Sattelpunktbarrierenhöhen

Probe	$\Phi^{I\text{-}V}$ / mV	Φ^L	Δ / mV	Φ^{mid} / mV	B_0	σ_Φ / mV	σ_{VBG} / mV
N123	598	200	400	580 ± 15	605 ± 35	81.5 ± 2.3	78 ± 2
"		0	600	600 ± 5	405 ± 15	99.5 ± 1.8	"
N141	557	200	360	565 ± 5	2600 ± 200	39.3 ± 1.5	42 ± 2
"		0	560	570 ± 10	1800 ± 200	47.3 ± 2.6	"

$\Phi^{I\text{-}V}$: Homogene I-V-Barrierenhöhe (Kap. 6.2.2), mit Korrektur des Bildkrafteffekts
Φ^L: angenommene Leck-Barrierenhöhe (**ohne** Pinch-Off-Effekt) Δ: $\Phi^H - \Phi^L$ (Gl. (2.20)
Φ^{mid}: Lage des Maximums der Gaußverteilung $P(\Phi_i)$ B_0: Parabelfaktor
σ_Φ: Breite der Gaußverteilung der Barrierenhöhen aus der Flecken-Statistik
σ_{VBG}: Breite der Gaußverteilung der Barrierenhöhen aus den I-V-Simulationen nach dem VBG-Modell (Ergebnisse des Kapitels 6.2.2, Tabelle 6.2.7).

Korrelation der Flecken-Statistik mit dem Grenzflächenparameter γ

Da sich die I-V-Charakteristik (die Temperaturabhängigkeit der Barrierenhöhen und der Idealitätsfaktoren) der Proben N141 und N123 auch annähernd durch Tungs analytische Punktdipol-Näherung, Gl. (2.27), beschreiben läßt, wird im Folgenden untersucht, ob sich auch der Grenzflächen-Parameter γ quantitativ mit der Flecken-Statistik korrelieren läßt.

→ Gilt das exponentielle Gesetz, $Anz(\gamma(R_P)) = A_0 \cdot \exp(-R_P/8)/R_P{}^2$ (Anzahldichte, nicht Flächenhäufigkeit, siehe [TUNG 92]), so resultiert für die Verteilung der γ keine Gaußverteilung. Der Bereich kleiner γ ($\gamma = 0$ bis ca. $3 \cdot 10^{-4}$ $cm^{2/3}V^{1/3}$) kann mit einer Summe aus zwei Gaußverteilungen annähernd beschrieben werden, mit
$\sigma_{T1} \approx 6 \cdot 10^{-5}$ $cm^{2/3}V^{1/3}$ und $\sigma_{T2} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ $cm^{2/3}V^{1/3}$.

Diese beiden Standardabweichungen sind ungefähr in Übereinstimmung mit den σ_T aus der I-V-Simulation:
$\sigma_T(N123) = 7 \pm 1 \cdot 10^{-5}\ cm^{2/3}V^{1/3}$ und $\sigma_T(N141) = 9 \pm 1 \cdot 10^{-5}\ cm^{2/3}V^{1/3}$.

Die Diskrepanz für größere γ ist möglicherweise der Ungenauigkeit der Punktdipol-Näherung zuzuschreiben, die von Sullivan et al. eingeräumt wird. Vergleiche zwischen dieser Näherung und den exakten numerischen Rechnungen belegen, daß die Punktdipol-Näherung eine zu geringe Sattelpunkt-Barrierenhöhe liefert, was sich vor allem bei großen γ ($\gamma > 2 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$, je nach Halbleiterparameter) bemerkbar macht [SULL 91]. Daher kann die Punktdipol-Näherung eine geringere Breite der Gaußverteilung vortäuschen. Eine nicht gaußförmige Verteilung von γ kann nicht ohne weiteres in Gl. (2.26) bzw. (2.27) integriert werden.

Fazit

Mittels REM-Aufnahmen der Oberfläche von ZnO:Ga/c-Si-Proben wurden bei einigen der Proben kreisförmige Flecken (mit deutlich stärkerem Signal in den Sekundärelektronen) (=Helligkeitskontrast) mit Radien von ca. 10 bis 100 nm sichtbar gemacht. Ortsaufgelöste EDX-Untersuchungen belegen, daß die strukturelle Ursache für die REM-Signal-Kontraste an der Grenzfläche vorliegen muß. Zur Flecken-Statistik kann Folgendes ergänzt werden: Die REM-Bilder konnten aus den oben genannten Gründen bis zu einem minimalen Fleck-Durchmesser von ca. 12 nm ausgewertet werden. Möglicherweise können Flecken mit kleineren Durchmessern, $R_P < 12$ nm, an der ZnO:Ga-Oberfläche auch gar nicht in Erscheinung treten, da es sich um lokale Anhebungen der ZnO:Ga-Schicht handelt (Ergebnis der EDX- und REM-Analyse), und die minimale Größe eines angehobenen Bereiches gerade ein Säulenkorn ist, welches typischerweise einen Säulendurchmesser von 15 – 40 nm besitzt (Säulenstruktur des gesputterten ZnO, siehe z.B. Abb. 5.1). Dies bedeutet, daß an der Grenzfläche durchaus auch noch Niedrig-Barrieren-Gebiete mit kleineren Abmessungen vorhanden sein können.

Es wurde – im Hinblick auf die Modelle zur Inhomogenität der Barrierenhöhe – eine statistische Analyse der Fleckengrößen durchgeführt. Dabei wurde eine Flächenhäufigkeit $P(R_P)$ der Fleck-Radien gefunden, die ungefähr einem exponentiellen Abklinggesetz ($\sim e^{-Rp/Ro}$) entspricht.

Mit der Schichtdipol-Näherung und der Annahme, daß in den hellen Flecken eine verminderte Barrierenhöhe mit $\Phi^L = 200$ mV vorliegt, wurden theoretische Sattelpunkt-Barrierenhöhen in Abhängigkeit eines Nanoleck-Radius R_P berechnet. Ordnet man diesen Barrierenhöhen die Flächenhäufigkeit $P(R_P)$ („Flächenhäufigkeit“: Anzahl$(R_P) \cdot R_P^2$) zu, wobei $P(R_P)$ aus der Statistik der Flecken in den REM-Bildern modelliert wurde, so ergibt sich eine Verteilung der Sattelpunkt-Barrierenhöhen, die annähernd gaußförmig ist. Die Halbwertsbreite (Standardabweichung) σ_Φ dieser Verteilung stimmt mit der Halbwertsbreite σ_{VBG} aus den I-V-Simulationen anhand des VBG-Modells überein.

Der relative gesamte Flächenanteil aller hellen Flecken in den REM-Bildern beträgt für die Probe N141 ca. $0.5\ ^0/_{00} - 2\ ^0/_{00}$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des VBG-Modells ($c_L = 3 \pm 1\ ^0/_{00}$).

Der Grenzflächenparameter γ, der in Tungs Punktdipol-Näherung, Gl. (2.27), gaußverteilt ist, zeigt bei der Korrelation mit der Fleck-Anzahldichte keine Gaußverteilung. Der Widerspruch, daß die I-V-Charakteristiken anhand Gl. (2.27) anpassbar sind, und daß hingegen die Anzahl-Verteilung von γ, Anz$(\gamma(R_P))$, nicht mit einer einfachen Gaußfunktion beschrieben werden kann,

ist vermutlich auf die Ungenauigkeit der Punktdipol-Näherung bei relativ großen γ [SULL 91] zurückzuführen.

Die vermuteten Partikel an der ZnO/c-Si-Grenzfläche, die für die hellen Flecken in den REM-Bildern verantwortlich sein können, sind möglicherweise beim HF-Dip, welcher unmittelbar vor dem Einschleusen des Substrate in die Sputteranlage durchgeführt wird, auf die Oberfläche der Si-Substrate gelangt und dort angehaftet. Dafür spricht, daß die HF-Lösung zur Vorbereitung der Si-Substrate für die Proben N141 und p151 aus Mangel an Kunststoffmeßbechern in einem Glasmeßbecher angesetzt wurde, wobei auch eine leichte Trübung der Lösung beobachtet wurde. Verunreinigungen von Säuren bzw. Säurelösungen können sich vor allem beim Herausnehmen der Wafer an deren Oberfläche anlagern [KEIL 99, KERN 90].

Erörterung im Kontext des bisherigen Literaturstands

- Die meisten neueren Arbeiten diskutieren ihre experimentellen Daten anhand des Modells von Werner und Güttler [WERN 91] (z.B. [DAHM 93, MAED 98]), anhand Tungs Schichtdipol- [TUNG 92] (z.B. [TALI 94]) oder Punktdipol-Näherung [ibd.] (z.B. [SCHM 98]).
- Oft werden Inhomogenitäten der Barrierenhöhe für Silizid/Silizium-Kontakte beschrieben. Die Annahme einer Gaußverteilung von Sattelpunkt-Barrierenhöhen könnte für solche teils stark inhomogenen Systeme (siehe TEM-Bilder in [TUNG 91]) zutreffend sein [OSVA 92].
- In den bislang veröffentlichten Arbeiten zu lateral inhomogenen Barrieren bei Metall/Halbleiter- oder Halbleiter-Heterokontakten wird kein Modell präsentiert, das eine Verdünnung **und** Beschränkung der Gaußverteilung von Barrierenhöhen berücksichtigt. Ein potentielles Beispiel für eine nicht-gaußförmige Verteilung von Barrierenhöhen wird im Folgenden erläutert: Aboelfotoh [ABOE 90] zeigt in seiner Abb. 3 die Barrierenhöhen von WSi_2/p- und /n-Si-Kontakten im „Werner-Plot“ (wie Abb. 6.2.9), stellt fest, daß die $\Delta\Phi$ seiner Proben nicht auf einer Geraden liegen, und folgert u.a. hieraus unkorrekt (siehe [OSVA 92]), daß eine evtl. vorhandene Grenzflächen-Inhomogenität keinen Einfluß auf die Barrierenhöhen hat. Die Temperaturabhängigkeit von Aboelfotohs $\Delta\Phi$ deutet darauf hin, daß die Daten möglicherweise durch eine beschränkte Gaußverteilung beschrieben werden können. Um diese Vermutung zu fundieren, sollten jedoch mehr Informationen über das WSi_2/Si-System vorliegen, nämlich, welche Barrierenhöhen sich in diesem System bilden können, und welche Abmessungen die Gebiete niedriger Barrierenhöhe haben, bei der von Aboelfotoh durchgeführten Probenpräparation.
- In einigen der Veröffentlichungen sind die temperaturabhängigen I-V-Barrierenhöhen nicht dargestellt, so daß es „von außen“ nicht möglich ist, die Daten hinsichtlich der Verwendung der Modelle in Kapitel 2.1.2.5 einzuordnen.
- Ein quantitativer Vergleich zwischen I-V-Simulation und strukturellen Befunden wird nur in wenigen Arbeiten durchgeführt. Talin et al. [TALI 94] stellen mittels BEEM (ballistic electron emission microscopy)-Untersuchungen Gebiete verminderter Barrierenhöhe (erhöhten BEEM-Stroms) dar. Aus den Nanoleck-Größen werden anhand Tungs Schichtdipol-Näherung Sattelpunkt-Barrierenhöhen abgeschätzt.
- Der Effekt der Maskendioden – das Auftreten von deutlicher I-V- und teils auch C-V-Nicht-Idealität im Zusammenhang mit der Verwendung von Schattenmasken bei der Sputterdeposition von nicht-ohmschen Grenzflächen-Kontakten – wurde in der bisher veröffentlichten Literatur nicht beschrieben.

