

# Synthese und Charakterisierung der Halbleiterlegierungen ZnOS und ZnOSe

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften von

Thorsten Krämer

Betreuer: Prof. Dr. B. K. Meyer

I. Physikalisches Institut  
Justus-Liebig Universität Gießen

Juni 2006

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Experimenteller Aufbau, Probenherstellung</b>	<b>7</b>
2.1	Beschreibung der Sputteranlage . . . . .	8
2.2	Schichtherstellung . . . . .	10
2.2.1	Sputterleistung . . . . .	11
2.2.2	Substrattemperatur . . . . .	12
2.2.3	Targetkonditionierung . . . . .	13
2.2.4	Herstellung von wasserstoff-, stickstoff- und alumi- umdotierten Proben . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen und Beschreibung der Messverfah- ren</b>	<b>16</b>
3.1	Kathodenzerstäubung . . . . .	16
3.2	Elektrische Charakterisierung . . . . .	19
3.2.1	Klassische Herleitung des Halleffektes . . . . .	19
3.3	Bandlückenverhalten von Halbleiterlegierungen . . . . .	22
3.3.1	Das „Band-Anticrossing“-Model . . . . .	24
3.4	Kristallstrukturbestimmung . . . . .	25
3.4.1	Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	26
3.4.2	Röntgenreflektometrie (XRR) . . . . .	28
3.5	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) . . . . .	29
3.6	Rutherford-Backscattering-Spektroskopie (RBS) . . . . .	30
3.7	Transmissionsspektrometrie . . . . .	31
3.8	Ramanspektroskopie . . . . .	32

3.9	Morphologie . . . . .	32
3.9.1	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	33
3.9.2	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	34
3.10	Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) . . . . .	34
3.11	Statistische Versuchsplanung . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>37</b>
4.1	Erste Probenserien mit ZnS- und ZnO-Target . . . . .	37
4.2	Schichtzusammensetzung . . . . .	41
4.2.1	XPS . . . . .	41
4.2.2	RBS . . . . .	43
4.2.3	Vergleich der XPS- und RBS-Messwerte . . . . .	45
4.3	Kristallstruktur und Oberflächenmorphologie . . . . .	45
4.3.1	Röntgenbeugung . . . . .	47
4.3.1.1	Bestimmung der Komposition aus Röntgenbeugungsdaten . . . . .	51
4.3.1.2	Komposition in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses . . . . .	52
4.3.1.3	Abschätzung der Korngröße . . . . .	53
4.3.2	Reflektometrie . . . . .	55
4.3.2.1	Wachstumsraten bei verschiedenen Kompositionen . . . . .	56
4.3.2.2	Abhängigkeit der Dichte von der Komposition . . . . .	58
4.3.3	Morphologie . . . . .	62
4.3.4	Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) . . . . .	68
4.4	Optische Eigenschaften . . . . .	69
4.4.1	Optische Transmission . . . . .	69
4.4.2	Raman-Spektroskopie . . . . .	72
4.5	Elektrische Eigenschaften . . . . .	75
4.5.1	Wasserstoff- und aluminiumdotierte ZnO-Proben . . . . .	76
4.5.2	Wasserstoff- und aluminiumdotierte ZnOS-Proben . . . . .	77
4.6	Bandgapbowing . . . . .	82
4.7	ZnOS als Pufferschicht in $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$ Solarzellen . . . . .	84

4.8	Wopag-Projekt . . . . .	86
4.8.1	Probenserien 1 und 2 . . . . .	87
4.8.2	Probenserie 3 . . . . .	89
4.8.3	Probenserie 4 . . . . .	89
4.8.4	Probenserien 5 und 6 . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>95</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Analyse von dünnen Schichten der Legierungssysteme ZnOS und ZnOSe. Durch die Legierung von zwei oder mehreren Ausgangsmaterialien erhält man oft Materialeigenschaften, die mit den Ausgangsmaterialien nicht zu erreichen sind. Metallische Legierungen spielen wirtschaftlich eine sehr wichtige Rolle, wie man vor allem an der Rolle des Stahls als Eisenlegierung im täglichen Leben erkennen kann. Im Bereich der Halbleiterphysik trifft man dagegen sehr häufig nur auf Beimengungen in geringen Konzentrationen von weit unter einem Prozent. Aber auch in der Halbleiterphysik wurden und werden die Eigenschaften von Legierungen untersucht und angewendet. Eine in großem Umfang eingesetzte Legierung ist Indiumzinnoxid ( $SnO_2 : In$ ) oder kurz ITO. Dieser oxidische Halbleiter zeichnet sich durch eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Transparenz im sichtbaren Spektralbereich aus und wird in der Flachbildschirmherstellung in großen Mengen eingesetzt. Auch durch die große Nachfrage sind die Indiumpreise auf dem Weltmarkt in den letzten Jahren stark gestiegen.

Legierungen aus kubischem ZnS, ZnSe und ZnTe sind in der Literatur bekannt und wurden weitgehend untersucht (siehe Abschnitt 3.3). Für ZnSSe-Legierungen wurde eine lineare Abhängigkeit der Bandlücke von der Komposition gefunden. ZnSTe- und ZnSeTe-Legierungen dagegen zeigten ein nicht-lineares Verhalten. Legierungen von ZnS und ZnSe mit ZnO werden dagegen

erst seit kurzem untersucht [26, 68, 43, 54, 27]. Ihre Bandlückenenergien hängen nicht linear sondern parabolisch (siehe Abschnitt 4.6) mit der Komposition zusammen. ZnOSe besitzt nach den bisher vorliegenden Ergebnissen eine große Mischungslücke. Anwendungen der ZnOS- und ZnOSe-Legierungen sind denkbar. Über die Wahl der Zusammensetzung lassen sich beispielsweise Glasbeschichtungen herstellen, die im gesamten sichtbaren Spektralbereich transparent sind, aber ultraviolette Strahlung absorbieren, so dass sich etwa Bilder oder Photographien vor dem Ausbleichen bewahren lassen (siehe Abschnitt 4.8). Weiterhin wäre die Realisierung von optoelektronischen Bauelementen wie Dioden oder Lasern denkbar.

Über die Legierung von ZnO mit Magnesium und Cadmium läßt sich auch eine Veränderung der Bandlücke zu höheren oder niedrigeren Bandlücken realisieren. Die Dotierung mit Magnesium vergrößert die Bandlücke, während die Dotierung mit Cd zu einer niedrigeren Bandlücke führt. Makino et al. konnten so Bandlückenenergien von 3,0 eV für  $Cd_{0,07}Zn_{0,93}O$  bis 4,0 eV für  $Mg_{0,33}Zn_{67}O$  bei Raumtemperatur realisieren [35].  $CdO$  kristallisiert in einer kubischen Struktur. Die Konzentration von  $Cd$  in hexagonalem  $ZnO$  kann deshalb nicht beliebig erhöht werden, da sich eine sekundäre kubische Phase bilden kann. Ma et al. berichten von Schichten mit bis zu 60% Cd, ohne dass kristalline Nebenphasen nachgewiesen werden konnten [34].

Die in dieser Arbeit untersuchten ZnOS-Schichten wurden mit Hilfe des reaktiven Radiofrequenz-Sputterverfahrens hergestellt. Sputteranlagen existieren in verschiedensten Größen vom kleinen Laborgerät zur Beschichtung von Flächen im Quadratmillimeterbereich bis hin zu Industrieanlagen zur kontinuierlichen Beschichtung von mehrere Quadratmeter großen Glasscheiben. Wegen dieser Skalierbarkeit des Sputterverfahrens, lassen sich im Labor entwickelte Beschichtungen einfach in einen industriellen Prozess überführen.

# Kapitel 2

## Experimenteller Aufbau, Probenherstellung

Zur Herstellung der Proben wurde eine Radiofrequenzsputteranlage verwendet (siehe Abbildung 2.1). Auf das Funktionsprinzip von Sputteranlagen bzw. der Kathodenzerstäubung wird in Abschnitt 3.1 kurz eingegangen. Als Materialquellen standen keramische ZnO-, ZnS- und ZnSe-Targets mit jeweils 10 cm Durchmesser und einer Anfangsdicke von 0,25 *Zoll* (= 0,635 cm) und Sauerstoff sowie Schwefelwasserstoffgas zur Verfügung. Die Reinheit der Targets wurde vom Hersteller mit 99,99% (ZnS und ZnSe) bzw. 99,999% (ZnO) und die der Gase mit 99,999% (Sauerstoff) bzw. 98% (Schwefelwasserstoff) angegeben. Keramische Targets sind aufgrund ihrer Sprödigkeit wesentlich schwieriger zu handhaben, als metallische Targets. Abrupte Temperaturänderungen können bspw. Risse im Target verursachen, weshalb die Sputterleistung ausgehend von einem niedrigen Wert langsam über die Dauer von einigen Minuten erhöht werden muss, bis sie ihren Zielwert erreicht hat (Abschnitt 2.2.3). So wird die durch den Energieeintrag der Argonionen bewirkte Temperaturerhöhung verlangsamt.

Nach anfänglichen Versuchen der ZnOS-Herstellung mit ZnO-Target und Schwefelwasserstoffgas bzw. ZnS-Target und Sauerstoffgas wurde die weitere Herstellung mit der zweiten Target-Reaktivgas-Kombination aufgrund der in Abschnitt 4.1 dargelegten Gründe weitergeführt. Bei der ZnOSe-Herstellung



Abbildung 2.1: Fotografie der zur ZnOS- und ZnOSe-Schichtherstellung verwendeten Sputteranlage

stand nur die Kombination aus ZnSe-Target und Sauerstoffgas zur Verfügung.

## 2.1 Beschreibung der Sputteranlage

Die zur Herstellung der ZnOS-Schichten verwendete Sputteranlage besitzt drei Targetplätze, die für die Verwendung von Targets mit 10 cm Durchmesser ausgelegt sind. Die Targets können nicht gleichzeitig betrieben werden. Als Radiofrequenzquelle wurde ein bei einer Frequenz von 13,56 MHz arbeitender Generator mit einer maximalen Leistung von 600 W verwendet. Ein zu Anfang verwendeter Generator mit einer maximalen Leistung von 1,2 kW konnte aufgrund eines Defektes nicht mehr weiter verwendet werden und wurde deshalb durch den 600 W Generator ausgetauscht.

Mit der Substratheizung lassen sich Temperaturen von maximal  $600^{\circ}\text{C}$  erreichen. Zusätzlich zum Temperaturfühler der Heizung befindet sich auf dem Substrathalter ein zweiter Temperatursensor, der es erlaubt, direkt die Temperatur auf der Substrathalteroberfläche auch bei ausgeschalteter Heizung zu messen.

Zur Versorgung der Sputterkammer mit Gasen stehen Massenflussregler für Argon ( $20\text{ sccm}^1$ ), Sauerstoff ( $10\text{ sccm}$ ), Schwefelwasserstoff ( $50\text{ sccm}$ ) und Stickstoff ( $20\text{ sccm}$ ) zur Verfügung. Der niedrigste in der Anlage erreichbare Druck liegt im Bereich von  $1 \cdot 10^{-6}\text{ Torr}$  ( $\approx 1,3 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ ). Ausgehend vom belüfteten Zustand dauerte es etwa 2 Stunden, bis ein Druck im Bereich von  $5 \cdot 10^{-5}\text{ Torr}$  erreicht und der nächste Sputterprozess gestartet werden kann. Da die Kathoden ohne Magnetron arbeiten, kann das zum Sputterbetrieb notwendige Plasma nur bei Drücken über  $1 \cdot 10^{-2}\text{ Torr}$  ( $\approx 1,3\text{ Pa}$ ) aufrecht erhalten werden. Üblich ist bei dieser Anlage der Betrieb bei etwa  $1,4 \cdot 10^{-2}\text{ Torr}$  was einem Argonfluss von  $4-5\text{ sccm}$  entspricht. Durch zusätzliches Einleiten von Sauerstoffgas mit Flüssen bis zu  $5\text{ sccm}$  werden Drücke von  $3,0 \cdot 10^{-2}\text{ Torr}$  erreicht.

Der Druck spielt aufgrund der geringen Variationsmöglichkeit keine Rolle bei der Auswahl der Sputterparameter. Bei einem festen Wert für den Argonfluss von  $5\text{ sccm}$  ist der Druck nur vom eingestellten Sauerstofffluss abhängig.

Die Herstellung der  $\text{ZnO}(\text{S},\text{Se})$ -Proben erfolgte auf Saphir-, Floatglas- und Quarzglassubstraten. Aus Saphirwafern mit  $2\text{ Zoll}$  ( $\approx 50,8\text{ mm}$ ) Durchmesser und der Dicke  $0,33\text{ mm}$  wurden Stücke mit einer Abmessung von ungefähr  $10 \times 10\text{ mm}^2$  geschnitten und als Substrate verwendet. Die Floatglassubstrate hatten üblicherweise Abmessungen von etwa  $15 \times 11\text{ mm}^2$  bei einer Dicke von etwa  $1\text{ mm}$ . Quarzglassubstrate wurden im Rahmen des WOPAG-Projektes bereitgestellt und waren entweder quadratisch ( $25 \times 25\text{ mm}^2$ ) oder rund ( $2\text{ Zoll}$  Durchmesser).

Vor der Beschichtung wurden die Substrate mit Aceton und Methanol in einem Ultraschallbad gereinigt und danach zur Trocknung und Staub-

---

<sup>1</sup>1 sccm entspricht einem Gasfluss von einem Standardkubikzentimeter pro Minute bei Standardbedingungen ( $1013,25\text{ mbar}$  und  $273,15\text{ K}$ )

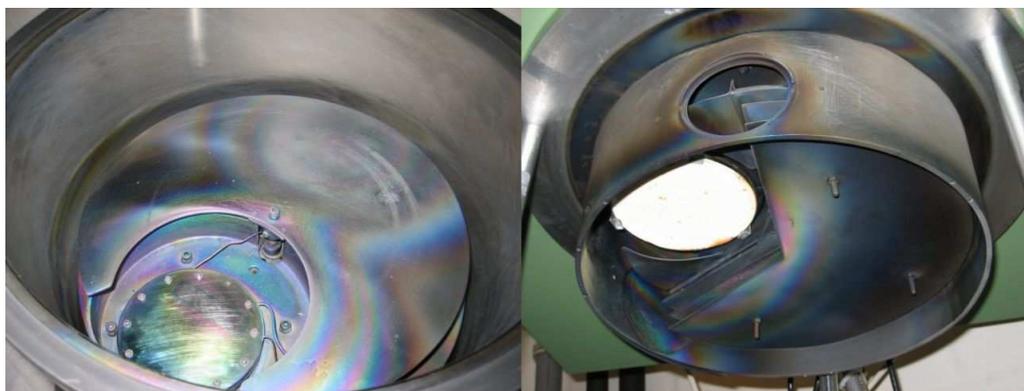


Abbildung 2.2: Links: Substrathalter und drehbare Substratblende  
Rechts: Targethalter mit montiertem ZnS-Target

partikelentfernung mit Stickstoff abgepustet. Unmittelbar darauf wurden die Substrate auf den Substrathalter gelegt und die Sputterkammer sofort abgepumpt.

Es ist zu beachten, dass die verwendete Sputteranlage möglicherweise aufgrund des Anlagenaufbaus nicht optimal reproduzierbare Ergebnisse liefern kann. Dies liegt an den vielen montierbaren Teilen wie etwa den Blenden, die nach Anlagenwartungen nicht exakt dieselbe Position einnehmen, wie vor der Wartung. Weiterhin ist eine zeitliche Änderung der Targetbeschaffenheit nicht auszuschließen. Nach einiger Zeit bilden sich an der ZnS-Targetoberfläche leicht erhabene schwefelgelbe Bereiche, die auf dem unbenutzten Target nicht zu erkennen waren. Zum Vergleich sind in Abbildung 2.3 Bilder eines unbenutzten und eines benutzten ZnS-Targets dargestellt.

## 2.2 Schichtherstellung

Oftmals ist die Wahl der Herstellungsparameter wie der Sputterleistung, der Substrattemperatur und des Gasdruckes während der Schichtherstellung sehr wichtig für die Erlangung optimaler Schichteigenschaften. Allerdings stellte sich die ZnO(S,Se)-Dünnschichtherstellung als relativ problemlos heraus. Die Wahl der Herstellungsparameter wie Sputterleistung oder Substrattemperatur konnten so in einem gewissen Bereich nach dem Ermessen des Experi-



Abbildung 2.3: Links: Unbenutztes ZnS-Target ( $\varnothing = 4$  Zoll) mit aufgebon-  
deter Kupfer-Rückplatte und homogen erscheinender Oberfläche  
Rechts: ZnS-Target nach der Herstellung von mehr als 300 ZnOS-Schichten;  
(Es sind leicht erhabene orangefarbene Stellen im gesamten Oberflächenbe-  
reich und ein starker oxidierter, nicht erhabener Bereich am unteren Targe-  
trand zu erkennen.)

mentators gewählt werden, da das Erreichen von guten Schichteigenschaften kaum von der Wahl eines bestimmten Parametersatzes abhängig war. Durch die geringe Variationsmöglichkeit des Gasdruckes, bedingt durch die verwendete Sputteranlage, spielte er keine Rolle (siehe Abschnitt 2.1). Üblicherweise wurden die Schichten mit 300 W Sputterleistung, 5 sccm Argonfluss und bei ungeheiztem Substrat hergestellt. Über die Wahl des Sauerstoffflusses zwischen 0 und 5 sccm konnte die Zusammensetzung der ZnOS-Schicht festgelegt werden. Bei der ZnOSe-Herstellung dagegen reichte ein maximaler Sauerstofffluss von 2 sccm.

### 2.2.1 Sputterleistung

Es wurden ZnOS-Schichten bei Sputterleistungen von 100 bis 400 W hergestellt, in der Regel geschah die Schichtherstellung aber bei 300 W. Eine Variation der Sputterleistung im oben angegebenen Intervall hatte keinen merklichen Einfluss auf die Kristallinität oder die optischen Eigenschaften der Schichten, sondern hauptsächlich auf die Schichtwachstumsraten. Die Wahl von 300 W stellt einen guten Kompromiss zwischen der für die Schicht-

herstellung benötigten Sputterzeit und der zum Einfahren des Targets (siehe Abschnitt 2.2.3) benötigten Zeit dar. ZnOSe-Schichten wurden ausschließlich bei einer Sputterleistung von 300 W hergestellt.

## 2.2.2 Substrattemperatur

Für die Abscheidung von ZnOS-Schichten auf Glas oder Saphir wurden Substrattemperaturen von Raumtemperatur bis etwa 350°C verwendet. Höhere Substrattemperaturen zeigten keinerlei Vorteile für die physikalischen Eigenschaften der erzeugten Schichten. Höhere Temperaturen scheinen den Einbau von Sauerstoff in die Schicht zu erleichtern. Dieses Verhalten führt dann zu Problemen bei der Herstellung von Schichten mit hohem Schwefelgehalt. In der Literatur wird auch die Herstellung von ZnO-Dünnschichten durch die Oxidation von zuvor abgeschiedenem ZnS beschrieben [28, 15]. Hierbei wurden dünne ZnS-Schichten bei mindestens 400°C über mehrere Stunden an Raumluft oder einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch getempert. Die Ergebnisse legen nahe, dass erhöhte Temperaturen zu einem bevorzugten Einbau von Sauerstoff in die ZnOS-Schichten führen. In einem industriellen Herstellungsprozess bietet die Möglichkeit der ZnOS-Abscheidung auf ungeheizte Substrate den Vorteil, auf eine Substratheizung verzichten zu können und erweitert zusätzlich den Bereich der verwendbaren Substrate auf Materialien wie Kunststoffe, die keinen hohen Temperaturen ausgesetzt werden dürfen.

Die Verwendung der Substratheizung zeigte sich für die Herstellung von ZnOS- oder ZnOSe-Schichten weder als notwendig noch wurden dadurch bessere Schichteigenschaften erzielt. Die Schichtherstellung wurde deshalb hauptsächlich bei ungeheiztem Substrat durchgeführt. Während des Sputterns kommt es allerdings auch zu einer Aufheizung des Substrates durch das Auftreffen von energiereichen Atomen und Elektronen auf dem Substrathalter und dem Substrat. Die durch diesen Vorgang erreichbare maximale Substrattemperatur wird vor allem durch die Sputterleistung bestimmt, da der Druck als Sputterparameter wegfällt. Von der Dauer des Schichtherstellungsvorganges hängt es ab, welche Temperatur der Substrathalter letztendlich erreicht. Nach anfänglich starker Temperaturzunahme nähert sich

die Temperatur langsam einem Maximalwert. Bei kurzer Sputterdauer, wie bei der Herstellung von Schichten zur Bestimmung der Wachstumsrate mit XRR, liegt die erreichte Substrattemperatur weit unter der Maximaltemperatur. Mehr als  $180^{\circ}\text{C}$  wurden bei den verwendeten Sputterparametern nicht erreicht.

### 2.2.3 Targetkonditionierung

Der Schichtherstellungsprozess wird bei geschlossener Blende über dem Substrathalter (siehe Bild 2.2) gestartet. Dies ist nötig, um während der Einfahr- und Konditionierungsphase des Targets kein abgesputtertes Material auf das Substrat gelangen zu lassen. Wegen der Verwendung keramischer Targets wurde die Sputterleistung nach dem Start des Herstellungsprozesses nur langsam erhöht, um zu verhindern, dass sich durch die plötzliche thermische Belastung Risse bilden oder das Target zerbricht. Gestartet wurde in der Regel bei einer Leistung von  $50\text{ W}$ . Nach jeweils einer Minute wurde die Leistung um  $25\text{ W}$  erhöht bis die gewünschte Leistung erreicht wurde. Auf die Einfahrphase folgte die Konditionierung des Targets. Bei zunehmenden Sauerstoffflüssen bildet sich auf der Oberfläche des ZnS-Targets eine gelbe Oxidschicht. Mit zunehmendem Sauerstofffluss während des Sputterns erscheint die Oberfläche in einem intensiveren Gelbton der bei starker Oberflächenoxidation in orange übergeht (siehe rechtes Teilbild der Abbildung 2.3). Wechselt zwischen den Beschichtungsvorgängen der Sauerstofffluss, so muss das Target für eine ausreichend lange Zeit konditioniert werden, damit die Oxidierung der Targetoberfläche ein Gleichgewicht erreicht. Wird die Blende vor dem Erreichen dieses Gleichgewichts geöffnet, so erhält man eine ZnOS-Schicht mit einer sich über die Schichtdicke ändernden Zusammensetzung. Spektroskopisch äussert sich das in stark verbreiterten XRD-Signalen und sehr flach verlaufenden Transmissionskurven, da sich auch die Lagen der Bandlücke und des (0002)-Reflexes mit dem Sauerstoff-zu-Schwefel-Verhältnis kontinuierlich über die Schichtdicke ändern.

Nach längerer Targetbenutzung zeigen sich an der Targetoberfläche kleine Bereiche oranger Färbung, die selbst dann nicht verschwinden, wenn Schicht-

ten ohne die Verwendung von Sauerstoff hergestellt werden. Sie haben eine geringere Abtragraten im Vergleich zum umliegenden Targetmaterial, weshalb sie etwas erhaben erscheinen. Bei Betrachtung des unbenutzten ZnS-Targets lassen sich solche Inhomogenitäten der Oberfläche nicht ausmachen.

Bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche mit einer Oxidschicht ist mitunter eine mehrstündige Konditionierungsphase zu ihrer Entfernung notwendig, um reines ZnS herstellen zu können.

Auch auf der Oberfläche metallischer Targets bildet sich eine Oxidschicht, wenn die Abtragraten zu niedrig ist, um das sich kontinuierlich bildende Metalloxid von der Oberfläche abzutragen. Man spricht dann vom Sputtern im oxidischen oder metallischen Modus [56].

#### **2.2.4 Herstellung von wasserstoff-, stickstoff- und aluminiumdotierten Proben**

Die Dotierung von ZnO mit Aluminium, Wasserstoff oder anderen Dotanden ermöglicht die Herstellung von hochleitfähigen, transparenten Dünnschichten [16]. Eine Aluminium- oder Wasserstoffdotierung von ZnOS-Schichten mit Schwefelgehalten im niedrigen Prozentbereich zur Erhöhung ihrer elektrischen Leitfähigkeit erschien deshalb erfolgversprechend.

Auch bei Zinksulfid lässt sich durch eine Dotierung mit Aluminium die Leitfähigkeit gegenüber undotiertem Zinksulfid stark erhöhen. Allerdings bleiben die erzielten Leitfähigkeiten sechs Größenordnungen hinter denen von hoch n-leitendem Zinkoxid zurück. Thomas et al. berichten von Leitfähigkeiten im Bereich von  $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  für ZnS:Al, gaben aber keine Ergebnisse für die Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit an [58]. Die Aussichten, hochleitfähige ZnOS-Schichten mit hohem Schwefelanteil zu erhalten waren also nicht vielversprechend. Trotzdem wurden Dotierversuche an ZnOS-Schichten im gesamten Kompositionsbereich und nicht nur im Bereich hoher Sauerstoffkonzentration unternommen. Es zeigte sich aber, dass ein hoher Sauerstoffanteil nötig ist, um ZnOS-Schichten mit guter Leitfähigkeit herstellen zu können.

Als Quelle für den Wasserstoff wurde Wasserstoffgas der Reinheit 99,999%

verwendet und während des Sputtervorganges zusätzlich neben Argon und Sauerstoff in die Sputteranlage eingeleitet. Die Dotierung der Schichten mit Aluminium erfolgte über die Anbringung von schmalen Streifen aus Aluminiumblech vor dem ZnS-Target, da kein aluminiumdotiertes ZnS-Target zur Verfügung stand. Dies führt zu einer inhomogenen Dotandenkonzentration in der Schicht, die aber bei den verwendeten Substratgrößen zu vernachlässigen ist.

Bei der Herstellung der ZnO:H-Proben wurden Wasserstoffflüsse von 1 bis 3 *sccm* verwendet. Die Zunahme des Wasserstoffflusses führt zu einer Abnahme der Wachstumsrate der Schicht. Bei Flüssen von ungefähr 2,0 bis 3,0 *sccm* wurden die höchsten Ladungsträgerdichten und Leitfähigkeiten erreicht. Eine weitere Erhöhung der Wasserstoffkonzentration führt zu einer Verschlechterung der elektrischen Schichteigenschaften, vor allem der Ladungsträgerbeweglichkeit und zu einem wesentlich verlangsamten Schichtwachstum.

Wasserstoff führt in vielen Halbleitern zu einer Kompensation von Donatoren als auch Akzeptoren. In ZnO dagegen wirkt Wasserstoff als Donator [22, 12, 10, 67].

# Kapitel 3

## Theoretische Grundlagen und Beschreibung der Messverfahren

ZnO, ZnS und ZnSe sind halbleitende Materialien mit einer direkten elektronischen Bandlücke. Die Bandlückenenergien liegen ungefähr bei  $3,3\text{ eV}$  für Zinkoxid,  $3,68\text{ eV}$  für Zinksulfid und  $2,7\text{ eV}$  für Zinkselenid. Während Zinkoxid in der hexagonalen Wurzitstruktur und Zinkselenid in der kubischen Zinkblendestruktur kristallisiert, kann Zinksulfid beide Strukturen annehmen. Das Wachstum von ZnO in der Zinkblendestruktur scheint nur unter speziellen Herstellungsbedingungen zu gelingen [2].

### 3.1 Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung ist ein vielfach in Forschung und Industrie angewandtes Verfahren zur Abscheidung von dünnen Schichten auf Oberflächen, da verschiedenste Materialien auf Substrate mit Größen von Quadratmillime-

	$a[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$
Zinkoxid	3,25	5,21
Zinksulfid	3,82	6,26
Zinkselenid	3,996	6,56

Tabelle 3.1: Gitterkonstanten (gerundet) für ZnO, ZnS und ZnSe in der Wurzitstruktur

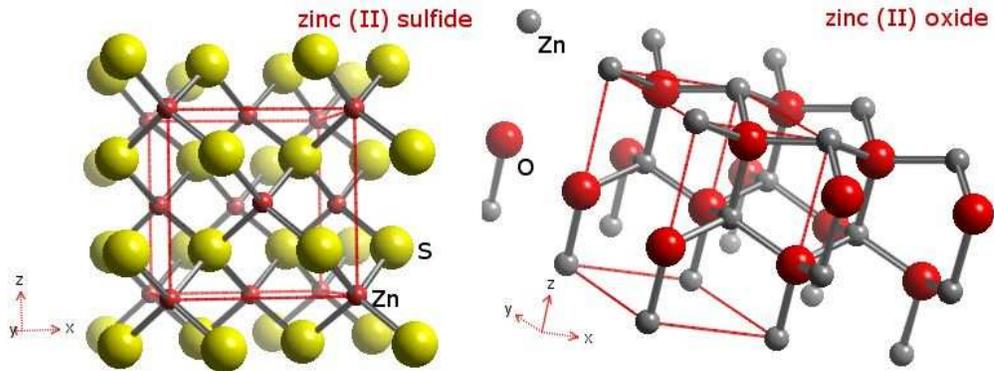


Abbildung 3.1: Wurzitgitter und kubisches Gitter (www.webelements.com)

tern bis hin zu mehreren Quadratmetern aufgebracht werden können. Eine ausführliche Behandlung verschiedener Kathodenzerstäubungsverfahren findet man in [55, 13].

Zur Anregung des Plasmas werden unterschiedliche Methoden zur Energieeinkopplung verwendet. Eine einfache Methode ist die Ausnutzung der Gleichstromentladung. Hierzu liegt zwischen der Targetkathode und der Anode eine Spannung von einigen hundert Volt an, die die Gasentladung aufrechterhält. Wichtig hier ist, dass das Kathodenmaterial elektrisch leitfähig sein muss, was die Auswahl der herstellbaren Materialien einschränkt. Wird die Leistung dagegen kapazitiv oder induktiv in das Plasma eingekoppelt, so lassen sich auch nichtleitende Targetmaterialien verwenden. Für die Herstellung der Dünnschichten für diese Arbeit wurde eine Anlage verwendet, die die Leistung einer Radiofrequenzquelle kapazitiv in das Plasma einkoppelt. Die üblichen Radiofrequenzquellen arbeiten bei einer Frequenz von  $13,56\text{ MHz}$ . Abbildung 3.2 zeigt schematisch die Funktionsweise einer mit Radiofrequenzanregung arbeitenden Sputteranlage. Sämtliche Teile der Anlage ausser dem Target liegen auf Erdpotential.

In Abbildung 3.3 sind die Potentialverläufe des Plasmas, des Substrathalters und des Targets mit der Zeit dargestellt. Man erkennt, dass das Targetpotential überwiegend unterhalb des Plasmapotentials liegt. Die im Plasma erzeugten positiv geladenen Ionen werden also hauptsächlich in Richtung des Targets beschleunigt.

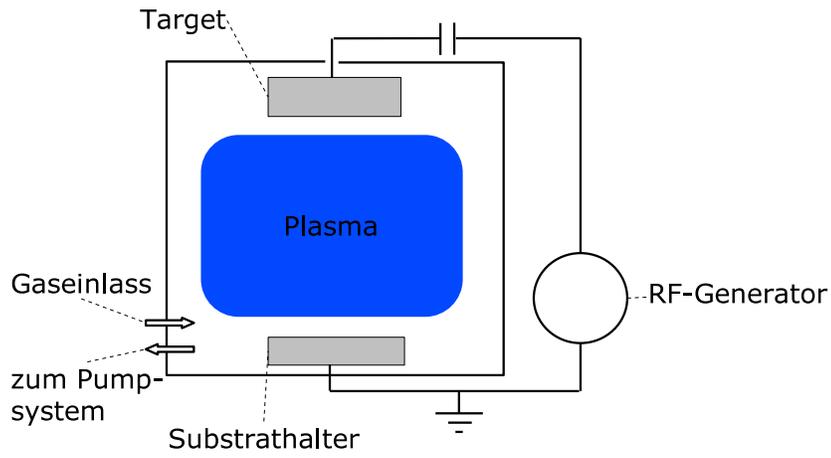


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer RF-Sputteranlage

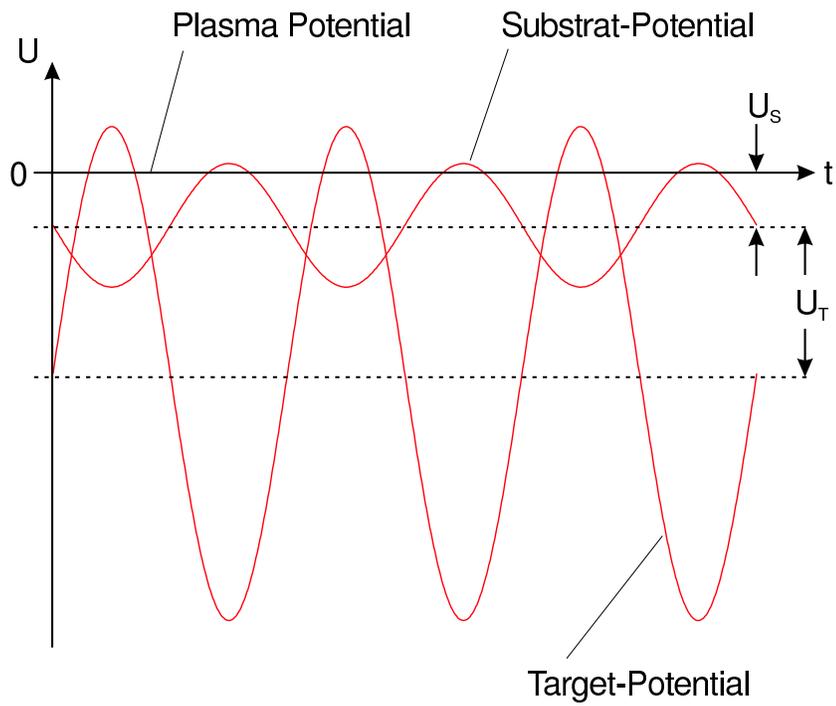


Abbildung 3.3: Potentialverlauf beim RF-Sputtern

Obwohl für diese Arbeit keine Magnetronkathode eingesetzt wurde, sei hier kurz ihre Funktionsweise erklärt. Der Einsatz einer Magnetronkathode führt zu wesentlich erhöhten Schichtwachstumsraten und erlaubt die Arbeit mit niedrigeren Drücken ( $10^{-3} \text{ Torr}$ ) im Vergleich zu magnetronlosen Kathoden. Durch das vom Magnetron erzeugte Magnetfeld werden die Elektronen nahe des Targets auf Kreisbahnen gezwungen, so dass die Zahl der ionisierten Gasatome direkt vor dem Target steigt. Das Plasma kann dann auch bei niedrigeren Drücken aufrecht erhalten werden. Nachteilig wirkt sich aber die niedrigere Materialausnutzung aus. Bei der Nutzung von Magnetronkathoden wird nur ein gewisser Teil der Kathode, bedingt durch den Magneteinschluss der Elektronen, zerstäubt. Es bilden sich also Erosionsgräben neben Targetstellen, die nicht abgetragen werden. Die Materialausnutzung beträgt dementsprechend nur etwa 40%, lässt sich aber durch bewegliche Magnetronsysteme, die zu einer Verschiebung der Erosionszone auf dem Target führen, auf ungefähr 80% verbessern.

## 3.2 Elektrische Charakterisierung

Halleffektmessungen sind ein nützliches Werkzeug, um die elektrischen Eigenschaften von dünnen Halbleiterschichten zu analysieren. Bei Kenntnis der Schichtdicke lassen sich der spezifische Widerstand, die Ladungsträgerdichte und die Hallbeweglichkeit bestimmen. Das Vorzeichen der bei Halleffektmessungen bestimmten Hallspannung gibt außerdem noch an, ob der Ladungstransport überwiegend durch Elektronen oder Löcher getragen wird. Eine ausführliche Darstellung der klassischen und quantenmechanischen Theorie des Halleffektes findet man im Buch „Semiconductor Physics“ von K. Seeger [51].

### 3.2.1 Klassische Herleitung des Halleffektes

Die Lorentzkraft (linke Seite von Gleichung (3.1)) wirkt auf bewegte Ladungsträger in einem Magnetfeld. Abbildung 3.4 zeigt die Auswirkungen des Feldes  $B$  auf die positiven und negativen Ladungsträger in der stromdurch-

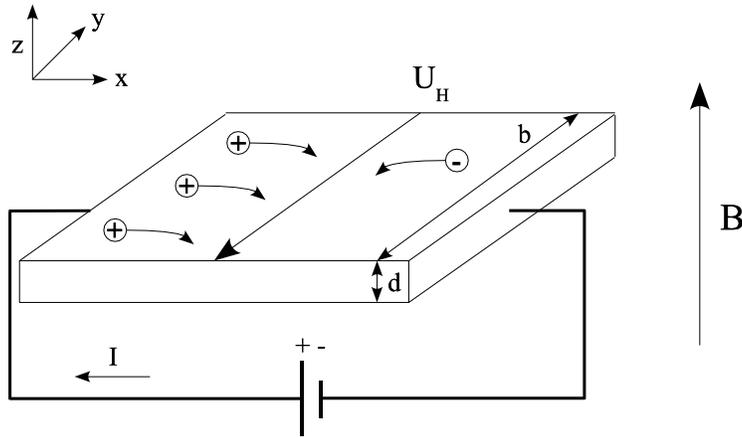


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Ausbildung der Hallspannung bei fließendem Strom  $I$  und angelegtem Magnetfeld  $B$

flossenen Scheibe. Durch die Ablenkung der Ladungsträger durch das Magnetfeld bildet sich senkrecht zum Feld  $B$  und der Richtung des Stromflusses die Hallspannung  $U_H$  aus. Es bildet sich ein Kräftegleichgewicht zwischen der ablenkenden Lorentzkraft und der in entgegengesetzter Richtung wirkenden elektrischen Kraft:

$$q |v \times B| = q \frac{U_H}{b}. \quad (3.1)$$

Schon mit einem einfachen klassischen Ansatz erhält man näherungsweise korrekte Gleichungen für die elektrischen Eigenschaften unipolarer Materialien. Hierzu löst man den Ausdruck für das Kräftegleichgewicht (3.1) nach  $U_H$  auf und setzt für die Geschwindigkeit der Ladungsträger den aus dem Modell der elektrischen Leitfähigkeit von Drude bekannten Ausdruck  $v = \frac{I}{Ane}$  ( $I$ : Stromstärke,  $A$ : Querschnittsfläche,  $n$ : Ladungsträgerdichte,  $e$ : Elementarladung) ein. Die Hallkonstante  $R_H$  und damit die Ladungsträgerdichte  $n$  lässt sich dann leicht aus der Messung der Hallspannung  $U_H$  bestimmen:

$$U_H = \frac{IB}{dne} = \frac{R_H IB}{d} \quad \text{mit} \quad R_H = \frac{1}{ne}, \quad (3.2)$$

$$R_H = \frac{d}{BI} U_H, \quad (3.3)$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu_H}, \quad (3.4)$$

$$\mu_H = |R_H| \sigma = \frac{d}{BI\rho} |U_H|. \quad (3.5)$$

Durch die Messung des spezifischen Widerstandes  $\rho$  kann dann auch mit (3.5) die Hallbeweglichkeit  $\mu_H$  bestimmt werden. Sie unterscheidet sich von der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  nur durch den Hallfaktor  $r_H$ , der normalerweise zwischen 1 und 2 liegt:  $\mu = \mu_H r_H$ . Der Hallfaktor  $r_H$  tritt erst in der quantenmechanischen Herleitung des Halleffektes über die Boltzmann-Gleichung in der Relaxationszeitnäherung als Korrekturfaktor im Ausdruck für die Hallkonstante  $R_H$  auf:

$$R_H = \frac{r_H}{ne} \approx \frac{1}{ne}. \quad (3.6)$$

**Hallkonstante in ambipolaren Halbleitern** Die bisherige Herleitung gilt streng genommen nur für ambipolare Materialien. Erfolgt der Stromfluss allerdings sowohl durch Elektronen, als auch Löcher, so nimmt die Hallkonstante die Form

$$R_H = \frac{r_h}{|e|} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p - n\mu_n)^2} = \frac{r_h}{|e|} \frac{p - na^2}{(p + na)^2} \quad (3.7)$$

an.  $R_H$  zeigt somit eine Abhängigkeit von den Konzentrationen  $(n, p)$  und Beweglichkeiten  $(\mu_n, \mu_p)$  von Elektronen und Löchern. Der Vorzeichenwechsel der Hallkonstanten (3.7) ist demnach eine Funktion der Ladungsträgerbeweglichkeiten von Elektronen und Löchern. Aus dem Verhältnis der Beweglichkeiten

$$a = \frac{\mu_n}{\mu_p}$$

lässt sich aus  $p = na^2$  berechnen, bei welchen Ladungsträgerkonzentrationen der Vorzeichenwechsel für  $R_H$  stattfindet. Elektronen besitzen in der Regel

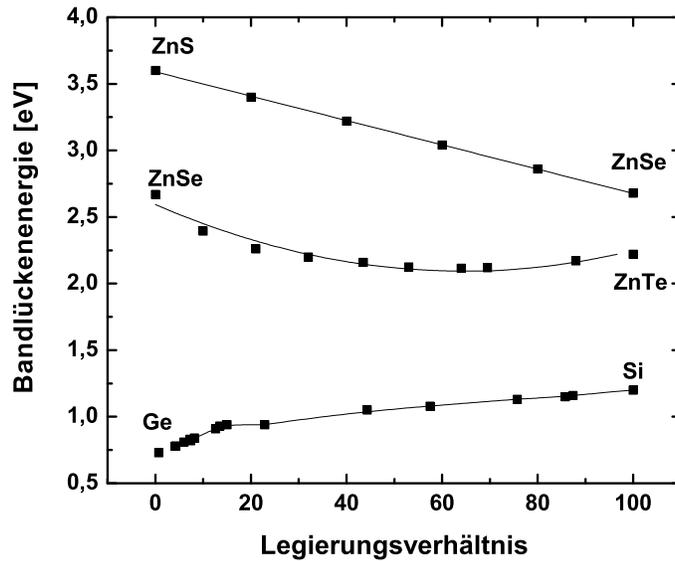


Abbildung 3.5: Bandlückenverhalten der Legierungssysteme ZnS-ZnSe, ZnSe-ZnTe [33] und Ge-Si [29]

eine höhere Beweglichkeit als Löcher, da ihre effektive Masse geringer ist. Der Vorzeichenwechsel findet dann erst statt, wenn die Löcherkonzentration die Elektronenkonzentration schon überschritten hat.