Zusammenfassung des Kapitels 7.3

- Zur Klärung der Ursachen von nicht-idealen I-V-Charakteristiken in gesputterten n^+-ZnO/c-Si-Kontakten – und nicht-idealer C-V-Charakteristik im Fall der Maskendioden-Probenserie P6 – wurden strukturelle Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop und ortsaufgelöster EDX-Analysen durchgeführt. Dabei zeigten sich deutliche strukturelle Inhomogenitäten bei den ZnO:Al/c-Si-Maskendioden und bei einigen der ZnO:Ga/c-Si-Proben.
- Da gerade diese Proben in der I-V-Charakteristik starke Abweichungen von der Idealität zeigen, während Proben mit nahezu idealer I-V-Charakteristik eine lateral homogene Struktur aufweisen (siehe z.B. Abb. 7.8a), ist somit eine eindeutige Korrelation zwischen den starken Abweichungen von der Idealität in der I-V- (und der C-V-)Charakteristik und der strukturellen Inhomogenität aufgezeigt. Andere Ursachen für Nicht-Idealität, wie z.B. Multistep-Tunneln [FENS 96], können daher ausgeschlossen werden.
- Es wurde des weiteren quantitative Übereinstimmung zwischen modellmäßigen Inhomogenitäts-Größen aus I-V-Simulationen – nämlich dem relativen Flächenanteil und der Barrierenhöhen-Verteilung von Gebieten verminderter/erhöhter Barrierenhöhe – und der mittels REM dargestellten strukturellen Befunde – d.h. dem relativen Flächenanteil und der Größenverteilung von Gebieten, die sich strukturell abheben – festgestellt.

Es seien hier nochmals die praktischen Aspekte hervorgehoben, welche zu den strukturellen Inhomogenitäten und somit zu den Barrierenhöhe-Inhomogenitäten geführt haben:

Abschnitt 7.3.1:

Die Verwendung von Kontaktmasken zur Diodenstrukturierung bewirkt eine großflächige (ca. 10 – 30% der Diodenfläche) Dichte- bzw. Dickeninhomogenität sowie undefinierte Randbereiche, und verursacht somit eine relativ starke Störung der Diodeneigenschaften in I-V und in C-V. Die fast ausschließliche Verwendung der Maskendioden führte bei einigen Veröffentlichungen [BREH 95, FENS 96] zur nicht korrekten Interpretation der I-V-Kennlinien und der C-V-Daten..

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Untersuchung des gesputterten n^+-ZnO/c-Si-Kontakts nur an Dioden durchgeführt werden sollte, die mittels naßchemischer Prozessierung strukturiert werden.

Abschnitt 7.3.2:

Bei den ZnO:Ga/n-Si-Proben wird als Ursache für eine kleinflächige (auf ca. 1 $^0/_{00}$ bzw. 10^{-6} der Diodenfläche) strukturelle Störung eine Verunreinigung der HF-Lösung vermutet, mit welcher die c-Si-Substrate unmittelbar vor der ZnO:Ga-Abscheidung behandelt wurden. Die I-V-Nicht-Idealitäten machen sich jedoch aufgrund des geringen relativen Flächenanteils erst unterhalb von ca. 180 K bemerkbar. Dennoch ist dies ein deutlicher Beweis dafür, wie wichtig die exakte Einhaltung von Reinraumbedingungen bei der Präparation von Kontakten ist.

8 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde der Transport der Ladungsträger über die Grenzfläche und die Bandanpassung in gesputterten n^+-ZnO/c-Si-Kontakten untersucht. Wesentlich bei der Herangehensweise war hierbei die Analyse der temperaturabhängigen Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungs-Charakteristiken, der Vergleich der Ergebnisse mit gängigen theoretischen Modellen und mit im Rahmen dieser Arbeit entwickelten neuen Modellen, und der systematische Vergleich der Ergebnisse bei variierten Proben- und Diodeneigenschaften. Dadurch wurde für das gesputterte n^+-ZnO/c-Si-System eine detaillierte Kenntnis über Transport- und Bandanpassungsmechanismen erzielt.

Es wurde gezeigt, daß beim Transport von Ladungsträgern über die Grenzfläche der dominante Transportprozeß thermionische Emission über die Grenzflächenbarriere ist. Belege hierfür sind die I-V-Charakteristiken, die sich mit niedrigen Idealitätsfaktoren, $n < 1.1$, und nahezu temperaturunabhängigen Aktivierungsenergien, annähernd ideal im Sinne des idealen Modells der thermionischen Emission verhalten. Die Beteiligung von Rekombinations-Tunnel- oder Multistep-Tunnelprozessen, wie von anderen Autoren vorgeschlagen, kann somit widerlegt werden.

Erstmals werden für den ZnO/c-Si-Kontakt die effektiven Richardson-Konstanten experimentell bestimmt und systematisch analysiert. Diese lassen, im Zusammenhang mit den ermittelten Idealitätsfaktoren und Barrierenhöhen, die eindeutige Interpretation zu, daß der „energetische Weg“ des Löchertransports im gesputterten n^+-ZnO/p-Si-Kontakt analog zum Löchertransport in einem Metall/p-Si-Schottkykontakt ist. Aus dieser Analogie wird für den ZnO/p-Si-Heterokontakt die Existenz von Rekombinationszentren an der Grenzfläche postuliert, da das ZnO als breitlückiger Halbleiter im entsprechenden Energiebereich nominell zustandsfrei ist. Es wird anhand eines einfachen Grenzflächen-Rekombinationsmodells gezeigt, daß eine Zustandsdichte der Zentren von mindestens 10^{13} - 10^{14}/cm^{2}eV erforderlich ist, um die Werte der Richardson-Konstanten zu erklären. Darüber hinaus konnte erstmals die räumliche Lage der Rekombinationszentren nachgewiesen werden, indem Simulationen der Idealitätsfaktoren von unbehandelten und getemperten Kontakten anhand eines Grenzflächenschicht-Modells durchgeführt wurden. Sie liegen demnach *innerhalb* der SiO_x-Grenzflächenschicht, die bei Sputterdeposition von oxidischen Halbleitern an der Grenzfläche entsteht, und deren amorphe, defektreiche Struktur aus der Literatur bekannt ist.

Eine andere Klasse von Grenzflächenzuständen bestimmt die Bandanpassung der gesputterten n^+-ZnO/c-Si-Kontakte: Für die experimentell bestimmten Barrierenhöhen Φ_p und Φ_n der n^+-ZnO/c-Si-Kontakte wird eine monotone Abhängigkeit von der Leistungsdichte des zur ZnO-Abscheidung verwendeten Sputterplasmas festgestellt. Da bei den verwendeten Abscheidungsparametern Plasmaschäden an der Si-Oberfläche verursacht werden, sind, wie in der Literatur berichtet, insbesondere Grenzflächenzustände mit Energieniveaus in der Si-Bandlücke zu erwarten. Unter der Annahme, daß die Dichte solcher Grenzflächenzustände proportional zur Leistungsdichte des Sputterplasmas ist, wurden Simulationen der experimentellen Barrierenhöhen anhand der Näherung von Cowley und Sze [COWL 65] zum Ferminiveau-Pinning-Modell von Bardeen, und anhand eines im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Formalismus durchgeführt. Damit können die Barrierenhöhen aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten n^+-ZnO/c-Si-Dioden mit

einem gemeinsamen Parametersatz beschrieben werden, wobei die Abweichung zwischen theoretischen Kurven und experimentellen Werten höchstens 0.02 V beträgt. (Für individuelle Parameter bezüglich der Grenzflächenschichtdicke ergeben sich Abweichungen von höchstens 0.035 V). Auf diese Weise wurde erstmals für Hetero- und Schottkykontakte mit Silizium eine Korrelation zwischen experimentell bestimmten Barrierenhöhen und Grenzflächen-Zustandsdichten im Rahmen dieses Modells aufgezeigt. Das hierbei ermittelte Neutralniveau ϕ_0 liegt, mit $\phi_0 = 0.8 \pm 0.05$ eV bezüglich der Valenzbandkante, in der oberen Hälfte der Si-Bandlücke. Dies ist konsistent mit weiteren experimentellen Befunden: die C-V-Barrierenhöhen der n^+-ZnO/p-Si-Dioden zeigen eine Zunahme mit abnehmender Temperatur, welche quantitativ mit der temperaturabhängigen Aufweitung der Si-Bandlücke übereinstimmt, während die C-V-Barrierenhöhen aller n^+-ZnO/n-Si-Dioden nahezu temperaturunabhängig sind – ein deutliches Indiz für ein Ferminiveau-Pinning relativ zur Leitungsbandkante. Des weiteren können die von Auret et al. ermittelten, mit Sputterschäden korrelierten Störstellenniveaus, die überwiegend in der oberen Hälfte der Si-Bandlücke liegen [AURE 84], sinnvoll in den Kontext der im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielten Resultate zum Ferminiveau-Pinning eingebunden werden. Der signifikante Unterschied zwischen dem hier ermittelten Neutralniveau und dem gängigen Literaturwert des Silizium-Neutralniveaus von ca. 0.3 eV, der für Metall-Silizium-Kontakte aus thermischen Aufdampfverfahren ermittelt wurde [COWL 65], kann unmittelbar als Folge der unterschiedlichen Methoden der Kontaktpräparation interpretiert werden.

Laterale Inhomogenitäten der Barrierenhöhe konnten für einige ZnO/c-Si-Proben durch Analyse der I-V-Charakteristik festgestellt werden. Die Modellierung der temperaturabhängigen Barrierenhöhen und Idealitätsfaktoren erfolgte zum einen mit bekannten Modellen [WERN 91, TUNG 92], zum anderen anhand eines neuen Modells. Dieses wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Berücksichtigung von lateraler Inhomogenität der Barrierenhöhe entwickelt, um realistische Bedingungen für lokal verminderte Barrierenhöhen in bereits existierende Modelle zu integrieren. Neu und bisher in der Literatur nicht berücksichtigt ist bei dem Modell eine Gaußverteilung von Sattelpunkt-Barrierenhöhen, die durch eine minimale Barrierenhöhe Φ_{min} beschränkt ist, so daß die Wahrscheinlichkeit für kleinere Barrierenhöhen $\Phi < \Phi_{min}$ gleich Null ist. Es wurde gezeigt, daß dieser Ansatz sich deutlich auf die effektiven Barrierenhöhen bei tiefen Temperaturen auswirken kann. Darüber hinaus wurde, mittels rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen, nicht nur ein eindeutiger Zusammenhang zwischen lateralen strukturellen Inhomogenitäten in den Proben und nicht-idealen I-V-Charakteristiken nachgewiesen, sondern sogar eine quantitative Übereinstimmung hinsichtlich der relativen Fläche von strukturell „gestörten“ Bereichen und von simulierten Bereichen verminderter Barrierenhöhe demonstriert. Des weiteren dienten die strukturellen Inhomogenitäten mit Abmessungen von ca. 10 bis 100 nm als interessantes Beispiel zur Anwendung von Tungs Schichtdipol-Näherung zum Pinch-Off-Effekt [TUNG 92], wobei die Annahmen des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten makroskopischen Modells bestätigt wurden.

Als wichtige Aspekte für Hetero-Kontakte und auch für Metall-Halbleiter-Kontakte folgen aus den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit:

Die Verwendung von Kontaktmasken bei sputternden Depositionsmethoden kann unerwünschte strukturelle Inhomogenitäten verursachen, welche die Diodencharakteristiken beeinträchtigen.

Sputternde Depositionsmethoden wirken sich bei hohen Leistungsdichten des Sputterplasmas durch einen Ferminiveau-Pinning-Mechanismus auf die Barrierenhöhen aus.

Literaturverzeichnis

[ABOE 90] M.O. Aboelfotoh, *On Schottky barrier inhomogeneities at silicide/silicon interfaces*, J. Appl. Phys. **69**(5), 3351 (1990).

[ALBO 99] Jürgen Albohn, *Charakterisierung von Dangling-Bond-Defekten an der Si/SiO_2-Grenzfläche*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1999.

[ANDE 62] R.L. Anderson, *Experiments on Ge-GaAs Heterojunctions*, Solid-St. Electron. **5**, 341 (1962).

[ANDR 70] J.M. Andrews, M.P. Lepselter, *Reverse Current-Voltage Characteristics of Metal-Silicide Schottky Diodes*, Sol. St. Electron. **13**, 1101 (1970).