### 3.3 Bandlückenverhalten von Halbleiterlegierungen

Legiert man zwei Halbleiter miteinander, stellt sich natürlich die Frage, in welcher Weise sich bestimmte Eigenschaften wie die Bandlücken oder die Gitterkonstanten mit der Komposition verändern. Die Gitterkonstanten interpolieren linear mit der Zusammensetzung, wenn beide Halbleiter in der gleichen Gitterstruktur kristallisieren. Dieses Verhalten ist bekannt als Vegards Gesetz [61]. Bei der Bandlückenenergie beobachtet man dagegen neben der linearen Variation der Bandlücke mit der Komposition auch komplizier-

tere Abhängigkeiten wie etwa einen parabolischen Verlauf, der mit

$$E_{ZnO(S,Se)}(x) = xE_{ZnS,ZnSe} + (1-x)E_{ZnO} - b(1-x)x \quad (3.8)$$

beschrieben werden kann. Abbildung 3.5 zeigt hierzu den Bandlückenverlauf für einige Legierungssysteme. Während die *GaAs – GaP*-, *ZnS – ZnSe*- und *Si – Ge*-Legierungen lineares Verhalten zeigen, beobachtet man für die *ZnSe-ZnTe*-Legierung eine parabolische Abhängigkeit. Das Bandlückenverhalten der *Si – Ge*-Legierung lässt sich in zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung unterteilen [5, 29]. Für reines Silizium bzw. Germanium befindet sich das Leitungsbandminimum am X- bzw. am L-Punkt, weshalb das Bandlückenverhalten unterhalb bzw. oberhalb von 15% Siliziumgehalt durch die Änderung der energetischen Lage des Leitungsbandes am L- bzw. X-Punkt bestimmt wird.

Als Beispiele für eine nichtlineare Abhängigkeit werden hier Legierungen aus ZnS, ZnSe und ZnTe [14, 64] oder GaAs und GaN [52, 53, 47] kurz aufgeführt. Im Anschluss wird auf die physikalischen Grundlagen des Bandgapbowings eingegangen.

**GaInNAs** Für das GaNAs-Materialsystem wurde ein Bowingparameter von 18 eV bestimmt [49]. Das GaInNAs-Materialsystem scheint zur Realisierung optoelektronischer Bauelemente im infraroten Spektralbereich (1,3 bis 1,55  $\mu m$ ) geeignet [24, 32]. Die zur optischen Signalübertragung über Glasfaserkabel verwendeten auf GaInPAs/InP basierenden Laserdioden werden gekühlt, um einen optimalen Betrieb zu gewährleisten. Laserdioden auf Basis von GaInNAs bieten den Vorteil, auf eine Kühlung verzichten zu können. Wegen des stetig steigenden Datenverkehrs im Internet ist die Herstellung solcher Laserdioden kommerziell von großem Interesse. Bei der Herstellung wird auf epitaktische Verfahren zurückgegriffen.

**ZnS, ZnSe und ZnTe** Die Legierung aus ZnS und ZnSe zeigt eine lineare Abhängigkeit der Bandlücke von der Komposition. Legiert man allerdings ZnS oder ZnSe mit ZnTe, so erhält man Legierungen, deren Bandlücken

Element	O	S	Se	Te
Elektronegativität	3,5	2,5	2,4	2,1

Tabelle 3.2: Elektronegativitäten von Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur [18]

Material	b	Delta Elektroneg.	Referenz
ZnSeTe	1,4 eV	0,3 eV	[14]
ZnSeTe	1,621 eV	0,3 eV	[4]
ZnSTe	3,0 eV	0,4 eV	[21]

Tabelle 3.3: Bowingkonstanten der Legierungen ZnSTe und ZnSeTe

parabolisch mit der Zusammensetzung variieren [33]. Die Bowingkonstante  $b$  nimmt mit zunehmender Differenz der Anionen-Elektronegativitäten (siehe Tabelle 3.2) zu [60]. Tabelle 3.3 zeigt den Zusammenhang der zunehmenden Differenz der Elektronegativitäten mit der Zunahme der Bowingkonstanten  $b$ . Aufgrund der hohen Elektronegativitätsunterschiede zwischen Sauerstoff und Schwefel bzw. Selen, ist ein starkes Bowingverhalten für die Legierungssysteme ZnOS und ZnOSe zu erwarten.

### 3.3.1 Das „Band-Anticrossing“-Modell

Das „band-anticrossing“-Modell [52] zur Beschreibung der Bandverbiegung in Halbleiterlegierungen wurde ursprünglich für Legierungen von III-V-Halbleitern wie Galliumarsenid mit Stickstoff in geringer Konzentration entwickelt. Es zeigte seine Anwendbarkeit aber auch schon für die Legierung von ZnSe mit Sauerstoff [54].

Die Ursache für die Bandverbiegung ist die Wechselwirkung der Leitungsbandzustände mit lokalisierten Zuständen, die durch die Dotierung entstehen und energetisch innerhalb des Leitungsbandes liegen. Hierdurch kommt es zu einer Aufspaltung des Leitungsbandes in zwei Unterbänder und zu einer Absenkung der energetischen Lage des Leitungsbandminimums. Da das Valenzband durch p-artige Zustände der Gallium- bzw. Zinkatome gebildet wird, ändert sich seine energetische Lage durch die Legierung nicht. Es resultiert somit eine Verringerung der Bandlückenenergie.

Die Wechselwirkung der Zustände kann als Störungsproblem behandelt werden und führt zu folgendem Eigenwertproblem, wobei  $E_M$  und  $E_N$  für die Energien der Leitungsbandkante und der Stickstoffniveaus stehen.  $V_{MN}$  beschreibt die Wechselwirkung der Zustände:

$$\begin{vmatrix} E - E_M & V_{MN} \\ V_{MN} & E - E_N \end{vmatrix} = 0. \quad (3.9)$$

Die Lösungen des Eigenwertproblems lauten:

$$E_{\pm} = (E_N + E_M \pm [(E_N - E_M)^2 + 4V_{NM}^2]^{1/2})/2. \quad (3.10)$$

Demnach spaltet das Leitungsband in zwei Unterbänder  $E_+$  und  $E_-$  auf. Die Existenz dieser Unterbänder konnte experimentell für  $Ga_yIn_{1-y}N_xAs_{1-x}$  und  $ZnO_xSe_{1-x}$  bei niedrigen Legierungsanteilen (2,3% N bzw. 1,35% O) nachgewiesen werden [52, 54].

Die Abhängigkeit der Bandlückenenergie  $E$  von der Zusammensetzung  $x$  wird in dieser Arbeit durch Gleichung (3.8) beschrieben [8]. Durch eine numerische Anpassung dieser Gleichung an die Messwerte für Proben verschiedener Zusammensetzung bestimmt man den Bowingparameter  $b$ , wobei beachtet werden muss, dass  $b$  auch eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$  zeigen kann [65].

### 3.4 Kristallstrukturbestimmung

Kristallstrukturuntersuchungen mit Hilfe von Röntgenstrahlung sind ein Standardverfahren bei der Analyse dünner Schichten. Die Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction, XRD) wurde in dieser Arbeit verwendet, um Informationen über die Kristallstruktur der untersuchten Dünnschichten zu erhalten. Durch die Röntgenreflektometrie (engl. X-ray reflectometry, XRR) konnten die Dicke, die Dichte und die Rauigkeit der Dünnschichten bestimmt werden. Ausführliche Darstellungen zu diesem Thema findet man in [19, 62].

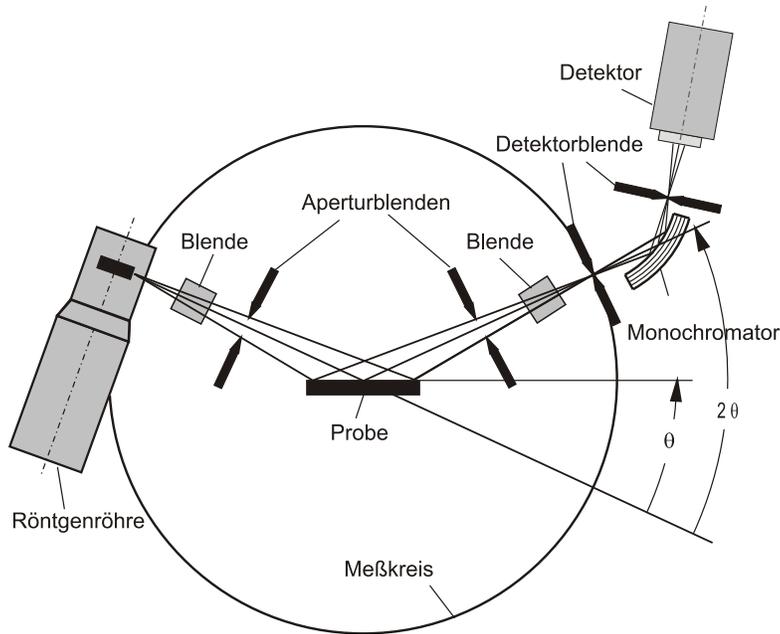


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Röntgendiffraktometrie in Bragg-Brentano-Geometrie

Für beide Untersuchungsmethoden stand eine Anlage des Typs D5000 der Firma Siemens zur Verfügung, die in der Bragg-Brentano-Geometrie (Bild 3.6) arbeitet. Die Kupfer-Kathode der Röntgenröhre wurde bei allen XRD-Messungen mit  $40\text{ kV}$  und  $20\text{ mA}$  und bei allen XRR-Messungen mit  $40\text{ kV}$  und  $30\text{ mA}$  betrieben. Nur die  $\text{Cu} - K\alpha - \text{Strahlung}$  wird für Messungen verwendet, während die  $\text{Cu} - K\beta - \text{Strahlung}$  durch einen Monochromator unterdrückt wird.  $\text{Cu} - K\alpha - \text{Strahlung}$  ist nicht monochromatisch sondern setzt sich aus zwei Linien bei  $0,1540598\text{ nm}$  ( $\text{Cu} - K\alpha_1$ ) und  $0,1544426\text{ nm}$  ( $\text{Cu} - K\alpha_2$ ) zusammen. Bei ausreichend hoher Kristallqualität spalten deshalb Röntgenreflexe in zwei Linien auf.

### 3.4.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Bei der verwendeten Bragg-Brentano-Messgeometrie erscheint im aufgenommenen Spektrum bei dem Winkel  $\Theta_B$  ein Röntgenreflex, wenn die Bragg-Bedingung

$$2d_{hkl} \sin \Theta_B = n\lambda \quad (3.11)$$

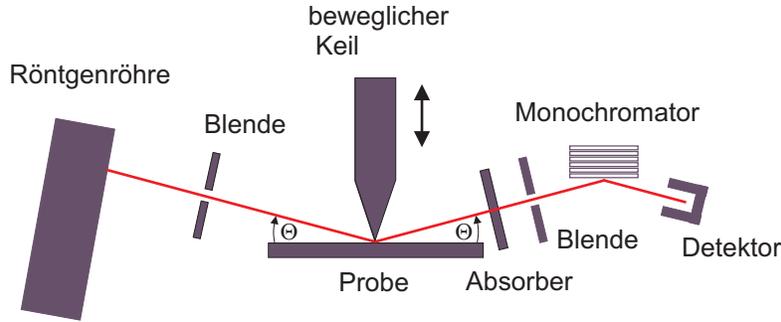


Abbildung 3.7: Strahlverlauf bei Röntgenreflektometriemessungen

erfüllt ist.  $\lambda$  gibt die Wellenlänge der von der Röntgenröhre abgegebenen Strahlung an und  $d_{hkl}$  ist der Abstand der durch  $\{hkl\}$  angegebenen Netzebenenchar in der  $n$ . Ordnung. Über die Winkellage der Reflexe lassen sich die in einer Schicht vorliegenden kristallinen Phasen identifizieren. Hierzu können in einer Datenbank abgelegte Standardspektren verwendet werden.

Die Halbwertsbreite der Röntgenreflexe gestattet es, die Korngröße  $L$  der untersuchten polykristallinen Schicht mit Hilfe der Scherrer-Formel (3.12) abzuschätzen.  $\Delta H(2\Theta)$  stellt allerdings nicht die gemessene Halbwertsbreite dar, sondern eine Halbwertsbreiten-Zunahme. Sie enthält neben der tatsächlich gemessenen Halbwertsbreite  $H(2\Theta)$  auch einen von der Apparatur abhängigen und bekannten Anteil  $H_{App}(2\Theta)$ .  $\Delta H(2\Theta)$  liegt in einem Intervall, dass sich aus dem linearen  $H(2\Theta)$  und quadratischen Sonderfall  $H(2\Theta)^2$  in (3.13) ergibt. Der tatsächliche Wert der Halbwertsbreite liegt dann zwischen diesen beiden Sonderfällen.

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta H(2\Theta) \cos \Theta}, \quad (3.12)$$

$$H(2\Theta) = H_{App}(2\Theta) + \Delta H(2\Theta) \quad \text{und} \quad H(2\Theta)^2 = H_{App}(2\Theta)^2 + \Delta H(2\Theta)^2. \quad (3.13)$$

### 3.4.2 Röntgenreflektometrie (XRR)

Diese Messmethode gestattet es, die Dicke, die Dichte und die Rauigkeit von dünnen Schichten zu bestimmen. Schichtdicken können mit einer Genauigkeit von unter 1 nm bestimmt werden. Hierzu lässt man die Röntgenstrahlung unter einem flachen Winkel von unter  $2^\circ$  zur Schichtoberfläche einfallen. Er liegt damit im Bereich des kritischen Winkels der Totalreflexion. Der Brechungsindex  $n$  für Röntgenstrahlung, der für alle Materialien knapp unter einem Wert von 1 liegt, hängt im Wesentlichen nur noch von der Elektrodichte  $N_a$  der untersuchten Materialien ab (siehe Gleichungen (3.14) und (3.15)) und ist unabhängig von den Bindungseigenschaften des Festkörpers. Er lässt sich mit der Dispersion  $\delta$  und der Absorption  $\beta$  eines Materials bei einer bestimmten Wellenlänge durch

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (3.14)$$

ausdrücken. Der kritische Winkel der Totalreflektion lässt sich mit der Dispersion  $\delta$  des Materials durch

$$\Theta_C = \sqrt{2\delta}$$

berechnen, wobei

$$\delta = \frac{N_a r_e \rho}{2\pi A} (Z + f) \lambda^2 \quad (3.15)$$

gilt.  $N_a$  ist die Avogadrokonstante,  $r_e$  der klassische Elektronenradius,  $\rho$  die Massendichte,  $A$  die Atommasse,  $Z$  die atomare Massenzahl,  $f$  die Dispersionskorrektur und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Aus der Kenntnis von  $\Theta_C$  lässt sich demnach einfach die Dichte  $\rho$  der untersuchten Schicht bestimmen.

Der Kurvenverlauf bei Winkeln, die  $\Theta_C$  übersteigen, wird hauptsächlich durch die Schichtdicken und die Rauigkeiten an den Grenzflächen zwischen den Schichten bestimmt. Während ein Teil der einfallenden Strahlung an einer Schichtoberfläche reflektiert wird, kann ein anderer Teil in die Schicht eindringen und zur Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat gelangen und

dort ebenfalls reflektiert oder transmittiert werden. Durch die Interferenz der Teilstrahlen kommt es zu einem Interferenzbild mit für die Schichtdicke typischen Abständen zwischen den Interferenzextrema. Durch

$$\Theta_m^2 = \Theta_C^2 + \frac{\lambda^2}{4d^2} m^2$$

lässt sich die Winkelposition des  $m$ -ten Interferenzmaximums aus dem kritischen Winkel der Totalreflektion  $\Theta_C$ , der Wellenlänge  $\lambda$  und der Schichtdicke  $d$  bestimmen. Der Verlauf der Kurve wird durch die Rauigkeiten der Grenzflächen beeinflusst.

Für die Bestimmung von Dicke, Dichte und Rauigkeit der Schicht wird die Messkurve in einem Auswerteprogramm an eine durch ein theoretisches Modell berechnete Kurve angepasst. Die Dicken, Dichten und Rauigkeiten gehen dazu als Parameter in die Kurvenberechnung ein. Neben der Möglichkeit der manuellen Parametervariation bietet das Programm auch die Möglichkeit, über numerische Verfahren (Simplex, Monte Carlo, Simulated Annealing, Threshold Acceptance) die Werte für Dicke, Dichte und Rauigkeit optimieren zu lassen.

### 3.5 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie ist eine Methode zur Untersuchung der chemischen und elektronischen Eigenschaften von Oberflächen, durch die sich etwa Erkenntnisse über die chemische Zusammensetzung einer Festkörperoberfläche und der Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen gewinnen lassen. Basierend auf dem photoelektrischen Effekt werden Elektronen durch Bestrahlung mit monoenergetischer Röntgenstrahlung aus der Festkörperoberfläche ausgelöst und ihre Energie analysiert. In der Regel wird Mg  $K\alpha$  (1253,6 eV) oder Al  $K\alpha$  (1486,6 eV) Strahlung verwendet. Die kinetische Energie  $E$  der von der Oberfläche emittierten Elektronen beträgt

$$E = h\nu - E_B - \phi_s,$$

wobei  $h\nu$  die Photonenenergie,  $E_B$  die Bindungsenergie des Elektrons und  $\phi_s$  die Austrittsarbeit des Elektronen-Analysators beschreibt. Die Anzahl der gemessenen Elektronen pro Energieintervall werden gegen die Energie aufgetragen. Aus der energetischen Lage der Maxima lassen sich die an der Oberfläche des Festkörpers vorhandenen Atome identifizieren, da deren elektronische Energieniveaus bekannt sind. In [23, 25, 6, 41] findet man umfassende Darstellungen des Themas.

Anhand von Gleichung (3.16) lassen sich die Anteile der detektierten Elemente aus den Intensitäten  $I_x$  der XPS-Signale und den charakteristischen Sensitivitätsfaktoren  $S_x$  bestimmen.

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}} \quad (3.16)$$

### 3.6 Rutherford-Backscattering-Spektroskopie (RBS)

RBS ist eine Methode zur quantitativen Analyse der Komposition, Dicke und der Tiefenhomogenität von dünnen Schichten oder allgemein von Festkörperoberflächen. Ein Strahl von monoenergetischen Ionen, oftmals  $H^+$  oder  $He^+$ , mit typischen Energien von 0,5 bis 2,5 MeV wird auf das zu untersuchende „Target“ gerichtet. Trifft ein Ion auf ein Atom des Targets, so gibt es Energie an dieses Atom ab und wird zurückgestreut. Die Energien der rückgestreuten Ionen werden analysiert. Das Verhältnis der Energie  $E_1$  eines rückgestreuten zur Energie  $E_0$  des einfallenden Ions lässt sich durch

$$\frac{E_1}{E_0} = K = \left( \frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right)^2 \quad (3.17)$$

mit der Masse des einfallenden Ions  $M_1$ , der Masse des die Rückstreuung bewirkenden Atoms  $M_2$  und dem Streuwinkel  $\theta$  berechnen. Das Energieverhältnis  $E_1/E_0$  wird auch kinematischer Faktor  $K$  genannt. Allerdings besitzen nur Ionen, die direkt an der Targetoberfläche gestreut werden die Energie  $E_1$ . Ionen, die tiefer in die Oberfläche eindringen, verlieren Energie durch Stöße mit Elektronen. Der Energieverlust pro Längeneinheit  $dE/dx$  wird Bremsver-

mögen genannt. Durch den Energieverlust an den Elektronen des Festkörpers kommt es zu einer Verbreiterung der Signale im RBS-Spektrum. Breite und Position der Signale liefern damit Informationen über die Elementverteilung über die Schichtdicke.

In Referenz [11] findet man eine ausführliche Darstellung des Themas.

### 3.7 Transmissionsspektrometrie

Die optischen Eigenschaften der ZnOS- und ZnOSe-Proben wurden durch Transmissionmessungen mit einem Spektrometer des Typs Lambda 900 von Perkin-Elmer, das im Wellenlängenbereich von 190 bis 3300  $nm$  arbeitet, bestimmt. Aus den Transmissionsspektren konnte die Bandlückenenergie der untersuchten Schicht bestimmt werden.

Die Transmission einer Schicht wird durch ihre Dicke und den Absorptionskoeffizienten ihres Materials bestimmt und lässt sich wie folgt berechnen:

$$T = e^{-\alpha t}.$$

Für Halbleiter mit direkter Bandlücke kann der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  in Abhängigkeit der Energie durch

$$\alpha(h\nu) = A\sqrt{h\nu - E} \quad (3.18)$$

dargestellt werden, wobei  $A$  eine Konstante,  $h\nu$  die Photonenenergie und  $E$  die direkte Bandlücke des Halbleiters sind [45]. Anhand dieser Relation lässt sich eine Abschätzung der Bandlücke aus der Messung des Absorptionskoeffizienten im Energiebereich um die Bandlücke  $E$  vornehmen. Hierzu wird das Quadrat des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  gegen die Photonenenergie  $h\nu$  aufgetragen. Dieses Verfahren wird in Abschnitt 4.4.1 zur Abschätzung der Bandlücke der ZnOS und ZnOSe-Schichten angewandt.

### 3.8 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie bedient sich der inelastischen Streuung von sichtbarem Licht an den Phononen eines Festkörpers oder auch an Flüssigkeiten. Als Lichtquelle dient aufgrund der hohen Intensität in der Regel ein Laser, wobei z.B. die 488 nm oder 514,5 nm Linien eines Argonlasers verwendet werden. Das gestreute Licht gelangt über einen Monochromator zu einem Detektor. Aus der Analyse des gestreuten Lichtes lassen sich Informationen über das Phononenspektrum des Kristalls erlangen. Durch Aufnahme oder Abgabe eines Phonons erhöht bzw. erniedrigt sich die Energie des vom Festkörper gestreuten Photons. Die gewonnene oder abgegebene Energie entspricht der Energie eines Phonons. Durch die bei der Legierung von Festkörpern zunehmende Unordnung des Kristalls kommt es zu einer Breitenzunahme der Reflexe des Phononenspektrums [46]. Chang und Mitra berichten von einem Ein- oder Zwei-Moden-Verhalten für  $AB_{1-x}C_x$ -Verbindungen [9]. Das Ein-Moden-Verhalten ist dadurch charakterisiert, dass jede optische Mode mit  $k \sim 0$  kontinuierlich und nahezu linear mit der Zusammensetzung zwischen den Frequenzen für die binären Verbindungen interpoliert. Als Beispiel für dieses Verhalten wird u.a.  $ZnSe_{1-x}Te_x$  genannt. Beim Zwei-Moden-Verhalten dagegen erscheinen beide Phononenmoden nahe ihrer Frequenzen für die binären Verbindungen. Ihre Intensitäten sind dann ungefähr proportional zur Zusammensetzung. Hier wird als Beispiel u.a.  $ZnS_{1-x}Se_x$  genannt.

### 3.9 Morphologie

Die Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie werden neben vielen anderen Anwendungsmöglichkeiten auch zur Strukturuntersuchung von Dünnschichtoberflächen eingesetzt. Hierbei wird ein Elektronenstrahl bzw. eine dünne, an einer Blattfeder angebrachte Spitze rasterförmig über die Schichtoberfläche geführt. Das so entstehende Bild liefert einen Eindruck von der Oberflächenbeschaffenheit. Während die Rasterelektronenmikroskopie wegen der Verwendung eines Elektronenstrahls auf Ultrahochvakuumbedingungen angewiesen ist, kommt die Rasterkraftmikroskopie auch ohne jegliches Va-

kuum aus und kann z.B. bei Raumluft oder auch in Flüssigkeiten betrieben werden.

Beide Messverfahren sind aber nicht nur auf die Darstellung der Oberfläche beschränkt, sondern bieten weitere Möglichkeiten der Oberflächenanalyse. In dieser Arbeit wurden die Methoden aber nur zur Betrachtung der Oberflächenmorphologie benutzt.

Als ausführliche Darstellung zu den beiden Mikroskopiemethoden seien hier die Referenzen [66, 44, 63] für die Rasterelektronenmikroskopie und [50] für die Rasterkraftmikroskopie genannt.

### 3.9.1 Rasterelektronenmikroskopie

Ein Elektronenstrahl, der von einer Quelle mit möglichst kleinem Durchmesser ausgeht, wird durch Magnetlinsen fokussiert und rasterförmig über die Probenoberfläche geführt. Elektronen, welche von der Oberfläche zurückgestreut oder durch andere Prozesse emittiert werden, können zur Informationsgewinnung verwendet werden. Sekundärelektronen und rückgestreute Elektronen werden durch ihre Energie unterschieden. Rückgestreute Elektronen stammen aus elastischen Stößen mit Atomkernen der Probenoberfläche, während Sekundärelektronen durch den inelastischen Stoß der Primärelektronen mit Elektronen aus der Oberfläche austreten können. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von rückgestreuten Elektronen erhöht sich mit der Ordnungszahl des streuenden Atoms.

Werden nichtleitende Materialien untersucht, so kann durch eine Aufladung der Probe wegen der damit verbundenen Ablenkung des Elektronenstrahls die Messung stark erschwert werden. Oft werden isolierende Materialien vor der Messung im Elektronenmikroskop mit einem leitfähigen Material beschichtet (z.B. 10 nm Gold oder Platin).

Die vom Elektronenbeschuss der Probe ausgelöste charakteristische Röntgenstrahlung kann zur Bestimmung der Zusammensetzung der Schicht verwendet werden.

### 3.9.2 Rasterkraftmikroskopie

In der Rasterkraftmikroskopie wird die von der Probenoberfläche auf eine sehr dünne Spitze (Radius im Bereich von wenigen nm) ausgeübte Kraft zur Darstellung der Oberfläche ausgenutzt. Kommen sich Spitze und Oberfläche zu nahe, so stoßen beide sich aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen ab. Die Spitze kann in konstanter Höhe oder bei konstanter Kraft über die Probe geführt werden. Im ersten Fall erhält man die Höheninformation durch die wechselnde Auslenkung der Blattfeder. Im zweiten Fall ergibt sich die Höhe direkt aus der zur Konstanthaltung der Kraft nötigen Abstandsänderung zwischen Spitze und Probe.

Die Positionierung der Messspitze relativ zur Probe erfolgt durch die Verwendung von Piezoelementen. Üblicherweise ist die Blattfeder fest positioniert und die Probe wird unter der Messspitze bewegt. Eine oft benutzte Technik zur Erfassung der Auslenkung der Blattfeder besteht darin, die Ablenkung eines auf die Blattfeder gerichteten Laserstrahls zu messen. Durch die wegen der Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Spitze erfolgenden Auslenkung der Blattfeder kommt es zu einer Änderung des Laserstrahlverlaufes, der mit einem positionsempfindlichen Photodetektor gemessen werden kann. Eine Auflösung von unter einem Nanometer ist in horizontaler, wie auch vertikaler Richtung möglich.

Informationen über chemische Bindungen oder Materialeigenschaften können nicht direkt aus AFM-Bildern gewonnen werden. Es wurden aber Verfahren entwickelt, die es erlauben, unterschiedliche auf die Messspitze wirkende Kräfte zu erfassen. So können etwa Reibungskräfte, sowie elektrostatische und magnetostatische Kräfte auf die Messspitze gemessen werden.

## 3.10 Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)

Die Sekundärionenmassenspektroskopie wird häufig verwendet, um Informationen über das Vorhandensein oder die Verteilung von Dotierstoffen oder Verunreinigungen in Beschichtungen zu erhalten. Es können Tiefenprofile aufgenommen werden, an denen die Elementverteilung über die Tiefe der

Schicht verfolgt werden kann. SIMS besitzt in der Regel eine höhere Sensitivität im Vergleich zu anderen Messmethoden zum Elementnachweis, wie XPS oder RBS, ist aber zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung wenig geeignet.

Die zu untersuchende Oberfläche wird durch den Beschuss mit Ionen zerstäubt. Eine Analyse der Sekundärionenmassen lässt Rückschlüsse auf die an der Oberfläche vorhandenen Elemente zu.

### 3.11 Statistische Versuchsplanung

Die Statistische Versuchsplanung, in der englischen Literatur als „Design of Experiments“ bekannt, ist eine Methode zur Planung und Auswertung von Experimenten mit statistischen Methoden zum Zwecke der Prozessoptimierung. Anwendung findet diese Methode in sehr verschiedenen Gebieten wie z.B. der Chemie, Medizin, Psychologie, Landwirtschaft, Marketing oder Produktion. Sie ist bei richtiger Anwendung dem „Trial-and-Error“-Verfahren überlegen, das in der Regel zeitaufwendig ist und unsystematisch durchgeführt wird. Im Gegensatz dazu bietet die statistische Versuchsplanung die Möglichkeit, den Einfluss der Prozessparameter auf die Ergebnisse in systematischer Weise, nachvollziehbar und mit vorhersehbarem Aufwand zu untersuchen. Vor allem erhält man durch die statistische Auswertung die Möglichkeit, die Wechselwirkung der einzelnen Prozessparameter mit den Zielgrößen besser zu verstehen, um so den gesamten Prozess besser beherrschen zu können.

Zu Beginn der Versuchsplanung müssen die Prozessparameter und die Zielgrößen, die optimiert werden sollen, bestimmt werden. Weiterhin sollten mögliche Störgrößen identifiziert werden, die einen Einfluss auf die Zielgrößen haben können. Der Bereich, in dem die Prozessparameter variiert werden können, muss festgelegt werden. Nach der Aufstellung des Versuchsplanes können die Experimente durchgeführt werden. Die Parameter werden hierbei möglichst breit über den Parameterraum verteilt. Beispielsweise kann man Parameterwerte an den Grenzen und aus der Mitte des Parameterraumes wählen. Weiterhin können Experimente wiederholt durchgeführt werden, um

Erkenntnisse über die Ergebnisstreuung und somit eine Fehlerabschätzung zu erhalten. Die Reihenfolge der Experimente wird zufällig festgelegt, damit eine Auswirkung etwaiger Trends auf die Ergebnisse vermieden werden kann.

Die Auswertung der Ergebnisse gibt darüber Aufschluss, inwiefern die Variation der Parameter sich auf die Zielgrößen auswirkt. Hierbei ist zwischen den sogenannten Haupteffekten und Wechselwirkungseffekten zu unterscheiden. Unter den Haupteffekten versteht man den Einfluss eines einzigen Parameters auf die Zielgröße. Dagegen wird der Einfluss der gleichzeitigen Variation mehrerer Parameter auf die Zielgröße als Wechselwirkungseffekt bezeichnet. Wechselwirkungseffekte treten nur dann auf, wenn zwei oder mehrere Parameter gleichzeitig geändert werden.

Die statistische Versuchsplanung sollte nicht angewandt werden, wenn sich das untersuchte System z.B. zeitlich oder periodisch ändert. Weiterhin ist eine Extrapolation der Ergebnisse auf Werte außerhalb des untersuchten Bereiches problematisch und kann zu unbefriedigenden Ergebnissen führen.

Zum besseren Verständnis der statistischen Versuchsplanung eignen sich bspw. die Darstellungen in [31, 36].

# Kapitel 4

## Ergebnisse

### 4.1 Erste Probenserien mit ZnS- und ZnO-Target

Der obere Teil des Bildes 4.1 zeigt XRD-Spektren aus der ersten ZnOS-Probenserie, welche mit dem ZnO-Target und Schwefelwasserstoffgas ( $H_2S$ ) hergestellt wurde. Ohne Zugabe von  $H_2S$  erhält man eine reine ZnO-Schicht. Durch Zugabe von  $H_2S$ -Gas während des Sputtervorganges lässt sich der Schwefelanteil in der Schicht steuern. Der höchste verwendete  $H_2S$ -Fluss war  $2\text{ sccm}$ . Ausgehend von der reinen ZnO-Schicht 049 wird mit zunehmendem Schwefelgehalt der Schicht eine Zunahme der Reflexintensität und eine Verschiebung der Lage zu höheren Winkeln mit gleichzeitiger Abnahme der Halbwertsbreite beobachtet. Diese Beobachtungen könnten mit einer Verbesserung der Kristallqualität von ZnO:S bei kleinen Schwefelflüssen erklärt werden. Demnach enthält die ohne Schwefelfluss hergestellte ZnO-Schicht viele Sauerstoffleerstellen, die sich negativ auf die Kristallqualität auswirken. Ein Angebot von Schwefel während des Sputterns führt zu einer Besetzung der Leerstellen mit Schwefel, wodurch die Kristallqualität verbessert wird. Erst bei höheren Schwefelkonzentrationen kommt es zu der durch die Legierung bedingten Verschiebung des (0002)-Reflexes zu kleineren Winkeln.

Für höhere Probennummern und damit höheren Schwefelkonzentrationen in der Schicht nimmt dann die Intensität des (0002)-Reflexes stark ab und seine Lage verschiebt zu kleineren Winkeln bis hin zu  $28.5^\circ$  für Probe 058. Wie

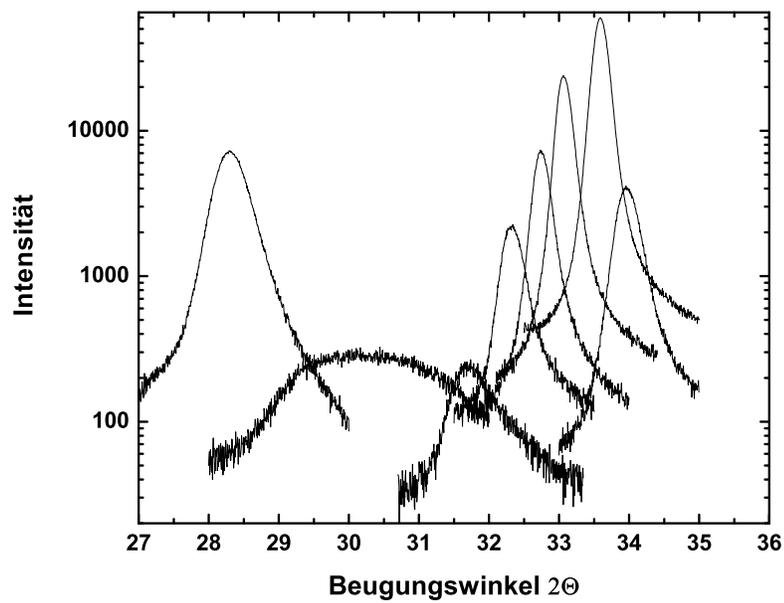
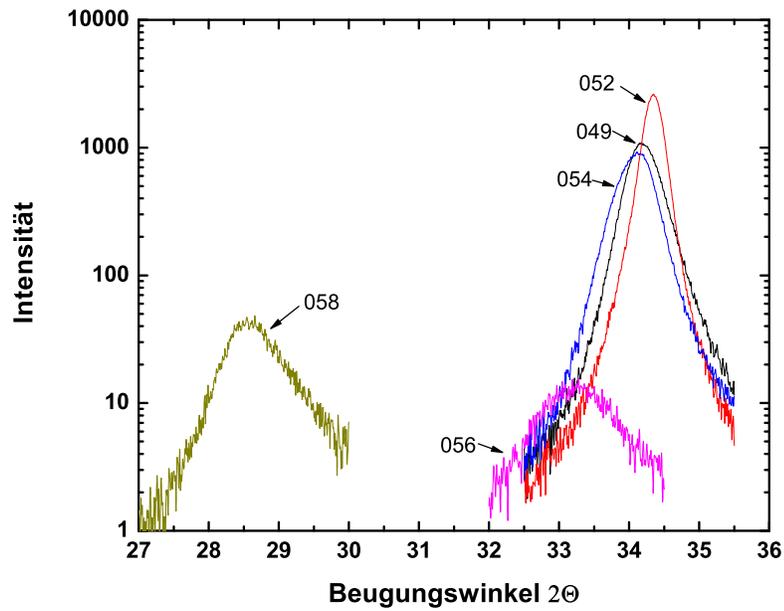


Abbildung 4.1: Oben: XRD-Spektren der ZnOS-Schichten aus der ersten Probenreihe mit ZnO-Target und Schwefelwasserstoff als Reaktivgas  
 Unten: XRD-Spektren der ZnOS-Schichten aus der ersten Probenreihe mit ZnS-Target und Sauerstoff als Reaktivgas

Probe	049	050	052	054	056	058
Bandlücke in eV	3,26	3,27	3,28	3,28	3,05	3,33

Tabelle 4.1: Bandlücken der ZnO-Target-Probenserie

in Abschnitt 4.2 gezeigt wird, bestimmt die Zusammensetzung der Schicht die Lage des (0002)-Reflexes. Während Probe 056 mit  $33,3^\circ$  noch im sauerstoffreichen Bereich nahe der Winkelposition  $34,4^\circ$  für ZnO liegt befindet sich der (0002)-Reflex für Probe 058 mit  $28,5^\circ$  bereits bei der Winkelposition von ZnS.

Der untere Teil von Abbildung 4.1 zeigt einige XRD-Spektren aus der ersten ZnS-Target-Probenserie. Im Vergleich zum unteren Teil der Abbildung erkennt man, dass die Lagen der (0002)-Reflexe einen größeren Winkelbereich und damit größeren Kompositionsbereich abdecken. Im Allgemeinen sind auch die Intensitäten der Reflexe höher, was durch eine größere Dicke der mit ZnS-Target hergestellten Schichten erklärt werden kann. Die Wachstumsraten von ZnS-Schichten im Vergleich zu ZnO-Schichten sind bei gleichen Prozessparametern höher (siehe Abschnitt 4.3.2.1). Im Winkelbereich von etwa  $29^\circ$  bis  $32^\circ$  sind zwei sehr breite Reflexe zu erkennen, die auf das Vorhandensein von Bereichen unterschiedlicher Zusammensetzung in den Schichten hindeuten. Ähnlich deutliche Verbreiterungen von XRD-Reflexen traten in XRD-Aufnahmen für später hergestellte Schichten nicht mehr auf. Es ist davon auszugehen, dass die Reflexverbreiterung mit einer unzureichenden Konditionierung des Targets zusammenhängt (siehe Abschnitt 2.2.3).

Bild 4.2(oben) zeigt einige Transmissionsspektren aus der ersten Probenserie, die mit dem ZnO-Target und Schwefelwasserstoffgas hergestellt wurde. Für die ersten beiden schwefelhaltigen Schichten beobachtet man eine Verschiebung des Spektrums zu niedrigeren Wellenlängen, was mit einer Erhöhung der Bandkantenenergie zu deuten ist. Aus der Abschätzung für die Bandkanten kann man eine leichte Erhöhung von 3,26 eV für die ZnO-Probe bis 3,28 eV für die ZnOS-Proben 052 und 054 erkennen, was mit einer Verbesserung der Kristallstruktur, wie in Bild 4.1 zu sehen, erklärt werden kann. Daraufhin erfolgt ein Sprung auf den Wert 3,05 eV für Probe 056 und wieder ein Anstieg auf 3,33 eV für Probe 058.

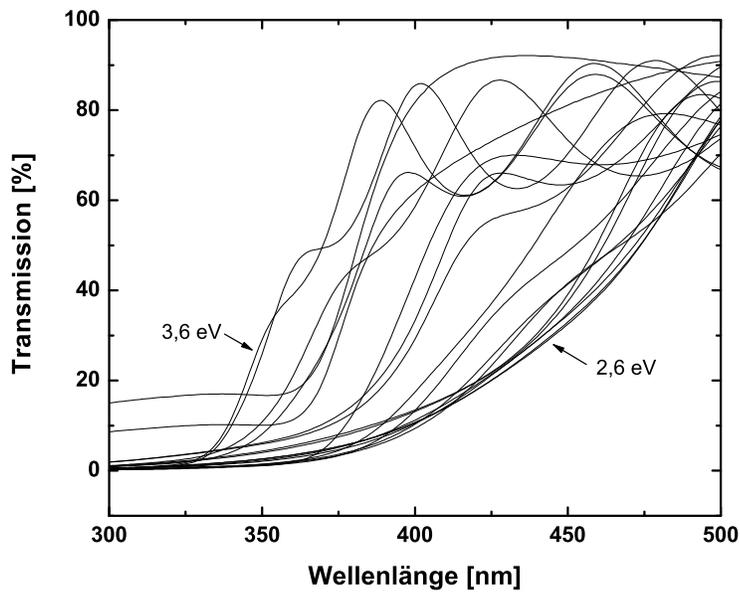
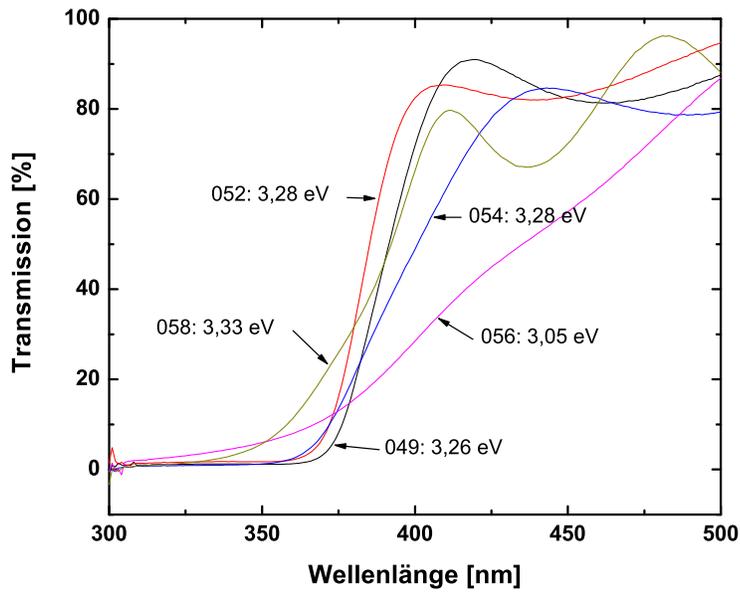


Abbildung 4.2: Oben: Transmissionsspektren der ZnOS-Schichten aus der ersten Probenreihe mit ZnO-Target und Schwefelwasserstoff als Reaktivgas; Probennummern und abgeschätzten Bandlückenenergien sind aufgeführt  
 Unten: Transmissionsspektren der ZnOS-Schichten aus der ersten Probenreihe mit ZnS-Target und Sauerstoff als Reaktivgas; die beiden Spektren mit der höchsten und niedrigsten Bandlückenenergie sind markiert

Der untere Teil von Abbildung 4.2 zeigt Transmissionsspektren aus der ersten Probenserie mit ZnS-Target. Im Gegensatz zu den im unteren Teil der Abbildung dargestellten Spektren sind die Kurven über einen größeren Energiebereich verteilt. Die Abschätzung der Bandlücken ergibt Werte von 2,6 eV bis zu 3,6 eV. Aus den Messwerten ist das Bowingverhalten zumindest für sauerstoffreiche Schichten klar zu erkennen. Aus der ersten ZnO-Target-Probenserie dagegen kaum.