[AURE 84] F.D. Auret, O. Paz, N.A. Bojarczuk, *Characterisation of process-induced defects and device properties of ion beam sputter-deposited Mo contacts on Si*, J. Appl. Phys. **55**, 1581 (1984).
F.D. Auret, P.M. Mooney, *Transient capacitance study of defects introduced by electron-beam deposition of metals on p-type silicon*, J. Appl. Phys. **55**(4), 984 (1984).
F.D. Auret, P.M. Mooney, *Deep Levels introduced during electron beam deposition of metals on n-type silicon*, J. Appl. Phys. **55**(4), 988 (1984).

[AURE 86] F.D. Auret, M. Nel, N.A. Bojarczuk, *Characterization of defects introduced during magnetron sputter deposition of Ti-W on n-Si*, J. Vac. Sci. Technol. B **4**, 1168 (1986).

[BAIK 99] D.G. Baik, S.M. Cho, *Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells*, Thin Solid Films **354**, 227 (1999).

[BARD 47] J. Bardeen, *Surface States and Rectification at a Metal Semiconductor Contact*, Phys. Rev. **71**, 717 (1947).

[BARR 73] A. Barrie, *X-ray photoelectron spectra of Aluminium and oxidised Aluminium*, Chem. Phys. Lett. **19**(1), 109 (1973).

[BASU 93] S. Basu, A. Dutta, *Studies on ZnO/p-Si Heterojunctions fabricated by a modified CVD method*, phys. stat. sol. (a) **136**, 267 (1993).

[BEAN 77] J.C. Bean et al., Dependence of residual damage on temperature during Ar^+ sputter cleaning of silicon, J. Appl. Phys. **48**, 907 (1977).

[BETH 42] H.A. Bethe, *Theory of the Boundary Layer of Crystal Rectifiers*, MIT Radiat. Lab. Rep. **43**(12) (1942).

[BLAC 70] J.F. Black, E. Lanning, S. Perkovitz, *Infrared techniques for semiconductor characterization*, Infrared Phys. **10**, 125 (1970).

[BLOO 92] P. Blood und J.W. Orton, *The electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States*, in N.H. March (Edt.), Techniques of Physic, Vol. **14**, Academic Press, New York, 1992.

[BLOS 95] W.H. Bloss, F. Pfisterer, M. Schubert, T. Walter, Prog. Photovolt. **3**, 3 (1995).

[BREH 95] S. Brehme, L. Elstner, F. Fenske, W. Henrion, V. Hoffmann, M. Poschenrieder, F. Schäfer, B. Selle, I. Sieber, *Magnetron sputtered ZnO:Al films as window layers in Silicon based photovoltaic heterojunctions*, Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nizza 1995, s.1746.

[BREH 99] S. Brehme, F. Fenske, W. Fuhs, E. Nebauer, M. Poschenrieder, B. Selle, I. Sieber, *Free-carrier plasma resonance effects and electron transport in reactively sputtered degenerate ZnO:Al films*, Thin Solid Films **342**, 167 (1999).

[CHAN 73] C.Y. Chang, P.L. Chiu, C.H. Ma, *Fabrication of Zn-Si Schottky barrier diode by controlling the substrate temperature during evaporation*, Solid-St. Electron. **16**, 646 (1973).

[CHEK 86] F. Chekir, G.N. Lu, C. Barret, *Anomalies in Schottky diode I-V characteristics*, Solid-St. Electron. **29**, 519 (1986).

[CHIN 90] V.W.L. Chin, M.A. Green, W.V. Storey, *Evidence for multiple Barrier Heights in p-type PtSi Schottky barrier Diodes from I-V-T and Photoresponse Measurements*, Solid-St. Electron. **33**, 299 (1990).

[CHU 78] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, Boston, 1987, s. 87.

[COWL 65] A.M. Cowley und S.M. Sze, *Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems*, J. Appl. Phys. **36**, 3212 (1965).

[COWL 66] A.M. Cowley, J. Appl. Phys. **37**, 3024 (1966).

[CROW 65] C.R. Crowell, *The Richardson Constant for thermionic Emission in Schottky barrier Diodes*, Solid-St. Electron. **8**, 395 (1965).

[CROW 66] C.R. Crowell, S.M. Sze, *Current Transport in Metal-Semiconductor Barriers*, Solid-St. Electron. **9**, 1035 (1966).

[CROW 69] C.R. Crowell und V.L. Rideout, *Normalized Thermionic-Field Emission in Metal-Semiconductor (Schottky) Barriers*, Solid-St. Electron. **12**, 89 (1969).

[DADG 00] A.R. Dadgar, Universität Magdeburg und TU Berlin, persönliche Mitteilung.

[DAHM 93] M. Dahmen, *Untersuchungen des Elektronentransports in Ge/GaAs-Heterostrukturen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1993.

[DIMI 91] C.A. Dimitriadis, *Electrical properties of b-$FeSi_2$/Si heterojunctions*, J. Appl. Phys. **70**(10), 5423 (1991).

[DONN 66] J.P. Donnelly, A.G. Milnes, *Current/Voltage characteristics of p-n Ge-Si and Ge-GaAs heterojunctions*, IEE **113**, 1468 (1966).

[DUBO 76] J.B. DuBow, D.E. Burk, J.R. Sites, *Efficient photovoltaic heterojunctions of indium tin oxides on silicon*, Appl. Phys. Lett. **29**(8), 494 (1976).

[ELLM 94] K. Ellmer, F. Kudella, R. Mientus, R. Schieck, S. Fiechter, *Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO:Al films*, Thin Solid Films **247**, 15 (1994).

[ELMI 96] Jan Elmiger, Ladungsträgerkinetik in Siliziumnitrid/Silizium Heterosystememem für die Photovoltaik, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1996.

[ERLE 95] U. Erlesand, M. Östling, *Electrical characterization of the b-$FeSi_2$/Si heterojunction after thermal oxidation*, Appl. Phys. Lett. **68**, 105 (1996).

[FENS 96] F. Fenske, K. Kliefoth, L. Elstner, B. Selle, *ZnO/c-Si Heterojunction interface tuning by interlayers*, Proc. Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco 1996, Vol. **425**, s. 135.

[FLOR 89] F. Flores, A. Munoz und J.C. Duran, *Semiconductor Interface Formation: The Role of the induced Density of Interface States*, Appl. Surf. Sci. **41/42**, 144 (1989).

[FONA 83] S.J. Fonash, *A reevaluation of the meaning of capacitance plots for Schottky-barrier-type diodes*, J. Appl. Phys. **54**, 1966 (1983).

[FONA 81] S.J. Fonash, S. Ashok, R. Singh, *Effect of ion beam sputter damage on Schottky barrier formation in silicon*, Appl. Phys. Lett. **39**, 423 (1981).

[FREE 82] J.L. Freeouf, T.N. Jackson, S.E. Laux, J.M. Woodall, *Effective barrier heights of mixed phase contacts: Size effects*, Appl. Phys. Lett. **40**, 634 (1982).

[GILL 75] T.C. McGill und R. Baron, *Neutral impurity scattering in semiconductors*, Phys. Rev. B **11**, 5208 (1975).

[GINL 00] D.S. Ginley, C. Bright, *Transparent Conductive Oxides*, MRS Bull. **25**(8), 15 (2000).

[GOLD 81] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning*

Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, New York, 1981.

[GORD 00] R.G. Gordon, *Criteria for Choosing Transparent Conductors*, MRS Bull. **25**(8), 52 (2000).

[GROS 91] P. Grosse, *Characterization of Thin Solid Films and Surfaces by Infrared Spectroscopy*, in R. Helbig (Edt.), Festkörperprobleme **31**, Vieweg, Braunschweig, 1991, s. 77.

[GROV 67] A.S. Groves, *Physics and Technology of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, 1967.

[GRUS 80] E. Grusell, S. Berg, L.P. Andersson, *Electrical Defects in Silicon introduced by Sputtering and Sputter-Etching*, J. Electrochem. Soc. **127**, 1573 (1980).

[HARD 91] G.L. Harding, B. Window, E.C. Horrigan, *Aluminium- and indium-doped zinc oxide thin films prepared by DC magnetron reactive sputtering*, Sol. Energy Mat. **22**, 69 (1991).

[HEIN 65] V. Heine, *Theory of Surface States*, Phys. Rev. **138**, A1689 (1965).

[HENG 00] I. Hengel, *Ladungsträgertransport und Rekombinationsmechanismen in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2000.

[HENI 84] H.K. Henisch, *Semiconductor Contacts*, Clarendon Press, Oxford, 1984.

[HOFF 98] V. Hoffmann, *Innere Photoemission in Au/Si und $CoSi_2$/Si Heterostrukturen*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1998.

[HORV 95] Zs. J. Horvath, *Lateral distribution of Schottky barrier height: a theoretical approach*, Vacuum **46**, 963 (1995).

[IKED 97] M. Ikeda, H. Nagayoshi, Y. Onozawa, T. Saitoh, K. Kamisako, *Analysis of the effect of hydrogen-radical annealing for SiO_2 passivation*, Sol. En. Mat. **48**, 109 (1997).

[KALD 81] E. Kaldis, W. Hirschwald (Ed.), Current Topics in Materials Science **7**, North-Holland, Amsterdam, 1981, s.143.

[KEIL 99] G. Keiler, Hahn-Meitner-Institut Berlin, Abt. AP, 1999, persönl. Mitteilung.

[KERN 90] W. Kern, *The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology*, J. Electrochem. Soc. **137**(6), 1887 (1990); W. Kern, *Cleaning Solutions based on Hydrogen Peroxide for use in Silicon Semiconductor Technology*, RCA-Review, 187 (1970).

[KIKU 89] A. Kikuchi, *Fermi-level pinning at Nickel Disilicide-Silicon interface*, Phys. Rev. B **39**(18), 13323 (1989); A. Kikuchi, *Calculation of $NiSi_2$-Si Schottky bar-*

rier height using an interface-defect model, Phys. Rev. B **40**(11), 8024 (1989).

[KIM 78] M. Kim, A. Das, S. Senturia, Phys. Rev. B **18**, 6890 (1978).

[KIM 97] Y.P. Kim, S.K. Choi, Y. H. Ha, S. Kim, H. K. Kim, D.W. Moon, *A medium energy ion scattering analysis of the Si-SiO_2 interface formed by ion beam oxidation of silicon*, Appl. Surf. Sci. **117/118**, 207 (1997).

[KLIE 97] K. Kliefoth, Hahn-Meitner-Institut Berlin, 1997-2000, pers. Mitteilungen.

[KOBA 91] H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato, H. Tsubomura, *Mechanism of carrier transport in highly efficient solar cells having indium tin oxide/Si junctions*, J. Appl. Phys. **69**, 1736 (1991). H. Kobayashi, Y. Kogetsu, T. Ishida, Y. Nakato, *Increases in photovoltage of "indium tin oxide/silicon oxide/mat-textured n-silicon" junction solar cells by silicon preoxidation and annealing processes*, J. Appl. Phys. **74**, 4756 (1993). H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato, H. Mori, *Mechanism of carrier transport through a silicon-oxide layer for ITO/SiO/Si solar cells*, J. Appl. Phys. **78**(6), 3931 (1995).

[KOBA 95] H. Kobayashi, H. Mori, T. Ishida, Y. Nakato, *Zinc oxide/n-Si junction solar cells produced by spray-pyrolysis method*, J. Appl. Phys. **77**(3), 1301 (1995).

[LAEG 61] N. Laegreid, G.K. Wehner, *Sputtering Yields of Metals for Ar^+ and Ne^+ Ions with Energies from 50 to 600 eV*, J. Appl. Phys. **32**, 365 (1961).

[LAMM 98] M. Lammer, *ZnO-Schichten: Präparation und elektronische Charakterisierung*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 1998.

[LANG 74] D.V. Lang, *Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors*, J. Appl. Phys. **45**, 3023 (1974).

[LEFE 77] H. Lefevre, M. Schulz, *Double Correlation Technique (DDLTS) for the Analysis of Deep Level Profiles in Semiconductors*, Appl. Phys. **12**, 45 (1977).

[MENG 94] L.J. Meng, M.P. dos Santos, *Direct current reactive magnetron sputtered zinc oxide thin films - the effect of the sputtering pressure*, Thin Solid Films **250**, 26 (1994).

[MAED 98] K. Maeda, E. Kitahara, *Metal-induced gap states model of nonideal Au/Si Schottky barrier with low defect density*, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 925 (1998).

[MEIE 99] Ulrich Meier und Marco Lammer, Hahn-Meitner-Institut, Abt. SE6, persönliche Mitteilung. U. Meier et al., DPG-Frühjahrstagung Münster 1999.

[MINA 85] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, *Group III Impurity doped Zinc Oxide thin Films prepared by rf Magnetron Sputtering*, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L781 (1985).

[MINA 92] T. Minami, H. Sato, K. Okashi, T. Tomofuji, S. Takata, J. Cryst. Growth **117**, 370 (1992).

[MINA 98] T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto, Surf. Coat. Technol. **108-109**, 583 (1998).

[MINA 00] T. Minami, *New n-Type transparent conducting Oxides*, MRS Bull. **25**(8), 38 (2000).

[MÖNC 99] W. Mönch, *125 Years of Metal-Semiconductor Contacts: Where do we stand?*, in Bernhard Kramer (Edt.), Advances in Solid State Physics (vorher Festkörper-Probleme), Vol. **39**, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1999.

[MOLL 82] E. Mollwo, *„Zinc Oxide"*, in Landoldt-Börnstein (Edt.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. **17b**, 1982, s. 35ff und 335ff.

[MOOR 80] H. Moormann, D. Kohl, G. Heiland, *Variations of work function and surface conductivity on clean cleaved Zinc Oxide surfaces by annealing and by hydrogen adsorption*, Surf. Sci. **100**, 302 (1980).

[MOTT 38] N.F. Mott, *Note on the Contact between a Metal and an Insulator or Semiconductor*, Proc. Cambr. Philos. Soc. **34**, 568 (1938).

[NAYA 82] P.S. Nayar, *Properties of Zinc phosphide/ Zinc oxide heterojunctions*, J. Appl. Phys. **53**(2), 1069 (1982).

[NICK 93] N.H. Nickel, N.M. Johnson, W.B. Jackson, Appl. Phys. Lett. **62**, 3285 (1993).

[NICK 98] N.H. Nickel, persönl. Mitteilung, 1998.

[NIED 92] P. Niedermann, L. Quattropani, K. Solt, A.D. Kent, Ø. Fischer, *Ballistic electron emission microscopy study of PtSi-n-Si(100) Schottky diodes*, J. Vac. Sci. Technol. B **10**(2), 580 (1992).

[NOHI 97] Hiroshi Nohira, Takeo Hattori, *SiO_2 valence band near the SiO_2/Si(111) interface*, Appl. Surf. Sci. **117/118**, 119 (1997).

[OHDO 80] I. Ohdomari und K.N. Tu, *Parallel silicide contacts*, J. Appl. Phys. **51**, 3735 (1980).

[OKAM 92] T. Okamura, Y. Seki, S. Nagakari, H. Okushi, *Preparation of n-ZnO/p-Si Heterojunction by Sol-gel Process*, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L762 (1992); T. Okamura, Y. Seki, S. Nagakari und H. Okushi, *Junction Properties and Gap States of ZnO thin Film prepared by Sol-Gel-Process*, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 3218 (1992).

[ORTO 80] J.W. Orton, M.J. Powell, *The Hall effect in polycrystalline and powdered semi-*

conductors, Rep. Prog. Phys. **43**, 1263 (1980).

[OSVA 92] J. Osvald, *On Barrier Height Inhomogeneities at polycristalline Metal-Semiconductor Contacts*, Sol. St. Electron. **35**(11), 1629 (1992).

[PALI 85] E.D. Palik (Edt.), *Handbook of optical Constants of Solids*, Academic Press, Orlando, 1985.

[PAZ 84] O. Paz, F.D. Auret, J.F. White, *Characterization of RF sputter deposited Ti-W Schottky Barrier Diodes in Boron-doped Silicon*, J. Electrochem. Soc. **131**(7), 1712 (1984).

[POSC 66] M. Poschenrieder, S. Brehme, F. Fenske, I. Sieber, *Zum Einfluß der Morphologie auf IR-optische und elektrische Eigenschaften von ZnO:Al-Filmen*, DPG-Frühjahrstagung Regensburg, 1996.

[RAU 99] U. Rau, A. Jasenek, H.W. Schock, F. Engelhardt, Th. Meyer, *Electronic Loss Mechanisms in Chalcopyrite based Heterojunction Solar Cells*, EMRS-Sptring Meeting, Strasbourg, 1999.

[RAVE 80] M.S. Raven, M.H.T. Al-Sinaid, S.J.T. Owen, T.L. Tansley, *Structure and interface oxidation state of ZnO rf-sputtered onto silicon and SiO_2/Si*, Thin Solid Films **71**, 23 (1980).

[RHOD 82] E.H. Rhoderick, *Metal-Semiconductor Contacts* (Review), Proc. IEE **129**, 1 (1982).

[RYWK 65] S.M. Rywkin, *Photoelektrische Erscheinungen in Halbleitern*, Akademie-Verlag, Berlin, 1965, s. 305.

[SCHÄ 93] R. Schäffler und H.W. Schock, *High mobility ZnO:Al thin films grown by reactive DC magnetron sputtering*, Proc. 23rd IEEE Photovolt. Specialists Conf., Louisville 1993, IEEE, 1026.

[SCHM 97] R.F. Schmitsdorf, T.U. Kampen, und W. Mönch, *Explanation of the linear correlation between barrier heights and ideality factors of real metal-semiconductor contacts by laterally nonuniform Schottky barriers*, J. Vac. Sci. Technol. B **15**(4), 1221 (1997).

[SCHO 38] W. Schottky, *Halbleitertheorie der Sperrschicht*, Naturwissenschaften **26**, 843 (1938).

[SERN 88] B.E. Sernelius, K.F. Berggren, Z.C. Jin, I. Hamberg, C.G. Granqvist, *Bandgap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping*, Phys. Rev. B **37**, 10244 (1988).

[SETO 75] J.Y.W. Seto, *The electrical properties of polycristalline Silicon films*, J. Appl. Phys. **46**, 5247 (1975).

[SHAR 74] B.L. Sharma, R.K. Purohit, *Semiconductor Heterojunctions*, International series of monographs in the science of solid state (Vol. 5), Pergamon Press, Oxford, 1974.

[SIEB 98] I. Sieber, N. Wanderka, I. Urban, I. Dörfel, E. Schierhorn, F. Fenske, W. Fuhs, *Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels*, Thin Solid Films **330**, 108 (1998).

[SIEB 99] Ina Sieber, Hahn-Meitner-Institut, Abt. SE1: TEM-Aufnahmen von UHV-MOCVD-präparierten ZnO/p-Si-Proben (1999), noch nicht veröffentlicht.

[SINH 97] N.D. Sinh, F. Spieß, K. Kliefoth, W. Füssel, *Voltage and current loss in semiconductor solar cells from MCV and simultaneous IV measurements*, Sol. Energy Mat. **48**, 43 (1997).

[SMIT 71] B.L. Smith, E.H. Rhoderick, *Schottky Barriers on p-type Silicon*, Solid-St. Electron. **14**, 71 (1971).

[SRIV 85] J.K. Srivastava, M. Prasad, J.B. Wagner, Jr., *Electrical Conductivity of Silicon Dioxide thermally grown on Silicon*, J. Electrochem. Soc. **132**, 955 (1985).

[SULL 91] J.P. Sullivan, R.T. Tung, M.R. Pinto, G.R. Graham, *Electron Transport of inhomogeneous Schottky barriers: A numerical study*, J. Appl. Phys. **70**(12), 7403 (1991).

[SUND 97] K.B. Sundaram, A. Khan, *Work function determination of zinc oxide films*, J. Vac. Sci. Technol. A **15**(2), 428 (1997).

[SWAN 67] R.K. Swank, *Surface Properties of II-VI-Compounds*, Phys Rev **153**(3), 844 (1967).

[SZE 81] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, 1981.

[SZE 85] S.M. Sze, *Semiconductor Devices, Physics and Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1985.

[TALI 94] A.A. Talin, R.S. Williams, B.A. Morgan, K.M. Ring und K.L. Kavanagh, *Nanometer-resolved spatial variations in the Schottky barrier height of a Au/n-type GaAs diode*, Phys. Rev. B **49**(23), 16474 (1994).

[TANS 84] T.L. Tansley, S.J.T. Owen, *Conductivity of Si-ZnO p-n and n-n Heterojunctions*, J. Appl. Phys. **55**(2), 454 (1984).

[THEI 95] W. Theis (Autor d. Software “SCOUT”), RWTH Aachen, 1995, pers. Mitteilung.

[THOM 82] R.D. Thompson, K.N. Tu, *Schottky barrier of nonuniform contacts to n-type and*

p-type Silicon, J. Appl. Phys. **53**(6), 4285 (1982).

[TUNG 91] R.T. Tung, A.F.J. Levy, J.P. Sullivan, F. Schrey, *Schottky-Barrier Inhomogeneity at Epitaxial $NiSi_2$ Interfaces on Si(100)*, Phys. Rev. Lett. **66**(1), 72 (1991).

[TUNG 92] R.T. Tung, *Electron transport at metal-semiconductor interfaces: General theory*, Phys. Rev. B **45**(23), 13509 (1992). R.T. Tung, *Electron transport of inhomogeneous Schottky barriers*, Appl. Phys. Lett. **58**(24), 2821 (1991).

[WAGN 74] P. Wagner, R. Helbig, J. Phys. Chem. Solids **35**, 327 (1974).

[WASA 71] K. Wasa, S. Hayakawa, *Electrical and optical properties of sputtered n-p ZnO-Si Heterojunctions*, Jpn. J. Appl. Phys. **10**(Short Notes), 1732 (1971).

[WEIß 97] K.S. Weißenrieder, J. Müller, Thin Solid Films **300**, 30 (1997).

[WEND 96] R. Wendt, *Analyse der Energie- und Teilchenströme bei der ZnO:Al-Abscheidung mittels Magnetron-Sputtern für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1996.

[WERN 91] J.H. Werner, H.H. Güttler, *Barrier Inhomogenities at Schottky contacts*, J. Appl. Phys. **69**(3), 1522 (1991).

[WETT 97] W.Wettling, *Solarzellen – Stand der Technik*, Physikalische Blätter **53**, 1197 (1997).

[WU 85] C.S. Wu, D. Scott, W. Chen, S. Lau, *The Effects of Ion Beam Etching on Si, Ge, GaAs, and InP Schottky Barrier Diodes*, J. Electrochem. Soc. **132**, 918 (1985).

[YU 69] A.Y.C. Yu und E.H. Snow, *Minority Carrier Injection of Metal-Silicon Contacts*, Solid-St. Electron. **12**, 155 (1969).

[ZAFA 95] S. Zafar, C.S. Ferekides, D.L. Morel, *Characterization and analysis of ZnO:Al deposited by reactive magnetron sputtering*, J. Vac. Sci. Technol. A **13**(4), 2177 (1995).

[ZHAN 96] D.H. Zhang und H.L. Ma, *Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films*, Appl. Phys. A **62**, 487 (1996).

[ZHAO 00] Q. Zhao, Z.W. Deng, R.W.M. Kwok, W.M. Lau, *Damage of InP (100) induced by low energy Ar^+ and He^+ bombardment*, J. Vac. Sci. Technol. A **18**(5), 2271 (2000).