Aufgrund der überzeugenderen Ergebnisse der ersten Probenserie mit ZnS-Target wurde weiterhin auf die Verwendung des ZnO-Targets zur Herstellung von ZnOS-Schichten verzichtet. Alle darauf folgenden Schichten wurden mit dem ZnS-Target hergestellt. Ein Vorteil liegt im Verzicht der Verwendung von Schwefelwasserstoffgas, das hochgiftig und nur in geringer Reinheit (98% laut Hersteller) erhältlich ist. Weiterhin von Vorteil ist die höhere Wachstumsrate der mit ZnS-Target hergestellten ZnOS-Schichten.

## 4.2 Schichtzusammensetzung

Für die Bestimmung der Zusammensetzung wurden Proben auf Saphirsubstraten verwendet. Die bei der Herstellung der Schichten verwendeten Parameter lauten: 300 W Sputterleistung, 4,2 sccm Argonfluss, 340°C Substrattemperatur. Der Sauerstofffluss wurde zur Änderung der Komposition von 0 bis 5 sccm variiert.

### 4.2.1 XPS

Abbildung 4.3 zeigt drei XPS-Spektren. Die in den Proben vorhandenen Elemente können über die energetische Lage der Peaks bestimmt werden. Die Zusammensetzung kann man dann durch die Fläche unter dem Peak bestimmen. Hierbei sind Gewichtungsfaktoren für die Elemente zu beachten. In allen drei Schichten sind Energieniveaus zu erkennen, die Zink und Sauerstoff zugeordnet werden können. Zusätzlich erscheinen in den Spektren der ZnOS- und ZnOS<sub>2</sub>-Schicht Energieniveaus, die zu Schwefel bzw. Selen gehören. Üblicherweise lässt sich an der Oberfläche der Schichten Kohlenstoff

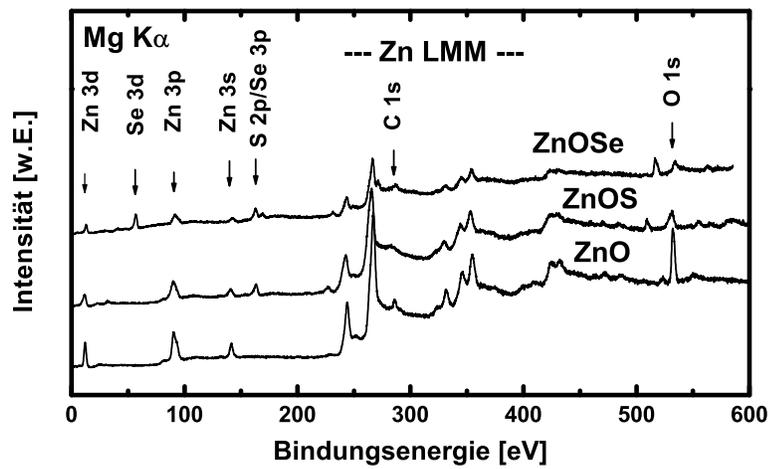


Abbildung 4.3: XPS-Spektren von je einer ZnO-, ZnOS- und ZnOSe-Schicht

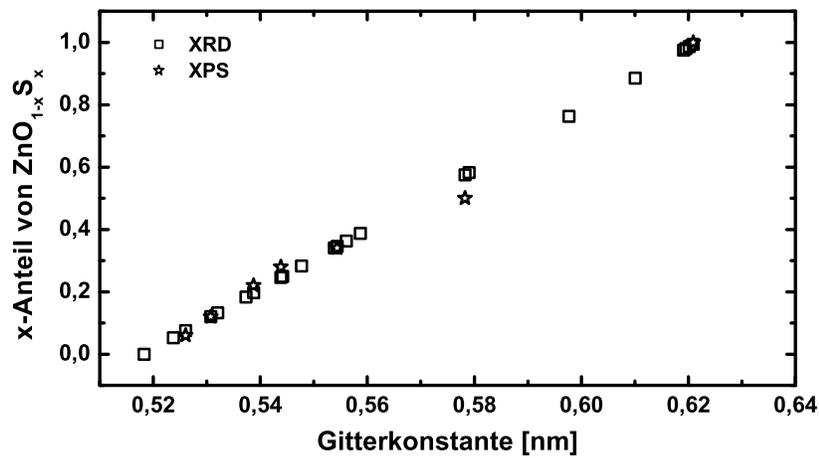


Abbildung 4.4: Gemäß Vegards Gesetz verhalten sich der Legierungsanteil und die Gitterkonstante linear zueinander. Die mit XPS bestimmten Werte für die Zusammensetzung bestätigen dieses Verhalten für die ZnOS-Legierung.

nachweisen, was mit dem Vorhandensein einer Adsorbatschicht an der Oberfläche erklärt werden kann. Nach längerem Abtragen der Schichtoberfläche durch Argonbeschuss in der XPS-Messapparatur kann kein Kohlenstoff mehr nachgewiesen werden.

Abbildung 4.4 zeigt den Zusammenhang zwischen XPS- und XRD-Ergebnissen. Die XPS-Messwerte für den Schwefelanteil wurden gegen die aus den XRD-Messungen erhaltenen Gitterkonstanten aufgetragen. Zusätzlich werden die XRD-Messdaten unter der Annahme dargestellt, dass die Komposition linear mit der Gitterkonstanten interpoliert. Die XPS-Ergebnisse liegen dicht an der durch die XRD-Ergebnisse gebildeten Gerade. Es kann somit aus den Messergebnissen geschlossen werden, dass zwischen der Schichtkomposition und der c-Gitterkonstante ein linearer Zusammenhang besteht. Die Schichtkomposition kann also aus den XRD-Messdaten, wie in Abschnitt 4.3.1.1 gezeigt wird, abgeschätzt werden.

## 4.2.2 RBS

Zur Überprüfung der durch XPS bestimmten Zusammensetzung von ZnOS-Schichten wurden zusätzlich an einigen Proben RBS-Messungen vorgenommen. Die Ergebnisse waren unter Beachtung der Messgenauigkeit konsistent mit den Ergebnissen der XPS-Untersuchungen. Abbildung 4.5 zeigt RBS-Spektren zweier ZnOS-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung. In einem der Spektren sind die Signale von Zink und Schwefel getrennt, während sie im anderen Spektrum aneinanderstoßen. Das Sauerstoffsignal ist dem Aluminiumsignal des Saphirsubstrates überlagert. Die sich unterscheidenden Breiten der Zinksignale deuten daraufhin, dass die Schichten unterschiedlich dick sind.

Die Messungen wurden mit  $He^+$ -Ionen bei senkrechtem Einfall und einer Ionenenergie von  $1200\text{ keV}$  durchgeführt. Zur Auswertung der Ergebnisse diente ein am Institut entwickeltes Programm. Die mit XRR gemessene Dichte ging dabei in die Berechnungen ein.

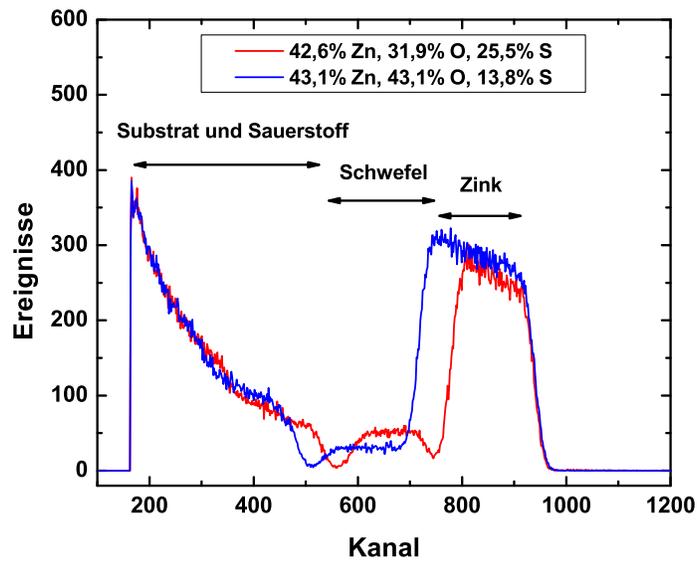


Abbildung 4.5: RBS-Spektren der Proben 076 und 079: Die Bereiche, in denen die Signale für Zink, Schwefel und Sauerstoff liegen sind durch Pfeile markiert. Das Sauerstoffsignal fällt mit dem Signal des Saphirsubstrates ( $Al_2O_3$ ) zusammen.

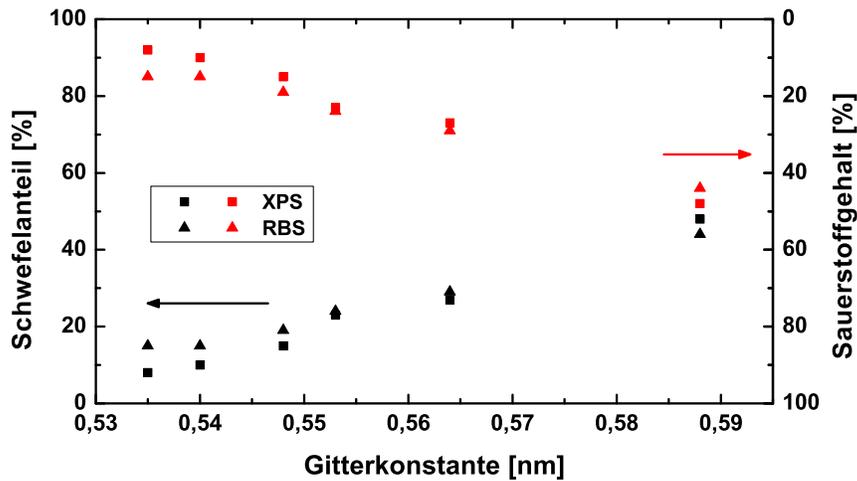


Abbildung 4.6: Die in Tabelle 4.2 aufgeführten XPS- (■, ■) und RBS-Messwerte (▲, ▲) für den Schwefel- und Sauerstoffgehalt sind gegen die Gitterkonstante aufgetragen. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die Messwerte für beide Verfahren überein.

### 4.2.3 Vergleich der XPS- und RBS-Messwerte

Die Ergebnisse aus den XPS- und RBS-Messungen wurden verglichen und eine Übereinstimmung unter Beachtung des Messfehlers gefunden. Tabelle 4.2 zeigt einen Vergleich der mit beiden Messmethoden bestimmten Werte für den Sauerstoff- und Schwefelanteil in der Schicht, die auch in Abbildung 4.6 gegen die mit XRD bestimmte Gitterkonstante der jeweiligen Schichten aufgetragen sind.

## 4.3 Kristallstruktur und Oberflächenmorphologie

ZnO-Dünnschichten liegen in der hexagonale Kristallstruktur vor. Modifikationen, wie ZnO in kubischer Kristallstruktur [2], konnten bisher nur bei Verwendung spezieller Herstellungsbedingungen beobachtet werden. ZnS da-

Probe	Sauerstoff XPS	Sauerstoff RBS	Schwefel XPS	Schwefel RBS
076	52	56	48	44
077	73	71	27	29
079	77	76	23	24
081	85	81	15	19
083	90	85	10	15
085	92	85	8	15

Tabelle 4.2: XPS- und RBS-Messwerte (in Prozent) für Sauerstoff- und Schwefelanteil einiger ZnOS-Proben

gegen kann sowohl in der hexagonalen, als auch in einer kubischen Kristallstruktur vorliegen. Das Auftreten der unterschiedlichen Kristallstrukturen hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die Wahl des Substrates, die Herstellungsmethode und die bei der Herstellung eingestellten Parameter können einen Einfluss auf die entstehende Struktur haben. Oft werden Substrate verwendet, die die gewünschte Kristallstruktur vorgeben und wegen geringerer Unterschiede bei den Gitterparametern eine möglichst geringe Gitterfehlanpassung garantieren, um Verspannungen der Schicht und die Bildung von Versetzungen gering zu halten. Als Substratmaterialien für die Zinkoxidherstellung eignen sich Saphir oder Galliumnitrid wegen ihrer hexagonalen Struktur. Galliumnitrid zeigt eine geringere Gitterfehlanpassung als Saphir gegenüber dem Zinkoxid. Vor allem bei epitaktischen Herstellungsverfahren wird auf die Wahl geeigneter Substrate geachtet. Die im Sputterverfahren hergestellten Schichten sind aber üblicherweise polykristallin und somit spielt das verwendete Substrat eine geringere Rolle, es lassen sich aber bei optimierten Herstellungsbedingungen durchaus auch Dünnschichten mit epitaktischer Qualität herstellen [20].

Für die Abscheidung von ZnOS-Schichten zeigte sich, dass die Wahl des Substrates einen gewissen Einfluss auf die erreichbare Wachstumsrate der Schicht hatte. Eine geringere Ordnung des Substrates führte zu einer Zunahme der Wachstumsrate. Auf Floatglas konnten die höchsten und auf Saphir die niedrigsten Wachstumsraten beobachtet werden.

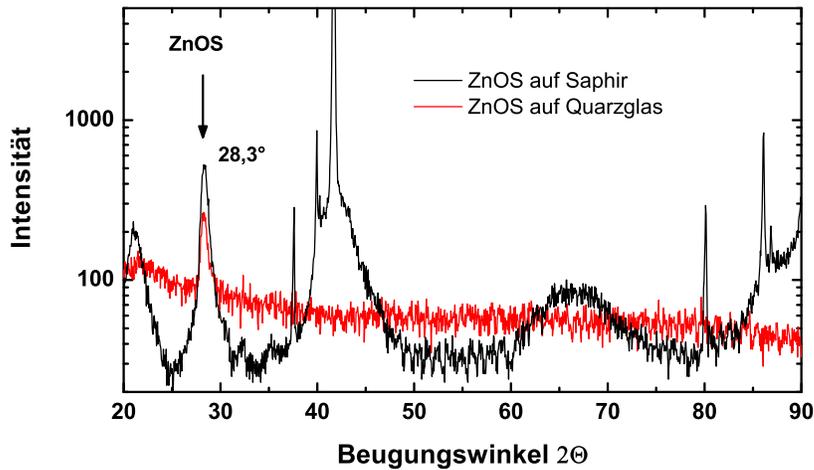


Abbildung 4.7: XRD-Spektrum zweier schwefelreicher ZnOS-Schichten auf Saphir und Quarzglas: Die Lage des (0002)-Reflexes ist eingezeichnet. Alle sonstigen Reflexe im Spektrum der Probe auf Saphir sind dem Substrat zuzuordnen.

### 4.3.1 Röntgenbeugung

XRD-Messungen sind ein wichtiges Werkzeug bei der Analyse von ZnOS- und ZnOSe-Schichten. ZnOS- und ZnOSe-Schichten zeigen auf allen verwendeten Substraten (Glas, Saphir) c-Achsen orientiertes Wachstum. Der oftmals einzige nachweisbare Röntgenreflex lässt sich der (0002)-Ebene zuordnen. Für ZnO, ZnS und ZnSe liegt dieser bei etwa  $34,4^\circ$ ,  $28,5^\circ$  und  $27,4^\circ$  (Referenz fehlt). Die Lage des (0002)-Reflexes zwischen den beiden Winkeln der binären Materialien ist direkt mit der Komposition der ternären Schicht verbunden (siehe Abschnitt 4.2). Aus der Lage dieses Reflexes lässt sich also die Komposition der Schicht abschätzen ohne jedesmal auf die aufwändigere Bestimmung der Zusammensetzung durch andere Methoden wie XPS und RBS zurückgreifen zu müssen. In Abschnitt 4.6 wird bei der Darstellung der Bowingkurve auf die aus den XRD-Messungen bestimmten Kompositionsdaten zurückgegriffen.

Die beiden in Abbildung 4.7 dargestellten XRD-Übersichtsspektren stam-

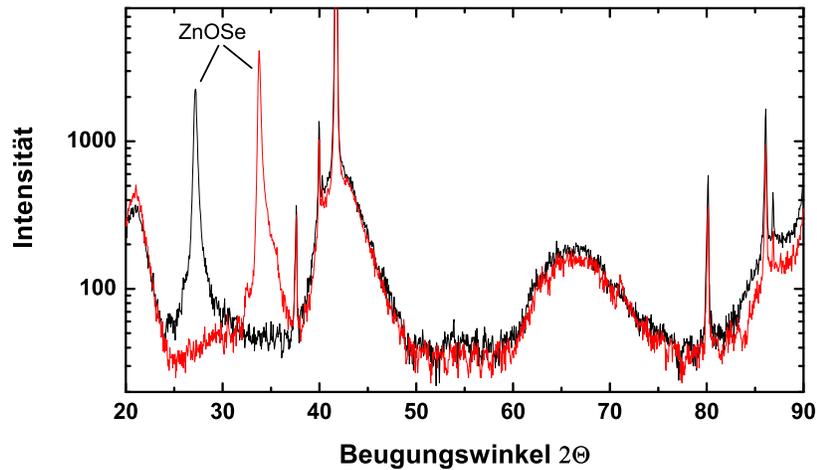


Abbildung 4.8: ZnOSe-Übersichtsspektren zweier ZnOSe-Schichten auf Saphirsubstrat: Die zu den ZnOSe-Schichten gehörenden Reflexe sind eingezeichnet. Alle anderen Signale sind dem Substrat zuzuordnen.

men von Schichten, die während desselben Prozesses hergestellt wurden. Als Substrate fanden Saphir und Quarz Verwendung. Neben dem (0002)-Reflex lassen sich für die Quarzprobe keine weiteren Reflexe identifizieren. Für die Schicht auf Saphir dagegen sind noch weitere Reflexe zu erkennen, die allerdings alle dem Saphirsubstrat zugeordnet werden können. Es lässt sich somit sagen, dass ZnOS als einzige kristalline Phase in den beiden Schichten vorhanden ist. Auch in XRD-Übersichtsspektren anderer ZnOS-Schichten ließen sich keine sekundären Phasen nachweisen. Dies gilt, wie Abbildung 4.8 zeigt, ebenso für ZnOSe-Schichten. Die dort abgebildeten XRD-Übersichtsspektren weisen außer den den ZnOSe-Schichten und dem Saphirsubstrat zuzuordnenden Reflexen keine weiteren Signale auf.

Abbildung 4.9 zeigt die (0002)-Reflexe aller Proben der ersten mit ZnS-Target hergestellten Probenserie. Zwischen den Winkelendpositionen von etwa  $28,2^\circ$  für ZnS und  $34^\circ$  für ZnO erkennt man eine starke Abnahme der Reflexintensität und damit eine Verschlechterung der Kristallinität. Weiterhin sind die Reflexe für einige Schichten stark verbreitert, was auf das Vorhan-

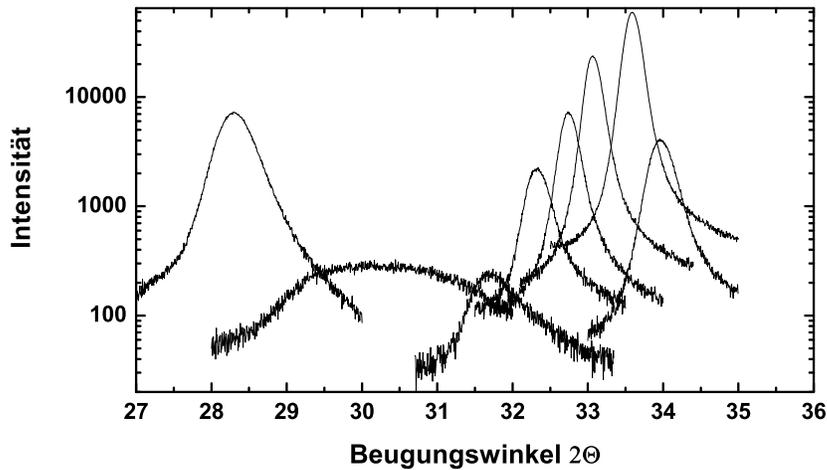


Abbildung 4.9: Diffraktionsspektren einiger über den gesamten Zusammensetzungsbereich verteilter ZnOS-Schichten

densein von Kristalliten unterschiedlicher Zusammensetzung in den Schichten hindeutet. Die Unterschiede in den  $c$ -Gitterparametern der Kristallite führen zur Entstehung von XRD-Reflexen, die über einen größeren Winkelbereich verteilt sind. Das Resultat sind die beobachteten breiten XRD-Reflexe geringer Intensität. Durch die Wahl einer ausreichend langen Vorsputterphase (siehe Abschnitt 2.2.3) lässt sich das Auftreten der breiten Reflexe vermeiden. Eine Ausdehnung der Vorsputterzeit in diesem Zusammensetzungsbereich für spätere Schichten führte dazu, dass solche Reflexverbreiterungen nicht mehr beobachtet wurden.

Abbildung 4.10 zeigt Röntgenreflexe einiger ZnOSe-Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Man erkennt klar eine Aufteilung in zwei Gruppen. Im Winkelbereich um  $27^\circ$  befinden sich die Reflexe der selenreichen Schichten, mit einem Sauerstoffgehalt von wenigen Prozentpunkten. Bei der Herstellung wurden Sauerstoffflüsse von 0 bis  $0,5 \text{ sccm}$  verwendet. Die im Winkelbereich um  $34^\circ$  liegenden Schichten dagegen haben einen hohen Sauerstoffgehalt, bedingt durch Sauerstoffflüsse von  $1,5$  bis  $1,8 \text{ sccm}$ . Für den gesamten Zwischenbereich konnten keine ZnOSe-Schichten mit dortiger

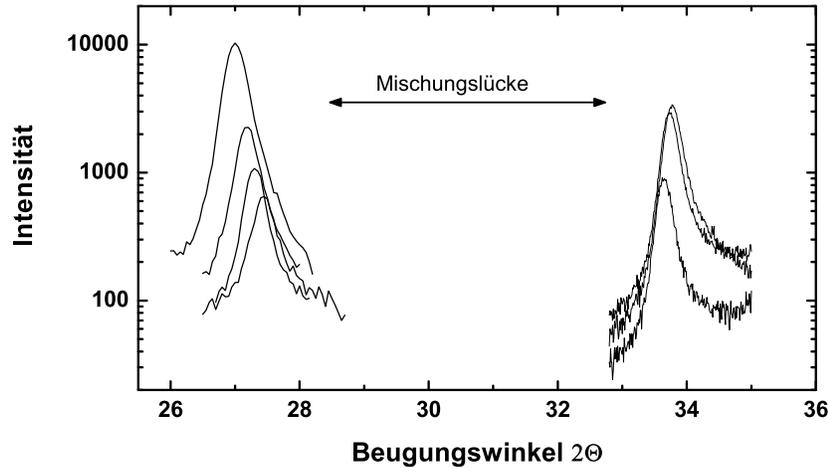


Abbildung 4.10: (0002)-Reflexe von ZnOSe-Schichten auf Saphir

Winkellage hergestellt werden. Die Zusammensetzungen zweier Schichten aus dem Zwischenbereich wurden mit XPS bestimmt:  $ZnO_{0,45}Se_{0,55}$  bei 0,6 *sccm*  $O_2$ -Fluss und  $ZnO_{0,6}Se_{0,4}$  bei 0,9 *sccm*  $O_2$ -Fluss. Diese Schichten zeigten, genauso wie alle von 0,6 bis 1,4 *sccm* Sauerstofffluss hergestellten Schichten, keine XRD-Reflexe.

Zinksulfid kann sowohl in der hexagonalen, wie auch in einer kubischen Struktur existieren. Sowohl der (0002)-Reflex der hexagonalen Struktur, wie auch der (200)-Reflex der kubischen Struktur liegen bei etwa  $28,5^\circ$ . Alleine durch  $\Theta - 2\Theta$ -Messungen lässt sich deshalb die Kristallstruktur der vorliegenden schwefelreichen Schichten nicht bestimmen. Mit Hilfe von  $\phi$ -scans an einem 4-Kreis-Diffraktometer (Siemens-Stoe AED2 mit  $Mo\ K\alpha$  ( $\lambda = 0,071069\text{ nm}$ )) konnte aber gezeigt werden, dass die Schichten in hexagonaler Struktur vorliegen. Bild 4.11 zeigt die sechszählige Symmetrie einer ZnS-Schicht. Die Schicht wurde dazu bei streifendem Einfall der Röntgenstrahlung und festgehaltenem  $2\Theta$ -Winkel um die Probenoberfläche ( $\phi$ ) gedreht. Senkrecht zur Probenoberfläche stehende Kristallebenen sorgen dann für eine Reflexion der eingestrahlten Röntgenstrahlung. Bei der Messung der  $\{100\}$ -

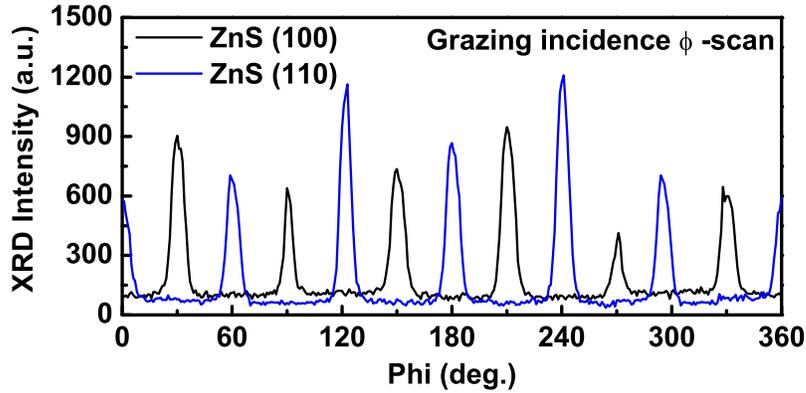


Abbildung 4.11: 4-Kreis-XRD-Aufnahme einer ZnS-Schicht; die sechszählige Symmetrie der Wurzitstruktur ist klar zu erkennen. [39]

bzw. der  $\{110\}$ -Ebenenschar wurde der  $2\Theta$ -Winkel auf  $12,33^\circ$  bzw.  $21,44^\circ$  eingestellt. Die beiden Spektren in Abbildung 4.11 sind, wie für hexagonale Symmetrie zu erwarten, um  $30^\circ$  gegeneinander verschoben.

#### 4.3.1.1 Bestimmung der Komposition aus Röntgenbeugungsdaten

Die Komposition einer ZnOS-Schicht lässt sich leicht aus der Lage ihres (0002)-Röntgenreflexes bestimmen, so dass man nicht auf aufwändigere Messmethoden wie XPS, RBS oder EDX angewiesen ist. Durch die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes (siehe Abschnitt 4.2.1 und Abbildung 4.4) benötigt man hierzu nur die Lagen der (0002)-Reflexe für  $ZnO$  und  $ZnS$ . Mit diesen Daten lässt sich eine einfache lineare Gleichung zur Berechnung der Komposition aus dem Gitterparameter aufstellen. Zuerst berechnet man mit Hilfe der Bragg-Bedingung (Gleichung (3.11)) aus der Winkellage des (0002)-Reflexes den Abstand der Gitterebenen in Richtung der c-Achse:

$$d_{002} = \frac{0,1541nm}{\sin\left(\frac{\theta_{002}}{2}\right)}. \quad (4.1)$$

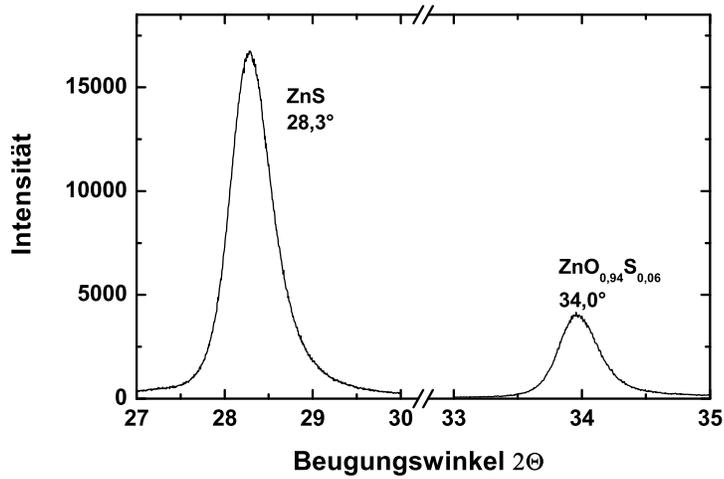


Abbildung 4.12: Lage von ZnOS (6% Schwefelanteil) und ZnS Reflexen

Abbildung 4.12 zeigt die Lagen von ZnS- und ZnOS-Reflexen. Aus den dort abgelesenen Winkelpositionen der Reflexe erhält man mit (4.1) die zugehörigen Gitterabstände  $d_{ZnO}$  für ZnO und  $d_{ZnS}$  für ZnS. Die Zusammensetzung  $x$  ergibt sich aus der Gleichung

$$x = (d - d_{ZnO}) / (d_{ZnS} - d_{ZnO}),$$

woraus man mit  $d_{ZnO} = 0,521nm$  und  $d_{ZnS} = 0,626nm$  erhält:

$$x = (d - 0,521nm) / 0,105. \quad (4.2)$$

Mit dem Einsetzen des aus Gleichung (4.1) bestimmten c-Achsen-Gitterabstandes  $d$  einer ZnOS-Schicht lässt sich ihre Komposition  $x$  ( $ZnO_{1-x}S_x$ ) berechnen.

#### 4.3.1.2 Komposition in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses

Bei der Herstellung von ZnOS-Schichten ist es wichtig, den für die gewünschte Schichtkomposition zu verwendenden Sauerstofffluss gut abschätzen zu können.

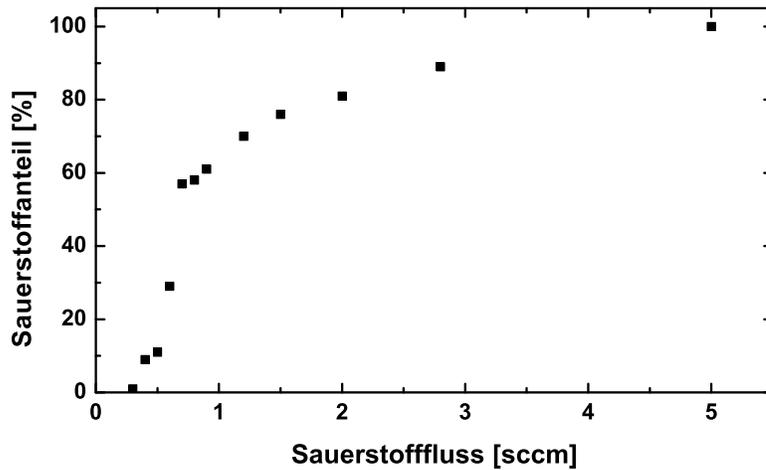


Abbildung 4.13: Abhängigkeit des Sauerstoffanteils der ZnOS-Schichten von dem Sauerstofffluss während der Schichtherstellung bei 300 W Sputterleistung und 5 sccm Argonfluss

nen. Hierzu kann, wie in Abbildung 4.13 der gemessene Sauerstoffanteil der Schichten gegen den bei ihrer Herstellung verwendeten Sauerstofffluss aufgetragen werden. Der Verlauf der resultierenden Kurve lässt sich grob in zwei Bereiche aufteilen. Im Bereich niedriger Sauerstoffflüsse bis zu etwa 0,8 sccm steigt der Sauerstoffanteil der Schichten stark bis zu einem Wert von etwa 55% an. Höhere Flüsse bis hin zu 5 sccm dagegen sind nötig, um ZnOS-Schichten mit nur noch geringem Schwefelgehalt im niedrigen Prozentbereich zu erhalten. Als Konsequenz ergibt sich, dass die Einstellung der Komposition im Bereich von hauptsächlich Schwefel enthaltenden Schichten gegenüber sauerstoffreichen Schichten sich schwieriger gestaltet.

#### 4.3.1.3 Abschätzung der Korngröße

Die Korngröße von Dünnschichten lässt sich mit den aus XRD-Spektren gewonnenen Halbwertsbreiten durch die Scherrer-Formel (3.12) abschätzen. In Abbildung 4.14 sind für ZnOS und ZnOSe jeweils die unkorrigierten sowie

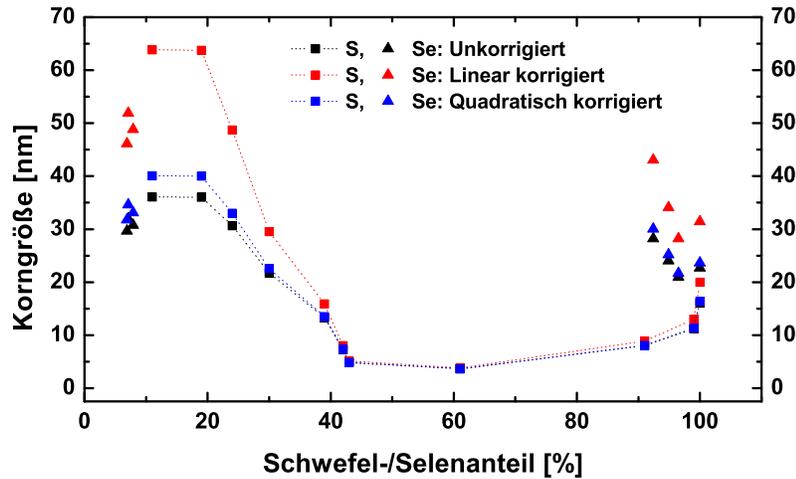


Abbildung 4.14: Aus der Scherrer-Formel abgeschätzte Korngrößen für ZnOS- (■, ■, ■) und ZnOSe-Schichten (▲, ▲, ▲)

die linear und quadratisch korrigierten Werte für die Korngröße (siehe Gleichung 3.12) angegeben. Die durchschnittliche Korngröße liegt zwischen diesen beiden Werten.

Wie in Bild 4.14 zu erkennen ist, zeigen ZnOS-Schichten mit hohem Sauerstoffanteil die höchsten Werte für die Korngröße mit maximalen Werten von 40 bis 65 nm. Mit zunehmendem Schwefelanteil nimmt aber die Korngröße rapide ab und erreicht bei etwa 41% den minimalen Wert von etwa 5 nm. Bei weiter steigendem Schwefelgehalt erhöht sich die Korngröße nur gering bis sie bei reinen ZnS-Schichten etwa 15 bis 20 nm erreicht. Weiterhin zeigt die Abbildung die für die kristallinen ZnOSe-Schichten abgeschätzten Korngrößen. Die für sauerstoffreiche Schichten bestimmten Werte sind generell größer, als die für selenreiche Schichten. Selenreiche Schichten erreichen Korngrößen im Bereich von 20 bis 45 nm, während die Werte für sauerstoffreiche Schichten bei 32 bis 52 nm liegen. Die ZnSe-Schichten besitzen damit eine höhere Korngröße als die ZnS-Schichten. Die höchsten Korngrößen werden für ZnO-Schichten erreicht. Ein eventueller Einfluss der Schichtdicke auf die Korngröße kann vernachlässigt werden, da alle Schichten vergleichbare

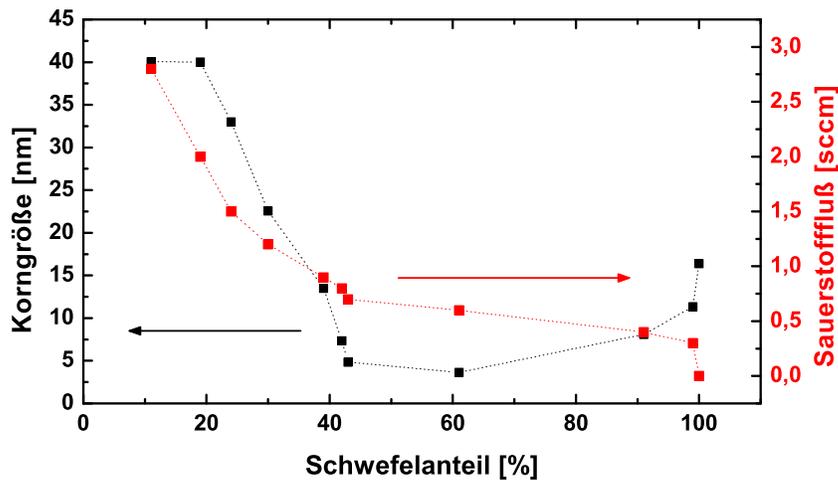


Abbildung 4.15: Korrelation zwischen Korngröße (schwarze Symbole) und Sauerstofffluß (rote Symbole) in Abhängigkeit des Schwefelanteils der Schicht

Dicken aufweisen.

Vergleicht man die in Abbildung 4.15 dargestellten Abhängigkeiten der Korngröße und des Sauerstoffflusses während der Schichtherstellung vom Schwefelanteil der Schicht, so erkennt man eine gewisse Ähnlichkeit im Kurvenverlauf. Beide Kurven lassen sich in zwei Bereiche mit einem eher flachen und einem eher steilen Verlauf einteilen. Der Übergang vom flachen in den steilen Kurvenverlauf liegt in beiden Fällen beim gleichen Wert für den Schwefelanteil von 43%.

### 4.3.2 Reflektometrie

Durch Reflektometriemessungen konnten die Dichte und die Schichtdicke der ZnOS- und ZnOSe-Proben bestimmt werden. Zur Schichtdickenbestimmung wurden dünnere Schichten als üblicherweise hergestellt und über die so bestimmbare Wachstumsrate konnten die Schichtdicken dickerer Schichten abgeschätzt werden. Üblicherweise lagen die Schichtdicken im Bereich

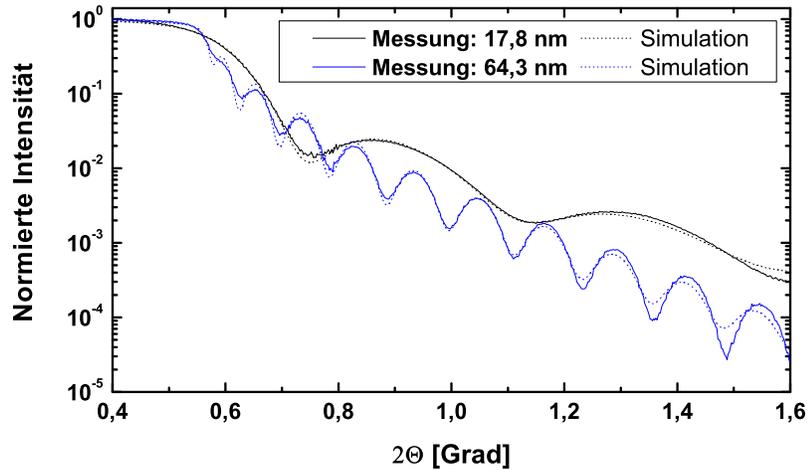


Abbildung 4.16: Zwei XRR-Spektren verschieden dicker ZnS-Schichten und die für sie durchgeführten Simulationen zur Bestimmung der Schichtdicke.

Targetmaterial	ZnO	ZnS	ZnSe
Wachstumsrate [nm/min]	10	34	22

Tabelle 4.3: Wachstumsraten der binären Verbindungen ZnO, ZnS und ZnSe bei 300 W Sputterleistung und 5 sccm Argonfluss auf Floatglas bei Verwendung keramischer Targets

von 300 nm.

Abbildung 4.16 zeigt als Beispiel zwei XRR-Spektren dünner ZnS-Schichten. Die aus der Simulation berechneten Spektren sind zum Vergleich dargestellt. Die Sputterzeiten betragen  $0,5 \text{ min}$  bzw.  $2 \text{ min}$  für die Schichten mit der Dicke  $17,8 \text{ nm}$  bzw.  $64,3 \text{ nm}$ . Dadurch lässt sich die Wachstumsrate für ZnS-Schichten auf einen Wert von mehr als  $30 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$  abschätzen. Für die Dichten wurde jeweils ein Wert von  $4,06 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  ermittelt.

#### 4.3.2.1 Wachstumsraten bei verschiedenen Kompositionen

Tabelle 4.3 vergleicht die Sputterraten bei Verwendung der keramischen Targets aus ZnO, ZnS und ZnSe. Die höchste Schichtwachstumsrate lässt sich

demnach mit  $34 \text{ nm}/\text{min}$  bei Benutzung des ZnS-Targets erreichen. Mit ZnSe bzw. ZnO werden geringere Wachstumsraten von  $22 \text{ nm}/\text{min}$  bzw.  $10 \text{ nm}/\text{min}$  erreicht. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde darauf geachtet, dass die Herstellungsparameter identisch waren und Floatglassubstrate verwendet wurden. Für die Herstellung von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  bietet die Verwendung eines ZnS-Targets eine höhere Schichtwachstumsrate gegenüber der mit einem ZnO-Target möglichen.

Die Wachstumsraten von ZnOS-Schichten sind nicht bei allen Kompositionen identisch. Allgemein stellt man fest, dass mit zunehmendem Sauerstofffluss während der Schichtherstellung die Wachstumsrate abnimmt. Für ZnS erzielt man also die höchste Wachstumsrate, die für Schichten mit zunehmendem Sauerstoffanteil monoton abnimmt. Um einen genaueren Einblick in die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Zusammensetzung zu erhalten und die Schichtdicken im gesamten Kompositionsbereich abschätzen zu können, wurden die Wachstumsraten bei fünf unterschiedlichen Sauerstoffflüssen bestimmt. Hierzu wurden für jede Komposition drei Schichten unterschiedlicher Dicke hergestellt. Die Depositionsdauern betragen jeweils eine halbe, eine und zwei Minuten. Abschließend wurden noch dickere Schichten hergestellt und deren Dicke mit Querschnittsaufnahmen im Rasterelektronenmikroskop bestimmt, um festzustellen, ob sich die mit den XRR-Messungen bestimmten Schichtdicken extrapolieren lassen. In Abbildung 4.17 sind die Ergebnisse für die Wachstumsraten zusammengefasst. Unabhängig vom Substrat zeigt sich immer das gleiche Verhalten. Die höchsten Wachstumsraten wurden beim Abscheiden von reinem ZnS erzielt. Mit zunehmendem Sauerstoffanteil in der Schicht nimmt die Wachstumsrate ab. Bei Floatglas beobachtet man eine fast lineare Abhängigkeit der Wachstumsrate vom Schwefelgehalt der Schicht. Im Vergleich hierzu sinken die Wachstumsraten für Schichten auf Quarzglas und Saphir bei hohem Schwefelgehalt erst langsamer, verhalten sich aber bei zunehmendem Sauerstoffgehalt ähnlich, wie die Wachstumsrate auf Floatglas.