[ZIEG 81] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, G. Stöver, *Electrical properties and Non-Stoichiometry in ZnO single Crystals*, Phys. Stat. Sol. A **66**, 635 (1981).

Liste der verwendeten Symbole

Symbol	Größe	Einheit (SI) (o.E.: ohne Einheit)
$\alpha_{T,C\text{-}V}$	linearer Temperaturkoeffizient der C-V-Barrierenhöhe	V/K
$\alpha_{T,Si}$	linearer Temperaturkoeffizient der Silizium-Bandlücke	V/K
A*	Richardson-Konstante	A/cm^2K^2
A_D	Diodenfläche	cm^2
β	$k \cdot T/q$	V
χ	Elektronenaffinität	V
Δ	Differenz zwischen homogener Barrierenhöhe Φ^H und Leck-Barrierenhöhe Φ^L: $\Delta=\Phi^H - \Phi^L$ [TUNG 92]. Spannungsabfall über einer Grenzflächenschicht [FONA 83].	V
$\Delta\Phi$	Differenz zwischen mittlerer Barrierenhöhe Φ^M und I-V-Barrierenhöhe $\Phi^{I\text{-}V}$, bzw. zwischen C-V-Barrierenhöhe und I-V-Barrierenhöhe: $\Phi^{C\text{-}V} - \Phi^{I\text{-}V}$	V
Δ_0, $\Delta(V_a)$	Spannungsabfall über einer Grenzflächenschicht	V
d_i	Dicke einer Grenzflächenschicht	cm, nm, Å
$D_{St\alpha}$, $D_{St\beta}$	Dichte von α- und β-Grenzflächendefektzuständen	$1/cm^2eV$
c_L	relative Fläche von Leckgebieten (Nanolecks)	o.E.
ε_0	Dielektrische Konstante des Vakuums	As/Vcm
ε_∞	„Hintergrund“-dielektrische Konstante durch den Beitrag der Valenzelektronen	
ε_{HL}	Dielektrische Konstante des Halbleiters	As/Vcm
ε_{Si}	Dielektrische Konstante von Silizium: $\varepsilon_{Si} = 11.8 \cdot \varepsilon_0$	As/Vcm
E_F	Ferminiveau	eV
ϕ_m	Austrittsarbeit von Elektronen aus einem Metall	eV
ϕ_{Si}	Austrittsarbeit von Elektronen aus Silizium	eV
Φ_B, Φ_n, Φ_p	Barrierenhöhe, Elektronen-, Löcher-Barrierenhöhe	V
Φ_{ges}	Gesamte, effektive Barrierenhöhe bei Anwesenheit von Lecks	V
Φ^H, Φ^M	Hohe (homogene) Barrierenhöhe	V
Φ^L	Barrierenhöhe eines Lecks/ eines Nanolecks, direkt an der Grenzfläche, ohne Pinch-Off-Effekte	V
Φ^M	„mittlere“ Barrierenhöhe bei einer Gaußverteilung, entspricht i.A. der hohen, homogenen Barrierenhöhe Φ^H	V
Φ_n	Barrierenhöhe für Elektronen	V
Φ_p	Barrierenhöhe für Löcher	V
γ	Grenzflächen-Parameter zur Punktdipol-Näherung: $\gamma = 3 \cdot (\Delta \cdot R_0^2/4)$	$cm^{2/3} \cdot V^{1/3}$

j	Stromdichte	A/cm^2
j_0	Sättigungsstromdichte	A/cm^2
j_r	Stromdichte unter Sperrspannung	Acm^2
k	Boltzmann-Konstante	J/K
n	Idealitätsfaktor von I-V-Kennlinien	o.E.
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit	cm^2/Vs
m^*	effektive Elektronen- oder Löchermasse	$1/m_0$
ν	Wellenzahl	1/cm
ν_p	Plasmaresonanz-Wellenzahl	1/cm
N_A	Akzeptorkonzentration	$1/cm^3$
N_D	Donatorkonzentration	$1/cm^3$
n^{VdP}	Elektronenkonzentration aus Van-der-Pauw-Messung	$1/cm^3$
p^{VdP}	Löcherkonzentration aus Van-der-Pauw-Messung	$1/cm^3$
q	Elementarladung	As
ρ	spezifischer Widerstand	Ωcm
ρ_V	linearer Spannungskoeffizient	V
RLZ	Raumladungszone	
R_P	Radius eines (kreisförmigen) Φ^L-Gebietes	cm
R_S	Serienwiderstand	Ω
σ	Standardabweichung einer Gaußverteilung (bei Barrierenhöhen:	V, mV)
σ_γ	Standardabweichung des Grenzflächenparameters γ	
σ_W	Standardabweichung der Barrierenhöhe [WERN 91]	V, mV
T	Temperatur	K
V_a	angelegte Spannung	V
$V_{b,0}$	Bandverbiegung bei $V_a = 0$ V	V
V_b	Bandverbiegung	V
V_0	„Intercept“-Spannung: extrapolierte Spannung im Schottky-Mott-Plot ($1/C^2$ vs. V)	V
v_{th}	Thermische Geschwindigkeit von Ladungsträgern	
ω_p	Plasmafrequenz	1/s
W_{RLZ}	Breite der Raumladungszone	cm
ξ_n	Potentialdifferenz (Ferminiveau $\leftrightarrow$ Leitungsbandkante)	V
ξ_p	Potentialdifferenz (Ferminiveau $\leftrightarrow$ Valenzbandkante)	V

Banddiagramme und wichtige Größen

Abb. A.1 zeigt die Energiebänderdiagramme des ZnO/c-Si-Heterokontakts in maßstabsgetreuer Darstellung, d.h., die Bandlücken von n^+-ZnO und Silizium sind im korrekten Verhältnis dargestellt.

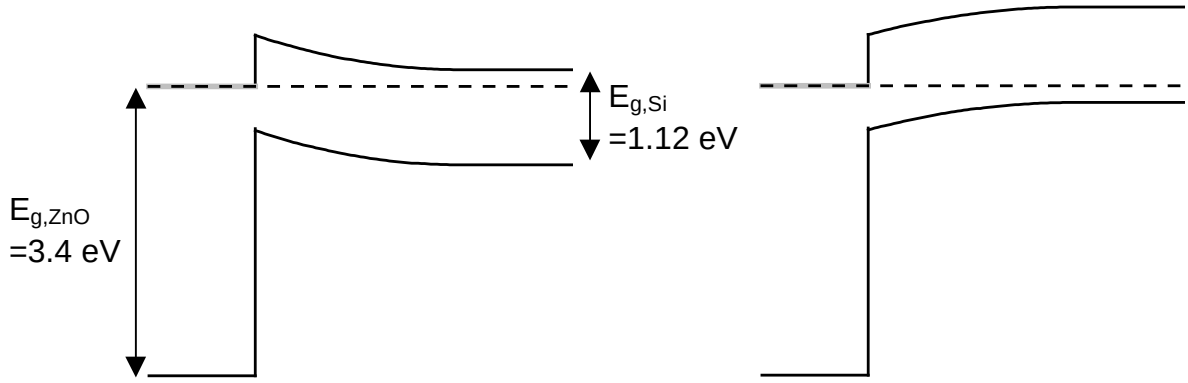


Abb. A1: Schematische Energiebänderdiagramme im Gleichgewicht (keine Spannung angelegt), in maßstabsgetreuer Darstellung. Links: n^+-ZnO/n-Si; rechts: n^+-ZnO/p-Si.

Die maßstabsgetreue Darstellung ist jedoch wegen der großen Bandlücke des ZnO ungünstig für die Beschriftung und Darstellung der für diese Arbeit relevanten Größen. Daher werden alle anderen Banddiagramme in dieser Arbeit nicht maßstabsgetreu bezüglich der ZnO-Bandlücke dargestellt. Die Abbildung A.2 zeigt Banddiagramme zur Erläuterung von ξ_n und ξ_p sowie der Banddiskontinuitäten ΔE_C und ΔE_V. In Abb. A.3 und A.4 geht es um die Darstellung der Elektronen- und Löcher-Barrierenhöhen Φ_n und Φ_p, sowie der Bandverbiegung $V_b(V_a)$ und des Transports unter verschiedenen angelegten Spannungen.

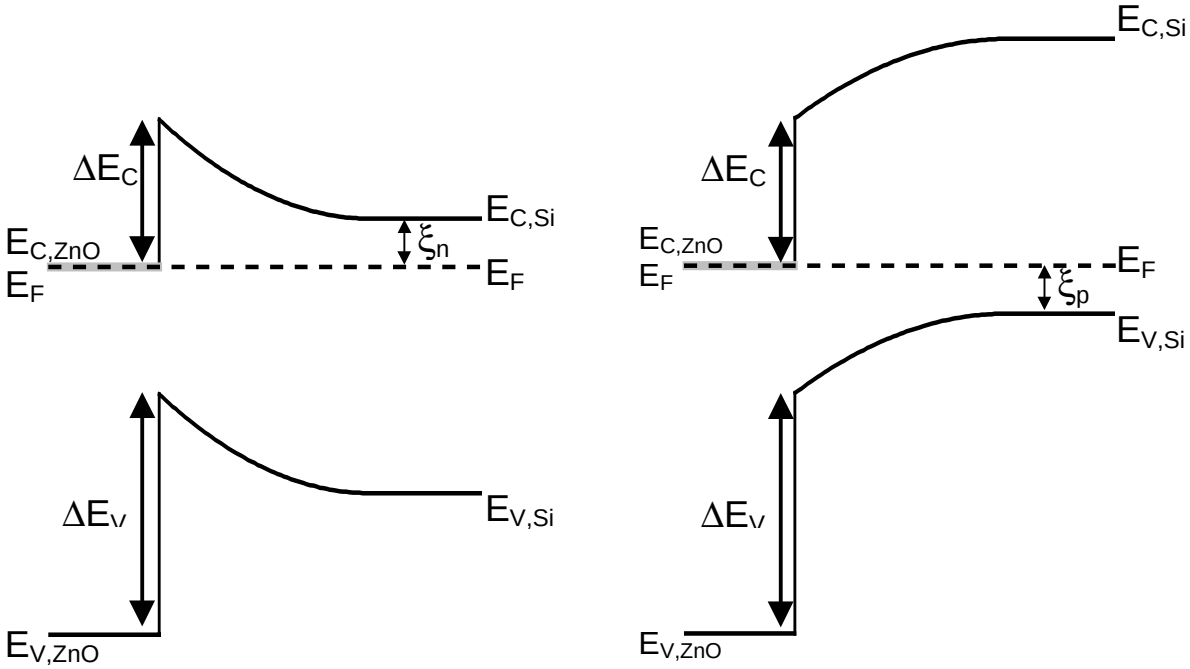


Abb. A.2: Banddiagramme für n^+-ZnO/n-Si und n^+-ZnO/p-Si mit den wichtigsten Bezeichnungen. Konstruktion mit ΔE_C = 0.6 V, $N_D = 1 \cdot 10^{16}$, $N_A = 3 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}, T = 300 K.

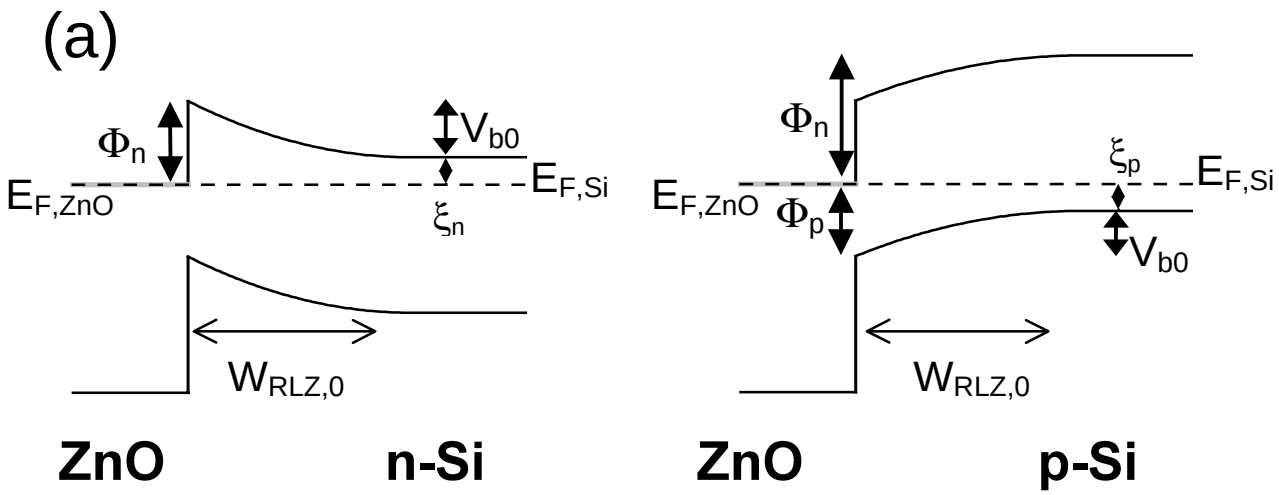
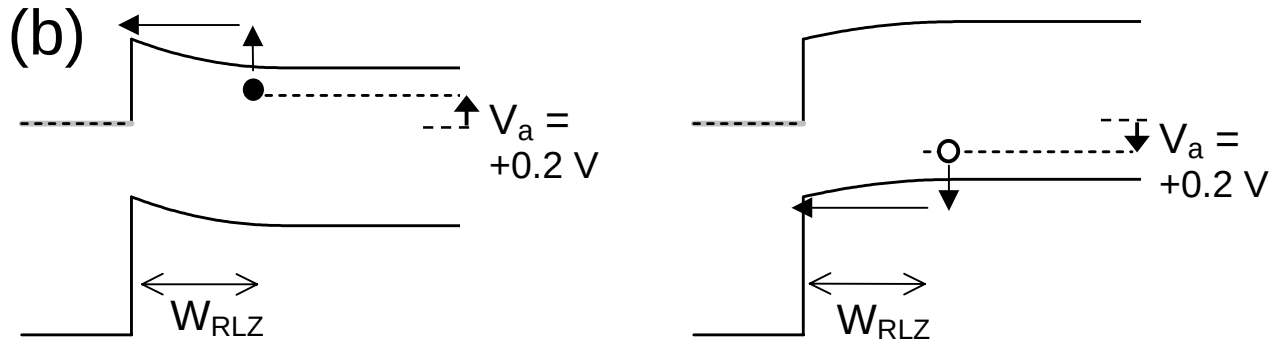
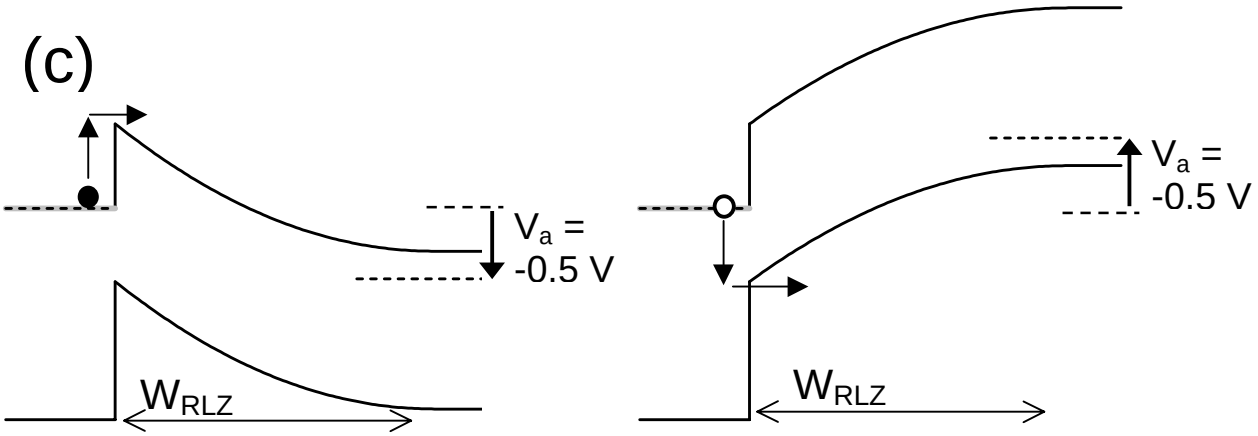


Abb. A.3 a): Barrierenhöhen Φ_n und Φ_p und Bandverbiegung V_{b0} (keine Spannung an den äußeren Kontakten), thermische Ströme in Vorwärts- und Sperr-Richtung heben sich auf.



b) Verminderte Bandverbiegung und Raumladungszone $W_{RLZ}(V_a)$ unter angelegter Vorwärtsspannung V_a = +0.2 V (negative Polung an n-Si, positive Polung an p-Si), Strom in Vorwärtsrichtung dominiert (●: Elektron, ✪: Loch).



c) Vergrößerte Bandverbiegung und Raumladungszone unter angelegter Sperrspannung V_a = -0.5 V (positive Polung an n-Si, negative Polung an p-Si), Strom in Sperrichtung dominiert (●: Elektron, ✪: Loch).

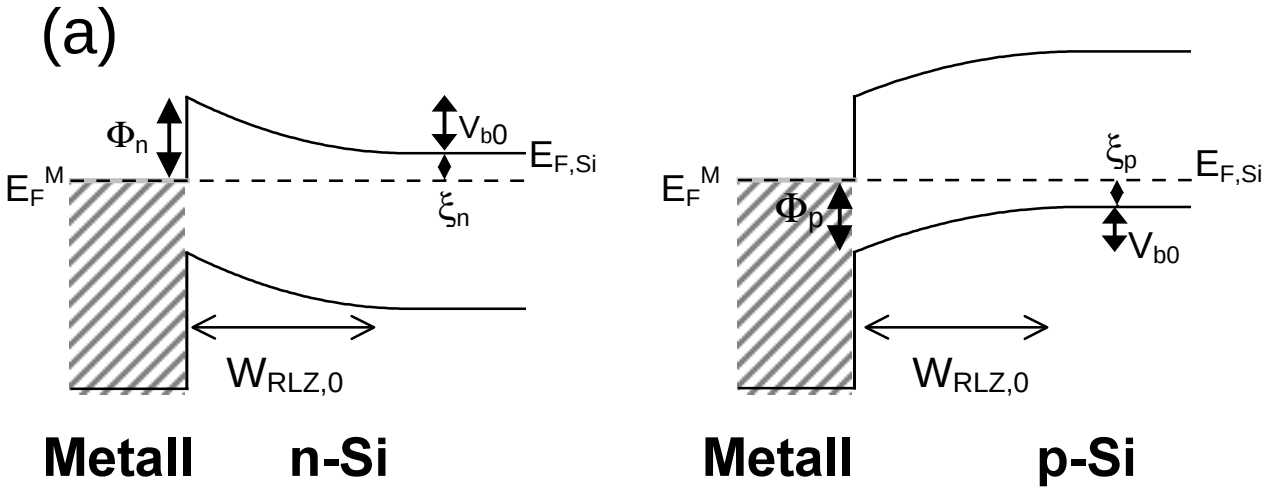
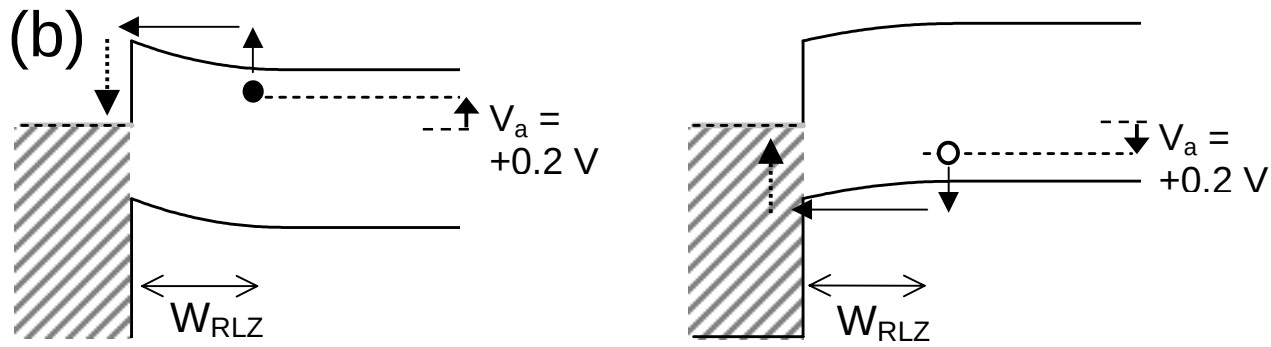
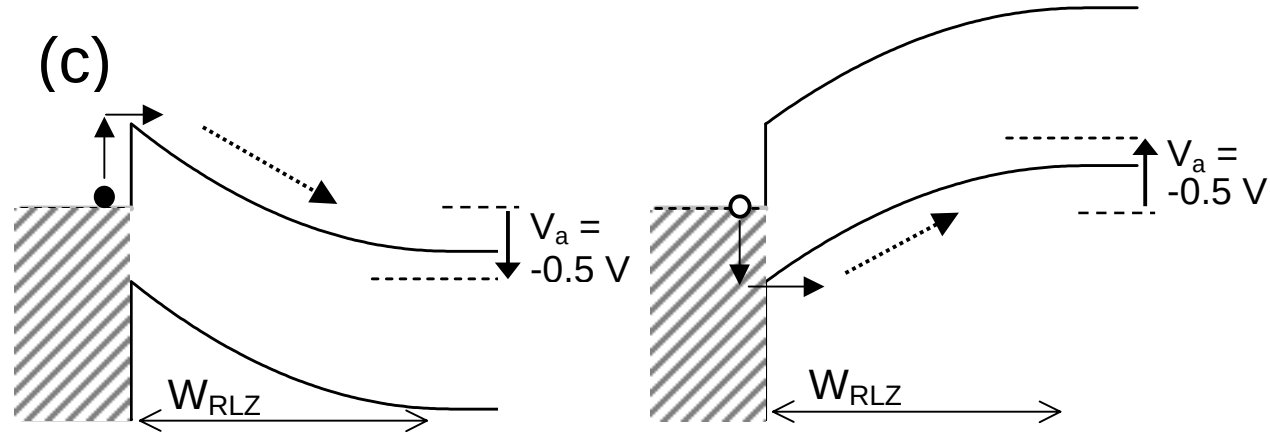


Abb. A.4 a): Metall-c-Si-Kontakt, Barrierenhöhen Φ_n und Φ_p und Bandverbiegung V_{b0}, thermische Ströme in Vorwärts- und Sperr-Richtung heben sich auf.



b) Verminderte Bandverbiegung und Raumladungszone $W_{RLZ}(V_a)$ unter angelegter Vorwärtsspannung V_a = +0.2 V (negative Polung an n-Si, positive Polung an p-Si), Strom in Vorwärtsrichtung dominiert (●: Elektron, ⭘: Loch).



c) Vergrößerte Bandverbiegung und Raumladungszone unter angelegter Sperrspannung V_a = -0.5 V (positive Polung an n-Si, negative Polung an p-Si), Strom in Sperrichtung dominiert (●: Elektron, ⭘: Loch).

Für die abgebildeten Bänderdiagramme (Abb. A.1 bis A.4) wurden die Potentiale $E_{C,Si}$ und $E_{V,Si}$ in Abhängigkeit von der z-Koordinate (Tiefe der Raumladungszone) mittels Gleichung (2.20) (ohne den Δ-Term der Schichtdipol-Näherung) berechnet.