Bei der Auswertung der XRR-Spektren für ZnOS-Schichten auf Saphir musste ein Zweischichtmodell verwendet werden, da sonst keine Übereinstimmung der Messkurve mit der berechneten Kurve erzielt werden konnte.

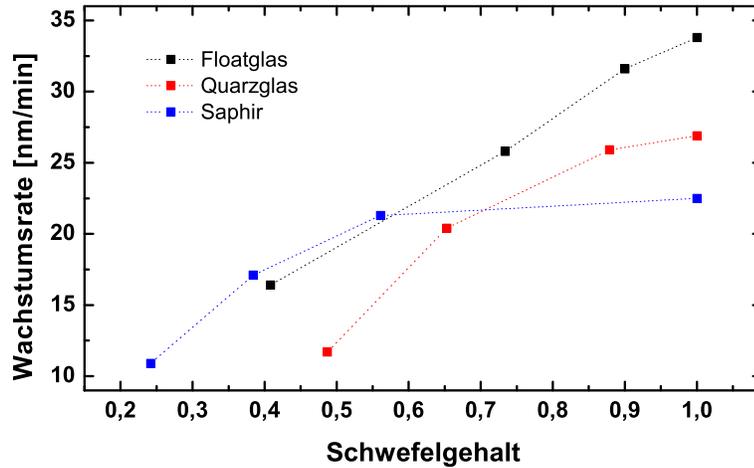


Abbildung 4.17: Wachstumsraten für ZnOS-Schichten auf Floatglas, Quarzglas und Saphir während des gleichen Sputtervorganges

te. Demnach befindet sich auf dem Substrat eine sehr dünne Schicht mit weniger als 1 nm Dicke mit einer gegenüber der darüberliegenden Schicht geringeren Dichte. Bei den ZnOS-Schichten auf Float- oder Quarzglas war die Beschreibung des Kurvenverlaufes mit einer Schicht möglich. Da dieses Problem durchgehend für alle Schichten auf Saphir auftrat, könnte dies ein Hinweis auf die Bildung einer porösen Nukleationsschicht sein. Eine Ablösung der ZnOS-Schichten von den Saphirsubstraten konnte aber nicht beobachtet werden.

#### 4.3.2.2 Abhängigkeit der Dichte von der Komposition

Die Dichten von Zinkselenid, Zinksulfid und Zinkoxid liegen bei Werten von  $5,65 \frac{g}{cm^3}$ ,  $3,98 \frac{g}{cm^3}$  bzw.  $5,6 \frac{g}{cm^3}$ , wobei zu beachten ist, dass gesputterte Schichten gegenüber Einkristallen oft eine höhere Dichte aufweisen. Die ternären ZnOSe- oder ZnOS-Schichten besitzen Dichten, die zwischen den Werten der binären Verbindungen liegen. Mit zunehmendem Sauerstoffanteil nimmt die Dichte von ZnOS-Schichten monoton zu. Abbildung 4.18 zeigt

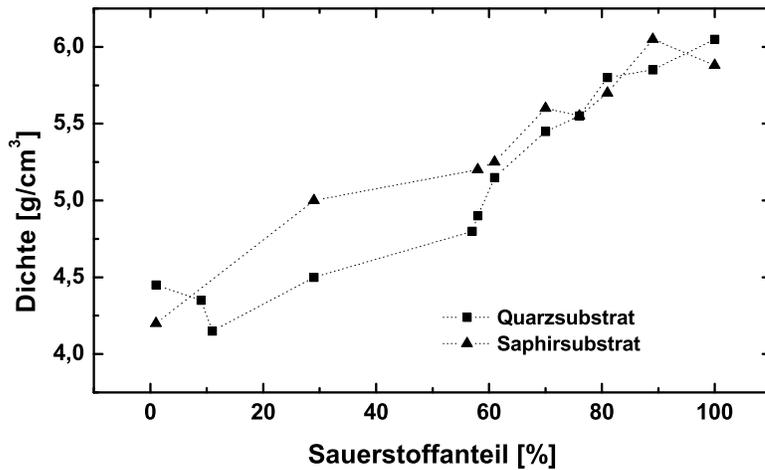


Abbildung 4.18: Dichte in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils der ZnOS-Schicht

die Abhängigkeit der Dichte vom Sauerstofffluss während der Herstellung. Bei einem Sauerstofffluss von  $0,3 \text{ sccm}$  liegen Schichten mit geringem Sauerstoffanteil vor, die mit  $4,2$  bis  $4,4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  auch eine Dichte nahe bei  $3,98 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , der Dichte von ZnS, aufweisen. Mit zunehmendem Sauerstofffluss und damit größer werdendem Sauerstoffanteil in der Schicht steigt die Dichte. Die höchsten Dichtewerte bei  $6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  werden für ZnOS-Schichten mit nur noch geringem Schwefelgehalt erreicht. Wie Abbildung 4.19 zeigt, findet keine lineare Zunahme der Dichte mit dem Sauerstofffluss statt. Im Bereich geringer Sauerstoffflüsse führt schon eine geringe Zunahme des Sauerstoffflusses zu einer großen Zunahme der Dichte. Schon die Erhöhung von  $0$  auf  $1,5 \text{ sccm}$  Sauerstofffluss führt zu einer Zunahme der Dichte von  $4$  auf  $5,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , während eine weitere Sauerstoffflusserhöhung um  $1,5$  auf  $3 \text{ sccm}$  nur noch zu einem Dichtezuwachs von  $0,5$  auf  $6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  führt. Dieses Verhalten hängt direkt mit der Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung vom Sauerstofffluss bei der Herstellung zusammen. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 4.19 zusätzlich diese in Abbildung 4.13 schon dargestellte Abhängigkeit.

Das Verhalten der Dichten von ZnOSe-Schichten im Verhältnis zum Sau-

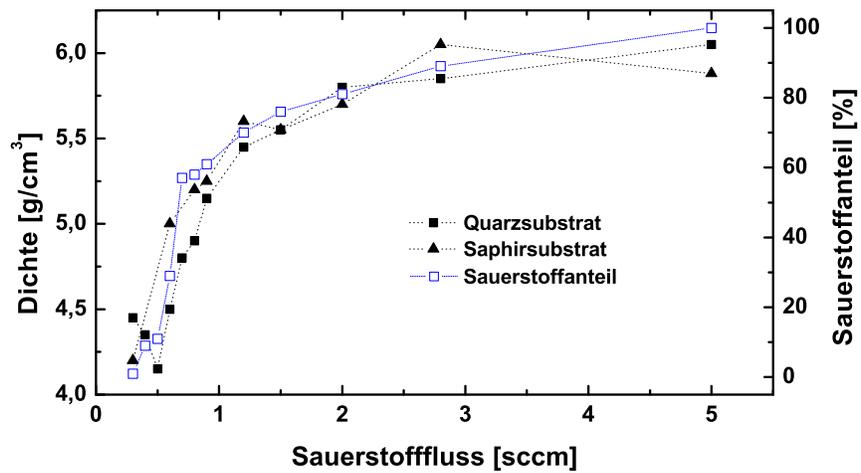


Abbildung 4.19: Die Dichte und damit die Zusammensetzung der ZnOS-Schichten ändert sich im Bereich von 0 bis 1,5 sccm Sauerstofffluss sehr stark. Dies kann eine genaue Einstellung der Komposition in diesem Kompositionsbereich erschweren. Zusätzlich zum Dichteverlauf ist noch einmal die Abhängigkeit des Sauerstoffanteils der Schicht vom Sauerstofffluss abgebildet (siehe Abbildung 4.13)

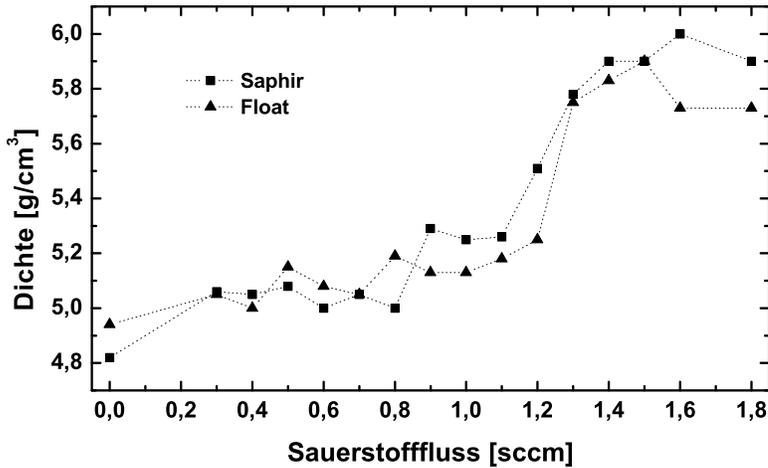


Abbildung 4.20: Dichte von ZnOSe-Schichten in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses bei der Herstellung

erstofffluss bei der Herstellung ist in Abbildung 4.20 gezeigt. Ein Vergleich des Dichte zu  $O_2$ -Fluss-Verhaltens mit Abbildung 4.19 für ZnOS-Schichten lässt ein gänzlich anderes Verhalten der Dichte erkennen. Ausgehend von reinen ZnSe-Schichten steigt die Dichte bei zunehmendem Sauerstofffluss nur langsam an. Erst im Bereich von 1,1 bis 1,2 sccm steigt sie sprunghaft an und nimmt bei Flüssen von 1,4 bis 1,8 sccm Dichtewerte von 5,8 bis  $6,0 \frac{g}{cm^3}$  an. Anhand der XRD-Messergebnisse kann man die Kurve in drei Bereiche einteilen. Bei kleinen Sauerstoffflüssen bis 0,4 sccm liegen kristalline ZnOSe-Schichten mit nur geringem Sauerstoffgehalt vor. Im Zwischenbereich von 0,5 bis etwa 1,3 sccm sind die ZnOSe-Schichten amorph und weisen etwa gleich hohe Sauerstoff- und Selengehalte auf. Wiederum kristalline Schichten existieren für den Flussbereich von 1,4 bis 1,8 sccm. Diese Schichten weisen nur noch einen geringen Selengehalt auf.

Korrektur	$ZnO_{0,8}S_{0,2}$	$ZnO_{0,55}S_{0,45}$	$ZnO_{0,37}S_{0,63}$	$ZnO_{0,18}S_{0,82}$
linear	59 nm	17 nm	17 nm	21 nm
quad.	38 nm	14 nm	14 nm	17 nm

Tabelle 4.4: Mit Hilfe der Scherrer-Formel abgeschätzte Korngrößen der in den Abbildungen 4.22, 4.23, 4.25 und 4.24 dargestellten ZnOS-Schichten

### 4.3.3 Morphologie

Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopieaufnahmen wurden zur Untersuchung der ZnOS-Schichtoberflächen herangezogen. Alle untersuchten Schichten zeigten eine geschlossene Oberfläche mit polykristalliner Struktur. Abbildung 4.21 zeigt zwei REM-Aufnahmen mit einer 10000fachen Vergrößerung. Das obere Bild zeigt eine Schichtoberfläche mit gleichmäßiger nanokristalliner Struktur und vereinzelt größeren über die Oberfläche hinausragenden Partikeln. Die Struktur der im unteren Bild gezeigten Oberfläche wirkt rauher, was auf eine kleinere Korngröße als bei der vorherigen Probe hindeutet. Mit der Scherrer-Formel (siehe Gleichung 3.12) ließen sich für die Schichten in der oberen bzw. unteren Abbildung Korngrößen von 40 bzw. 10 nm abschätzen. Die Werte sind vergleichbar mit den in Abschnitt 4.3.1.3 ermittelten Korngrößen.

Ein Vergleich der Oberflächenbeschaffenheit bei ZnOS-Schichten unterschiedlicher Komposition ist in den Abbildungen 4.22, 4.23, 4.24 und 4.25 dargestellt. In Übereinstimmung mit den REM-Aufnahmen ist eine nanokristalline geschlossene Oberfläche mit vereinzelt größeren Strukturen zu erkennen. Die aus den XRD-Daten über die Scherrer-Formel abgeschätzten Korngrößen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Schätzt man die Korngröße allerdings aus den Abbildungen der Oberflächen ab, so kommt man auf höhere Werte für die Korngrößen. Die aus den XRD-Messungen bestimmten Korngrößen entstehen aus einer Mittelung über eine große Anzahl einzelner Kristallite verschiedener Größe, wohingegen an der Oberfläche hauptsächlich größere Kristallite wachsen. Bei den Scherrer-Korngrößen handelt es sich deshalb um mittlere Korngrößen, während es sich bei der Betrachtung der Korngrößen an der Schichtoberfläche eher um Maximalwerte handelt.

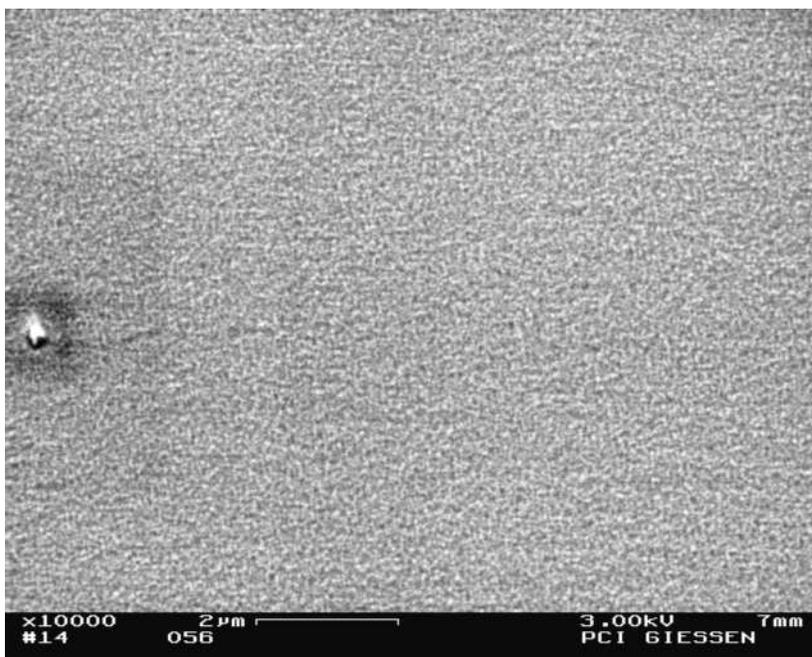
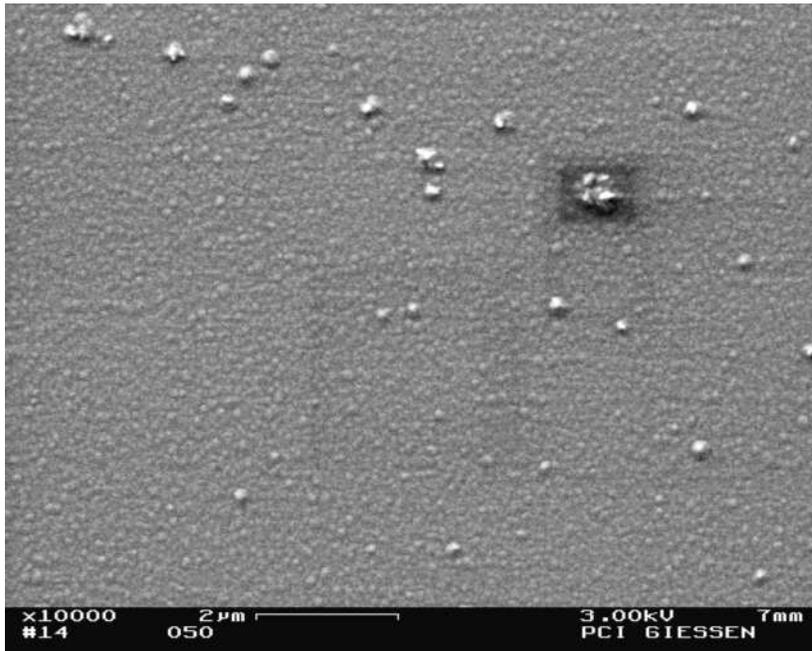


Abbildung 4.21: REM-Bilder von ZnO- (oben) und ZnOS-Schichtoberflächen (unten) bei 10000facher Vergrößerung

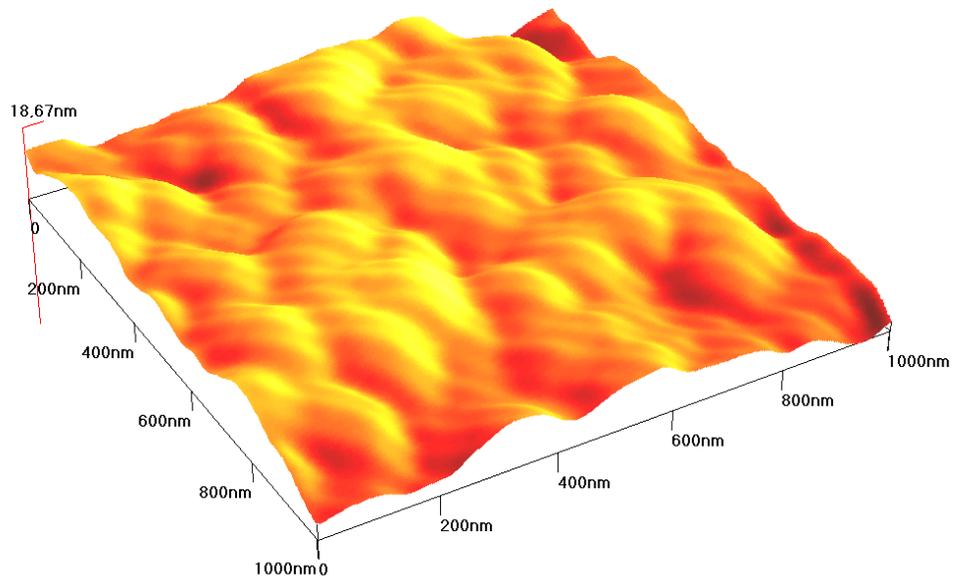
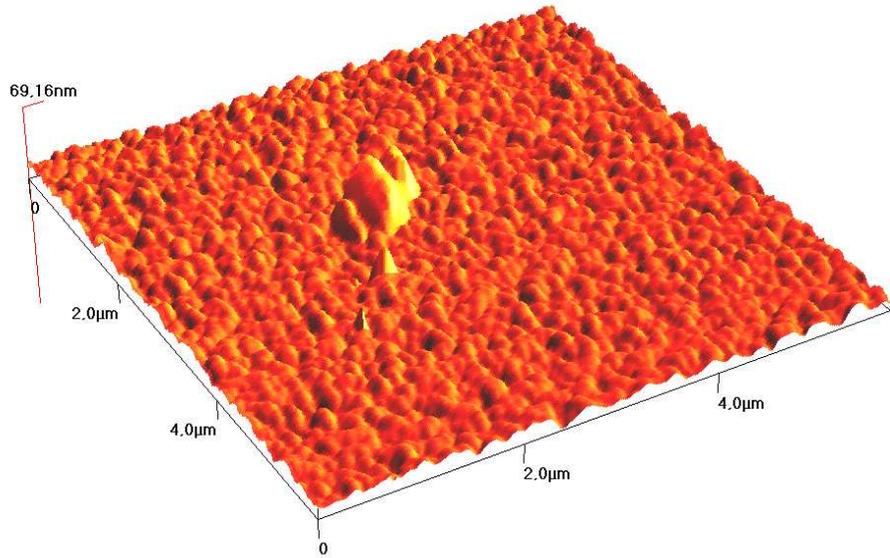
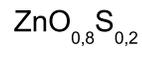