Zu Abb. A.2: Idealisierte Bänderanpassung für den ZnO/c-Si-Kontakt ohne Grenzflächenschicht (siehe z. Vergleich Abb. 2.2 und 2.14). Hier sollen die relevanten Größen für die Bandanpassung dargestellt werden: ΔE_C und ΔE_V, die Bandoffsets, sowie ξ, die energetische Differenz zwischen Ferminiveau und Leitungsband (ξ_n) bzw. zwischen Ferminiveau und Valenzband (ξ_p), im Halbleitervolumen. ΔE_C und ΔE_V sind durch den Bandanpassungsmechanismus und durch die Bandlückenenergien der beteiligten Halbleiter festgelegt (Kapitel 2.0). ξ ist abhängig von der Dotierkonzentration (Annahme: alle Donatoren bzw. Akzeptoren sind ionisiert [SZE 81] und von der Temperatur (Gl. A.2). ξ wird hier grundsätzlich nur für Silizium angegeben, da ZnO entartet ist und somit $\xi_{n,ZnO} \approx 0$ gilt.

Die Bandverbiegung und somit die Form der Banddiagramme ergibt sich aus den Bandoffsets und der Dotierung (Ladungsträgertyp und -konzentration).

Die Bänderpotentiale im dargestellten Beispiel wurden mit $\Phi_n = 0.6$ V und $\Phi_p = 0.52$ V, sowie $N_D = 1.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} und $N_A = 1.4 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} berechnet[29]. Bei diesen Dotierkonzentrationen beträgt $\xi_n = 0.196$ eV und $\xi_p = 0.21$ V. Die Breite der Raumladungszone $W_{RLZ,0}$ (siehe Abb. A3.a) ohne angelegte äußere Spannung beträgt ca. 190 nm (bei $\Phi_n = 0.6$ V) und 170 nm (bei $\Phi_p = 0.52$ V).

Zu Abb. A.3: Größen zum Transport und der Raumladungszone für den n^+- ZnO/n-Si- und den n^+-ZnO/p-Si-Heterokontakt, für unterschiedliche angelegte Spannungen. Die Potentiale sind mit den gleichen Parametern berechnet worden wie für Abb. A.2, wobei zusätzlich zum Fall $V_a = 0$ V die Potentiale für $V_a = +0.2$ V und $V_a = -0.5$ V dargestellt sind.

Unter Vorwärtsspannung wird das Ferminiveau $E_{F,Si}$ im Silizium, relativ zum Ferminiveau $E_{F,ZnO}$ im ZnO, energetisch angehoben (bei Löchern entspricht die energetische Anhebung im Banddiagramm einer Absenkung). Die Elektronenströme und Löcherströme sind analog zum Schottky-Kontakt in Abb. A.4. Dies folgt zum einen aus der Entartung des gesputterten ZnO – keine Bandverbiegung auf der ZnO-Seite, und zum anderen aus der Möglichkeit der Rekombination für Löcher.

Zu Abb. A.4 zeigt einen Metall-c-Si-Schottkykontakt zur Demonstration der Elektronenströme für n-Si (links) und der Löcherströme für p-Si (rechts), im thermischen Gleichgewicht (a), d.h., bei $V_a = 0$ V; unter Vorwärtsspannung ($V_a = 0.2$ V) und unter Sperrspannung ($V_a = -0.5$ V). Wichtig: Beim idealen Schottky-Kontakt ist, im Fall Metall/n-Typ-Halbleiter, der Leitungsbandoffset identisch mit der Elektronenbarriere Φ_n. Abb. A.4b, rechts: Löcher werden vom Si-Ferminiveau in die (von Elektronen besetzten) Metall-Zustände „unterhalb“ (energetisch für die Löcher: oberhalb) von $E_{F,Metall}$ emittiert und thermalisieren zum Ferminiveau $E_{F,Metall}$.

[29] Bei den untersuchten Kontakten mit p-Si gab es zwar nur Dotierdichten von $1.5 \cdot 10^{15}$ bis $3 \cdot 10^{15}$; zur Vereinfachung in den Abbildungen A.1 bis A.4 wurde jedoch zur Berechnung der Potentiale die selbe Dotierdichte wie für das Beispiel mit n-Si verwendet.

Wichtige Größen und Zusammenhänge

Einige der hier verwendeten Modelle setzen voraus, daß man die Bandverbiegung V_b des betrachteten Systems für alle Spannungen V_a und Temperaturen T kennt bzw. ausrechnen kann. Dies ist möglich, wenn man die Barrierenhöhe und die Dotierkonzentration im Halbleiter kennt oder abschätzen kann:

$$V_b(V_a,T) \;=\; V_{b0}(T) - V_a \;=\; \Phi(T) - \xi(T) - V_a \qquad \text{Gl. A.1}$$

- V_a ist die an die Diode angelegte Spannung; V_a ist als positiv definiert (>0) bei Vorwärtsspannung (Flußrichtung), und als negativ bei Sperrspannung. (Technische Polung: siehe Bildunterschriften zu Abb. A.3 und A.4.)
- ξ ist temperaturabhängig und kann aus den Gleichungen (A.2, A.3) berechnet werden.
- Die Barrierenhöhe Φ kann temperaturabhängig sein, siehe Gl. (A.4).
- V_b in Gleichung (A.1) ist eine „ideale“ Bandverbiegung: Für ein ideales System ist die Barrierenhöhe Φ spannungs**unabhängig**; dann kann der volle Betrag V_a der angelegten Spannung in der RLZ des Halbleiters greifen. Beispielsweise liegt Flachband-Situation $V_b = 0$ vor, wenn eine Vorwärtsspannung $V_a = V_{b0}$ angelegt wird.
- Der Spannungsabfall über einer Grenzflächen-Zwischenschicht gibt Anlaß zu einem etwas komplizierteren Ausdruck (s. Kapitel 2.1.2.4 und 2.2.3). Dabei dient Gleichung (A.1) als „Basis“ für die iterative Berechnung der wirklichen Bandverbiegung im Halbleiter.

ξ bezeichnet die Potentialdifferenz (Einheit Volt) im Bulkgebiet des Halbleiters zwischen Ferminiveau und energetischer Lage des Leitungs- bzw. Valenzbands. Da das Ferminiveau temperaturabhängig ist, ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit von ξ:
$q\cdot\xi(T) = E_C - E_F(T)$ (n-Halbleiter) bzw. $q\cdot\xi(T) = E_F(T) - E_V$ (p-Halbleiter), mit

$$\xi(T) = \frac{k\cdot T}{q}\cdot\ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad bzw. \quad \xi(T) = \frac{k\cdot T}{q}\cdot\ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right) \qquad \text{Gl. A.2}$$

Hier geht man von $n = N_D$, $p = N_A$ aus, was für Temperaturen oberhalb ca. 50 K zulässig ist.

N_C, N_V, die effektive Zustandsdichte im Leitungs- bzw. Valenzband, wiederum, ist ebenfalls temperaturabhängig und kann genähert werden durch (keine Referenz, eigene Näherung)

$$N_C(T) = N_C(300\ K)\cdot\left(\frac{T}{300}\right)^{3/2},\ N_V(T) = N_V(300\ K)\cdot\left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} \qquad \text{Gl. A.3}$$

Angaben für die effektiven Zustandsdichten in Silizium bei Raumtemperatur finden sich in [SZE 81]: $N_C(300K) = 2.8\cdot10^{19}$ cm^{-3} und $N_V(300K) = 1.04\cdot10^{19}$ cm^{-3}.

Die Temperaturabhängigkeit der Si-Bandlücke [SZE 81]:

$$E_{g,Si}(T) = 1.17 - \Delta E_g(T);\ \ \Delta E_{g,Si}(T) = \left(\frac{4.73\cdot10^{-4}\cdot T^2}{T+636}\right) \qquad \text{Gl. A.4}$$

kann eine Temperaturabhängigkeit der Elektronen- (Φ_n) oder Löcher-(Φ_p)-Barrierenhöhe bewirken. Welche der beiden Barrieren davon betroffen ist, hängt davon ab, ob die energetische Lage

des Ferminiveaus an der Grenzfläche fixiert ist *relativ zum Valenz- oder zum Leitungsband*. Dies kann im Zusammenhang mit dem speziellen Bandanpassungs-Mechanismus stehen.

Für einige Rechnungen ist es nützlich, das elektrische Feld an der Grenzfläche zu kennen. Dabei ist in der Regel das Maximum E_{max} des elektrischen Feldes gemeint, welches für einen M/S- oder Heterokontakt direkt an der Grenzfläche bzw. sehr nahe an der Grenzfläche herrscht:

$$E_{\max}(V_a,T) = \sqrt{\frac{2\cdot q\cdot N_{A/D}}{\varepsilon_{HL}}}\cdot\sqrt{V_b(V_a,T)-\frac{k\cdot T}{q}}\,, \qquad \text{Gl. A.5}$$

mit N_A, N_D wie oben definiert; V_b: ideale Bandverbiegung im Halbleiter, nach Gl. (A.1); ε_{HL}: Dielektrische Konstante des Halbleiters ($=\varepsilon_{Si}\cdot\varepsilon_0$ für Si, $\varepsilon_{Si}=11.8$).

Die Breite der Raumladungszone, W_{RLZ}, ergibt sich aus folgendem Ausdruck:

$$W_{RLZ}(V_a,T) = \sqrt{\frac{2\cdot\varepsilon_{HL}}{q\cdot N_{A/D}}}\cdot\sqrt{V_b(V_a,T)-\frac{k\cdot T}{q}}\,, \qquad \text{Gl. A.6}$$

die Größen ε_{HL}, N_A, N_D und V_b sind wie in den vorstehenden Gleichungen definiert.

Die Ladung Q_{HL} in der Raumladungszone eines Halbleiters folgt aus $Q_{HL} = N_{A/D}\cdot W_{RLZ}$:

$$Q_{HL}(V_a,T) = \sqrt{\frac{2\cdot\varepsilon_{HL}\cdot N_{A/D}}{q}}\cdot\sqrt{V_b(V_a,T)-\frac{k\cdot T}{q}}\,. \qquad \text{Gl. A.6.2}$$

Komplexere Ausdrücke zur Ergänzung

Die effektiv verminderte Barrierenhöhe durch einen TFE-Tunnelprozesse (siehe Kap. 2.1.2.3) kann anhand folgenden Ausdrucks berechnet werden:

$$\Phi^{TFE}{}_{eff}(V_a,T) = \frac{\Phi_B(T)}{\cosh^2(q\cdot E_{00}/k\cdot T)} - (\xi(T)+V_a)\cdot\left(\frac{1}{\cosh^2(q\cdot E_{00}/k\cdot T)}-1\right), \qquad \text{Gl. A.7}$$

mit Φ_B: unverminderte Barrierenhöhe; E_{00} nach Gl. (2.14); $\xi(T)$ nach Gl. (A.2).

Der Verlauf des Leitungsbandpotentials im Bereich eines Nanolecks in Abhängigkeit von der x-, y- und z-Koordinate (siehe Abb. 2.8) ist gegeben durch [TUNG 92]:

$$E_C(x,y,z,V_a,T) = V_b(V_a,T)\cdot\left(1-\frac{z}{W}\right)^2 + \xi + V_a + \\ + \int\frac{-\delta(x_1,y_1)}{2\pi}\cdot\frac{z}{\left[z^2+(x_1-x)^2+(y_1-y)^2\right]^{3/2}}\cdot dx_1\cdot dy\,, \qquad \text{Gl. A.8}$$

hierbei bezeichnet z die Dimension entlang der Raumladungszone (senkrecht zur Grenzfläche. mit z = 0: Lage der Grenzfläche); x, y: Dimensionen parallel zur Grenzfläche; V_b: Bandverbiegung gemäß Gl. (A.1); ξ: wie in Gl. (A.2); $\delta(x,y)$: lokale Abweichung von der homogenen Barrierenhöhe. Nanoleck beliebiger Form. Die Integrationsgrenzen müssen nicht explizit vorgegeben werden, wenn durch eine Bedingung (z.B. Kreisgleichung) definiert wird, über welcher geometrischen Form (Form des Nanolecks) integriert werden soll. Die Darstellung in Abb. 2.9 zeigt berechnete Potentiale in Abhängigkeit von der x- und der z-Koordinate.

Im Folgenden wird das Gleichungssystem (A.9) bis (A.11) angegeben, anhand dessen partiell gepinnte Barrierenhöhen bei „diskreter“ Verteilung von pinnenden Zuständen in der Si-Bandlücke berechnet werden können. Dazu zeigt Abb. 2.2b ein Banddiagramm mit Grenzflächenschicht und Grenzflächenzuständen, ähnlich wie Abb. 2.2a, jedoch mit einer relativ zum Neutralniveau ϕ_0 symmetrischen, auf ein Energieintervall beschränkten Verteilung von Grenzflächenzuständen. Innerhalb des Intervalls $[\phi_0 - BR; \phi_0 + BR]$ liege die Zustandsdichte D_{St} vor, wobei BR die halbe Breite des Intervalls bezeichnet. Das Gleichungssystem wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit, in Anlehnung an den von Cowley und Sze gegebenen Formalismus [COWL 65], entwickelt.

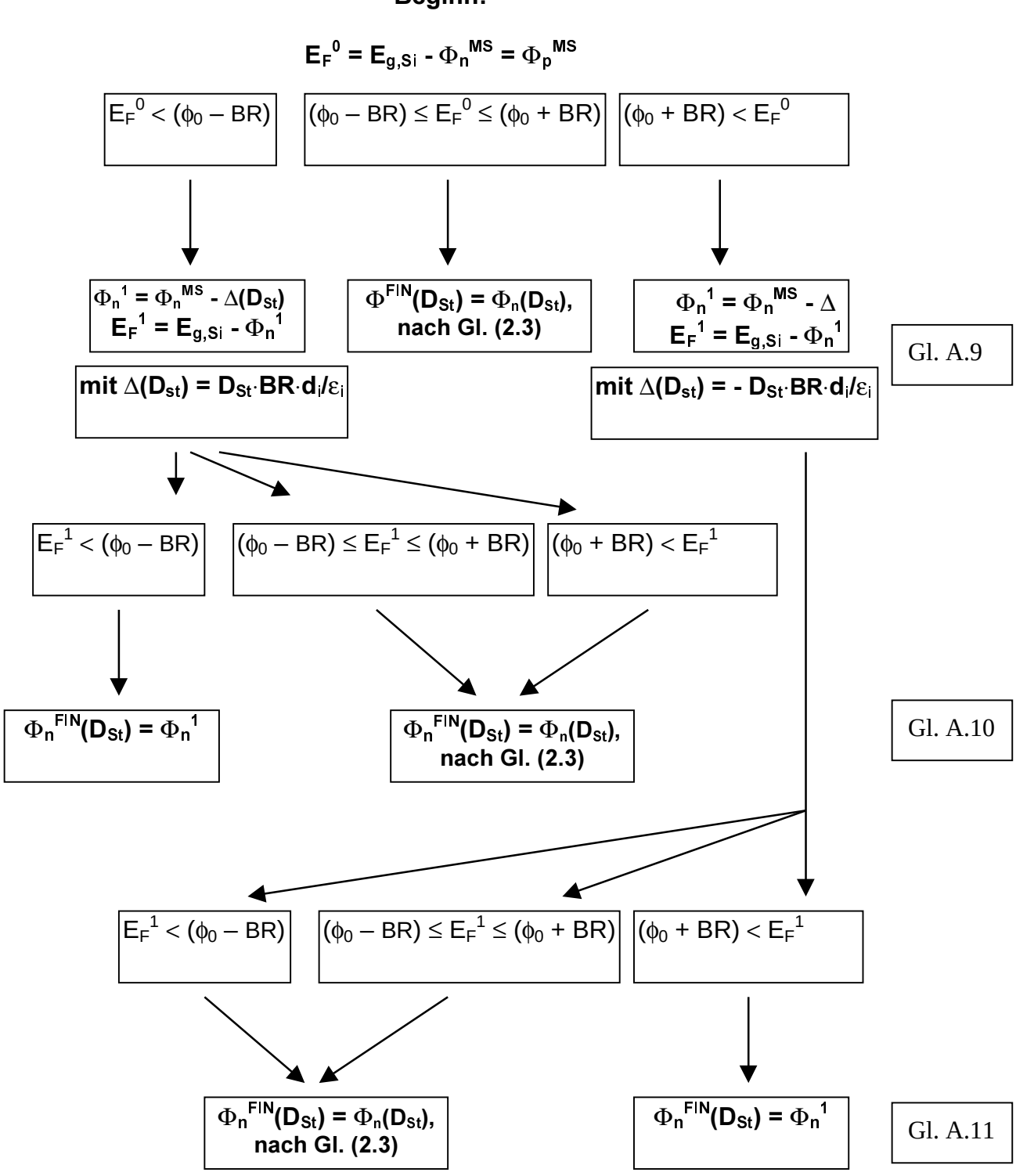
Folgende Größen sind die Parameter zu den Gleichungen (A.9) bis (A.11):

- die „ungepinnte“ Barrierenhöhe Φ_n^{MS} (z.B. nach Gl. (2.2) und (2.1))
- die Position des Neutralniveaus ϕ_0 an der Si-Oberfläche bzw. -Grenzfläche (Energie ab Valenzbandkante)
- die dielektrische Konstante ε_i und die Dicke d_i der Grenzflächenschicht.

Für das Beispiel in Abb. 2.4 wurde $\Phi_n^{MS} = 0.65$ V, $\phi_0 = 0.8$ V, $\varepsilon_i = 2 \cdot \varepsilon_0$ und $d_i = 4$ nm gesetzt.

Es sei E_F^0 die Lage des ungepinnten Ferminiveaus, relativ zur Valenzbandkante an der Grenzfläche. E_F^0 beträgt (nach Gl. (2.2), in Anlehnung an Bardeens sowie Cowley und Szess Modell [BARD 47], [COWL 65]), $E_F^0 = \Phi_p^{MS} = E_{g,Si} - \Phi_n^{MS}$.

$\Phi_n^{FIN}(D_{St})$ ist das Endresultat des Gleichungssystems, die theoretische, (partiell) gepinnte Elektronenbarrierenhöhe eines Metall/n-Si- (bzw. des n^+-ZnO/n-Si-) Kontaktes, bei der in Kap. 2.0 beschriebenen „diskreten“ Verteilung von Grenzflächenzuständen. Die entsprechende (partiell) gepinnte Löcherbarriere eines Metall/p-Si-Kontaktes, Φ_p^{FIN}, ergibt sich aus $\Phi_p^{FIN} = E_{g,Si} - \Phi_n^{FIN}$.


Beginn:
$E_F^0 = E_{g,Si} - \Phi_n^{MS} = \Phi_p^{MS}$
$E_F^0 < (\phi_0 - BR)$
$(\phi_0 - BR) \le E_F^0 \le (\phi_0 + BR)$
$(\phi_0 + BR) < E_F^0$
$\Phi_n^1 = \Phi_n^{MS} - \Delta(D_{St})$
$E_F^1 = E_{g,Si} - \Phi_n^1$
$\Phi^{FIN}(D_{St}) = \Phi_n(D_{St})$, nach Gl. (2.3)
$\Phi_n^1 = \Phi_n^{MS} - \Delta$
$E_F^1 = E_{g,Si} - \Phi_n^1$
Gl. A.9
mit $\Delta(D_{st}) = D_{St} \cdot BR \cdot d_i/\varepsilon_i$
mit $\Delta(D_{st}) = - D_{St} \cdot BR \cdot d_i/\varepsilon_i$
$E_F^1 < (\phi_0 - BR)$
$(\phi_0 - BR) \le E_F^1 \le (\phi_0 + BR)$
$(\phi_0 + BR) < E_F^1$
$\Phi_n^{FIN}(D_{St}) = \Phi_n^1$
$\Phi_n^{FIN}(D_{St}) = \Phi_n(D_{St})$, nach Gl. (2.3)
Gl. A.10
$E_F^1 < (\phi_0 - BR)$
$(\phi_0 - BR) \le E_F^1 \le (\phi_0 + BR)$
$(\phi_0 + BR) < E_F^1$
$\Phi_n^{FIN}(D_{St}) = \Phi_n(D_{St})$, nach Gl. (2.3)
$\Phi_n^{FIN}(D_{St}) = \Phi_n^1$
Gl. A.11

Um die Prozedur zu erläutern, sei hier eine verbale Darstellung der Gl. (A.9) bis (A.11) gegeben:

1.a) Falls $E_F^0 < (\phi_0 - BR)$, dann gilt zunächst $\Delta(D_{St}) = D_{St} \cdot BR \cdot d_i/\varepsilon_i$, und $\Phi_n^1(D_{St}) = \Phi_n^{MS} - \Delta(D_{St})$.

Liegt E_F^0 unterhalb des Intervalls, so werden **positive** Ladungen hervorgerufen (Definition des Neutralniveaus, siehe Kap. 2.0); der entsprechende positive Spannungsabfall Δ (wie in Abb. 2.2) sorgt für eine Absenkung der Silizium-Bänder relativ zum Ferminiveau des Metalls (des ZnO-Fermi-Niveaus), und somit für eine Verminderung der Barrierenhöhe Φ_n. $E_F^1 = E_{g,Si} - \Phi_n^1$.

1.b) Falls $E_F^0 > (\phi_0 + BR)$, dann gilt zunächst $\Delta(D_{St}) = -D_{St} \cdot BR \cdot d_i/\varepsilon_i$, und $\Phi_n^1 = \Phi_n^{MS} - \Delta$.

Liegt E_F^0 oberhalb des Intervalls, so werden **negative** Ladungen hervorgerufen; der entsprechende negative Spannungsabfall Δ sorgt für eine Anhebung der Si-Bänder relativ zum Ferminiveau des Metalls (des ZnO-Fermi-Niveaus). $E_F^1 = E_{g,Si} - \Phi_n^1$.

1.c) Falls $(\phi_0 + BR) > E_F^0 > (\phi_0 - BR)$, dann gilt $\Phi^{FIN}(D_{St}) = \Phi_n(D_{St})$ **nach Gl. (2.3)**:

Liegt E_F^1 innerhalb des Intervalls, so gilt die Cowley-Sze-Näherung, Gl. (2.3).

2.a) Falls $E_F^1 < (\phi_0 - BR)$, dann gilt $\Phi^{FIN}(D_{St}) = \Phi_n^1$.

Liegt das neue Ferminiveau E_F^1 wieder unterhalb des Intervalls, so ändert sich nichts gegenüber 1.a), und die endgültige Barrierenhöhe beträgt $\Phi^{FIN}(D_{St}) = \Phi_n^1$.

2.b) Falls $(\phi_0 + BR) > E_F^1 > (\phi_0 - BR)$, dann gilt $\Phi_n^{FIN} = \Phi_n(D_{St})$ nach Gl. (2.3):

Liegt das neue Ferminiveau E_F^1 nun innerhalb des Intervalls $[\phi_0 - BR; \phi_0 + BR]$, so gilt die Cowley-Sze-Gleichung mit kontinuierlicher Zustandsdichte in der gesamten Bandlücke, bei der ein „Nachregeln" des Ferminiveaus berücksichtigt wird.

2.c) Falls $E_F^1 > (\phi_0 + BR)$, dann soll ebenfalls gelten $\Phi_n^{FIN} = \Phi_n(D_{st})$ nach Gl. (2.3):.

Liegt das neue Ferminiveau E_F^1 sogar oberhalb des Intervalls, dann würden negative Ladungen erzeugt, und das Ferminiveau würde durch den resultierenden negativen Spannungsabfall Δ wieder nach unten getrieben, zum Neutralniveau ϕ_0 hin. Eine Iteration des Vorganges würde früher oder später dafür sorgen, daß das Ferminiveau innerhalb des Intervalls zu liegen kommt. Hierbei gilt dann wieder die Cowley-Sze-Näherung, Gl. (2.3).

Das hier erwähnte „Nachregeln" ist die Ursache für den gekrümmten Verlauf der Kurven in den Abbildungen. 2.3 und 2.4.