Abbildung 4.22: AFM-Aufnahmen einer  $\text{ZnO}_{0,8}\text{S}_{0,2}$ -Schicht

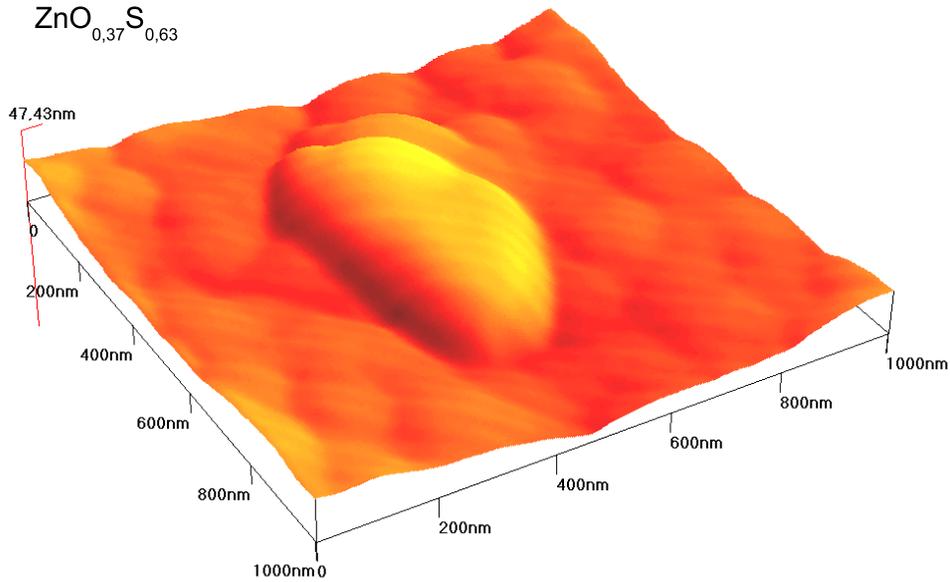
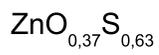
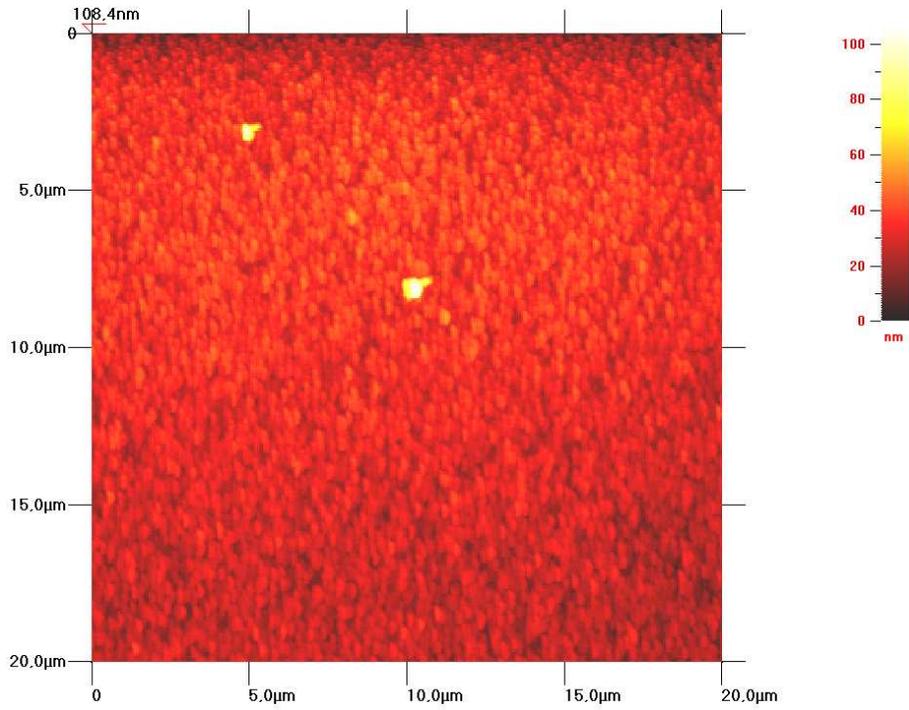


Abbildung 4.23: AFM-Aufnahmen von  $ZnO_{0.55}S_{0.45}$ - (oben) und  $ZnO_{0.37}S_{0.63}$ -Schichten (unten)

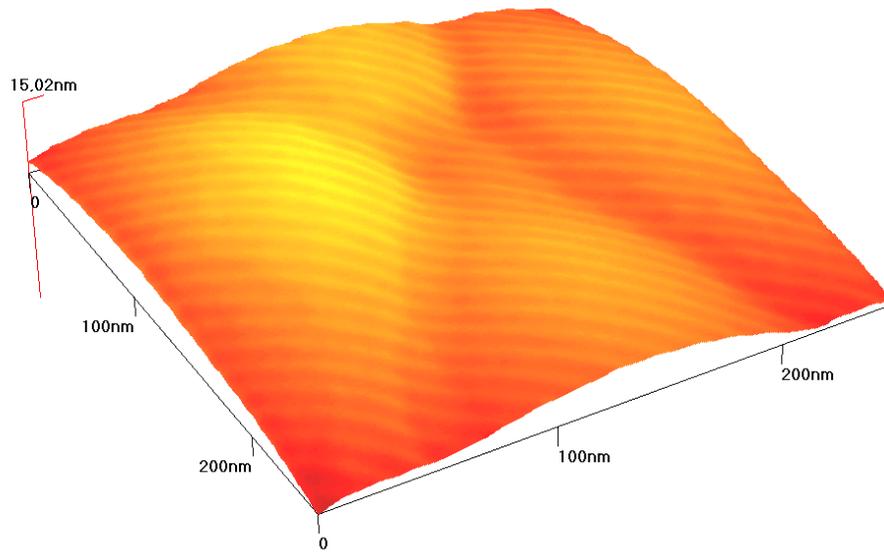
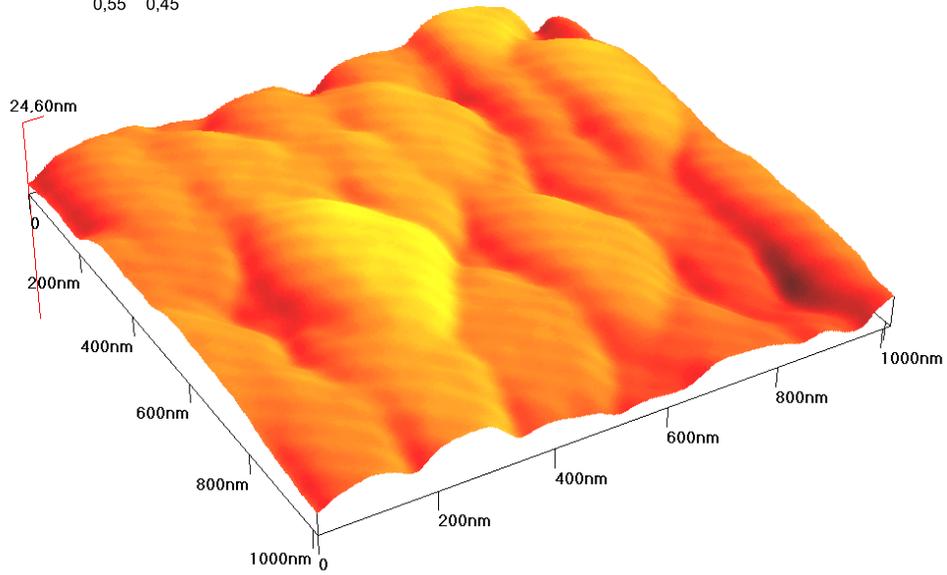
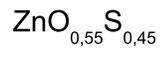


Abbildung 4.24: AFM-Aufnahmen einer  $\text{ZnO}_{0,55}\text{S}_{0,45}$ -Probe

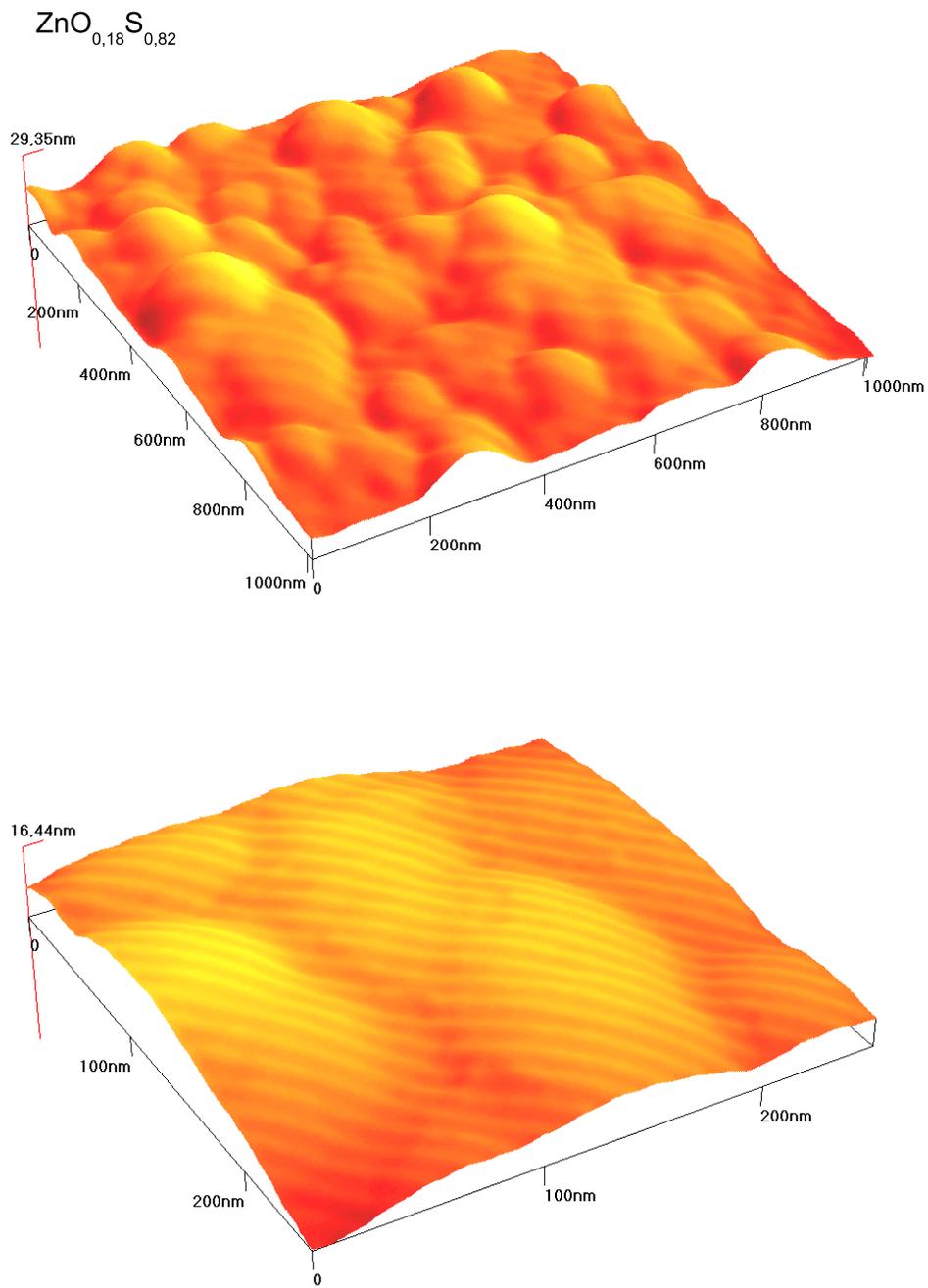


Abbildung 4.25: AFM-Aufnahmen einer  $\text{ZnO}_{0,18}\text{S}_{0,82}$ -Schicht

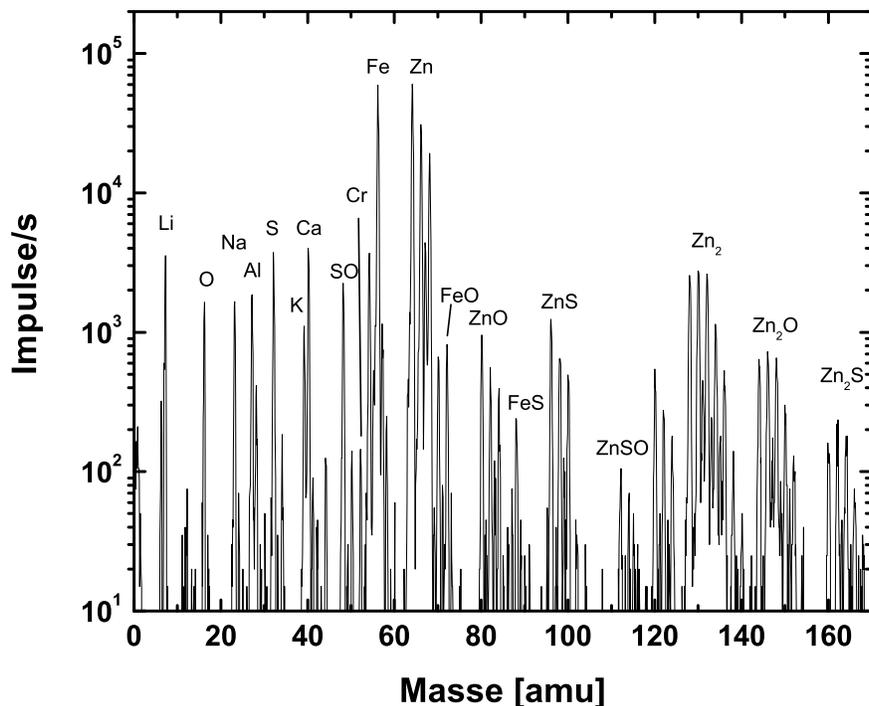


Abbildung 4.26: SIMS-Massenspektrum einer ZnOS-Probe

#### 4.3.4 Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)

Alle SIMS-Messungen wurden mit einfach positiv geladenen Sauerstoffionen bei einer Beschleunigungsspannung von  $6\text{ kV}$  und einem Ionenstrom von  $10^{-8}\text{ A}$  durchgeführt. Die Aufladung der stark isolierenden Proben musste durch den Einsatz einer Elektronenkanone kompensiert werden.

Abbildung 4.26 zeigt das Massenspektrum einer ZnOS-Probe. Zu den Hauptverunreinigungen gehören neben Aluminium, Calcium, Chrom und Eisen auch die Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium, die aber, aufgrund der hohen Empfindlichkeit für diese Elemente, in so gut wie jeder mit dieser Anlage gemessenen Probe nachgewiesen werden. Keine dieser Verunreinigungen ist in ausreichender Menge in der Schicht enthalten, um mit XPS oder

RBS nachgewiesen werden zu können. Bei der Interpretation der Spektren ist auf die unterschiedlichen Empfindlichkeiten der Messmethode gegenüber den verschiedenen Elementen zu achten.

Anhand der in Abbildung 4.27 dargestellten Tiefenprofile für eine ZnS- und eine ZnOS-Schicht lässt sich eine über die Probendicke homogene Verteilung von Zink, Schwefel und Sauerstoff nachweisen. Genauso wie die Signale der Hauptschichtbestandteile verlaufen auch die Konzentrationen der Verunreinigungen homogen. Anhand der Signalhöhen für Sauerstoff und Schwefel lassen sich die Spektren für ZnS und ZnOS klar unterscheiden. Im Falle der ZnOS-Schicht liegen beide Signale fast genau übereinander. Betrachtet man dagegen das Spektrum der ZnS-Schicht, so erkennt man, dass das Sauerstoffsignal um fast zwei Größenordnungen unter dem des Schwefelsignals liegt.

## 4.4 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der ZnOS- und ZnOSe-Schichten wurden durch Messungen der Transmission im Wellenlängenbereich von 190 bis 3000 nm durchgeführt. Verwendet wurde dabei ein Lambda 900 Spektrometer der Firma Perkin-Elmer.

Mit bloßem Auge lässt sich die Änderung der Bandkante mit der Komposition erkennen. Besonders deutlich lässt sich der Farbverlauf bei ZnOSe-Proben darstellen, wie in Bild 4.28 zu sehen, in dem eine Fotografie einer Zinkselenid- und dreier ZnOSe-Schichten abgebildet ist. Die für diese Schichten aufgenommenen Transmissionsspektren zeigt Abbildung 4.29. Für Bandlückenenergien wurden nach dem in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen Verfahren Werte von 2,62, 2,48, 2,36 und 2,31 eV abgeschätzt.

### 4.4.1 Optische Transmission

Aus den Daten für die Transmission lassen sich die Daten für die Absorption näherungsweise bestimmen. Die optische Dichte wird folgendermaßen berechnet:

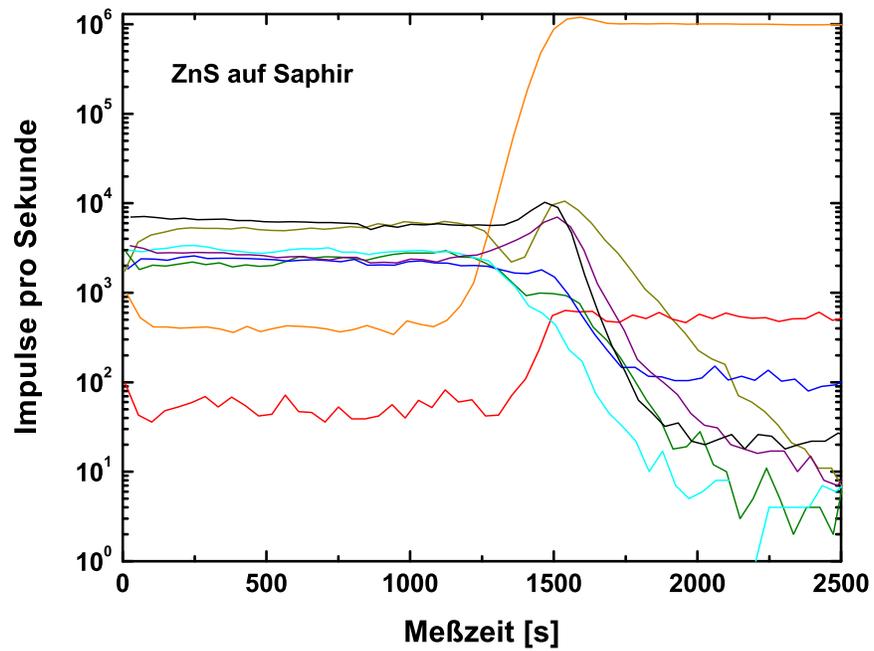
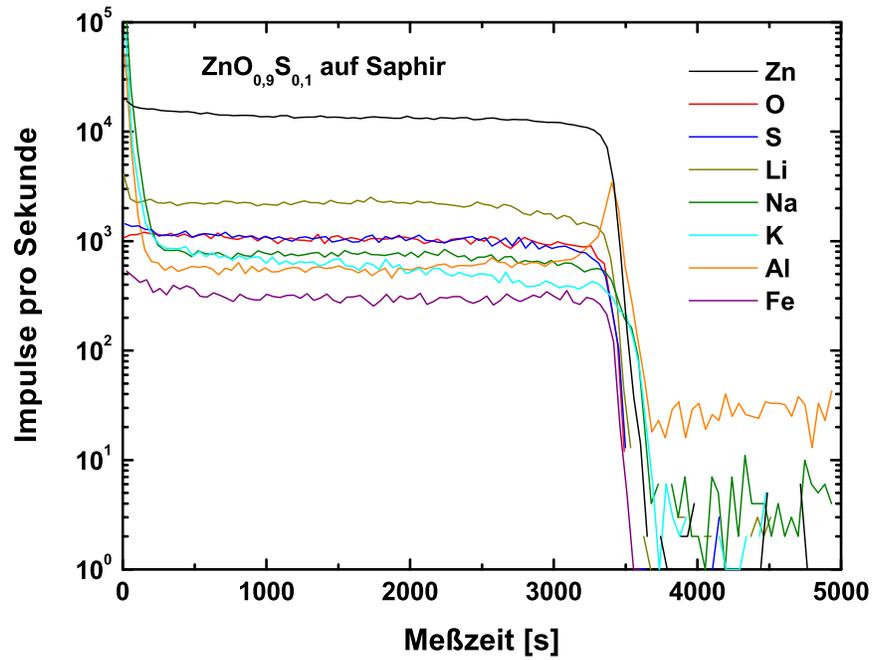


Abbildung 4.27: SIMS-Tiefenprofile einer ZnOS- (oben) und einer ZnS-Probe (unten)

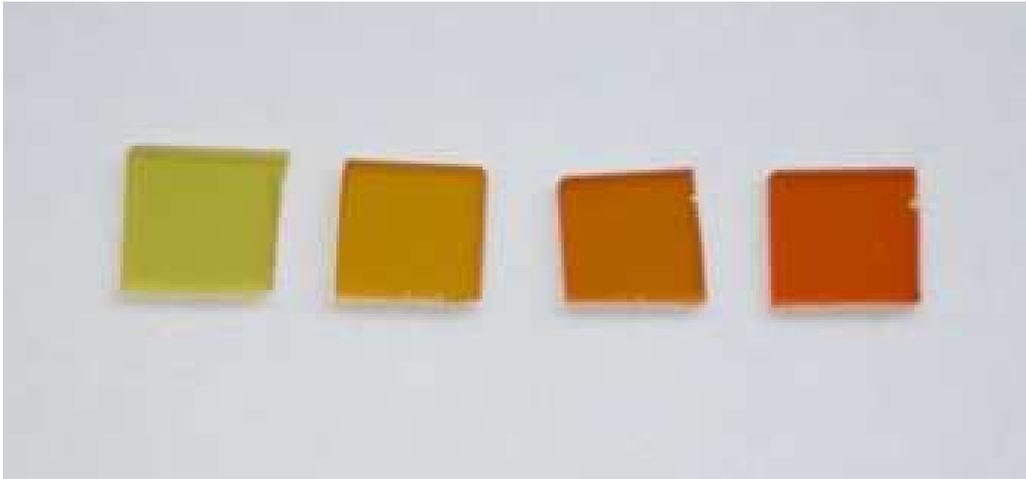


Abbildung 4.28: Foto von vier ZnOSe-Schichten auf Quarzglas (links: reines ZnSe, 2.v.l. bis 4.v.l. ZnOSe mit steigendem Sauerstoffanteil); die abgeschätzten Bandlücken von links nach rechts: 2,62, 2,48, 2,36 und 2,31 eV

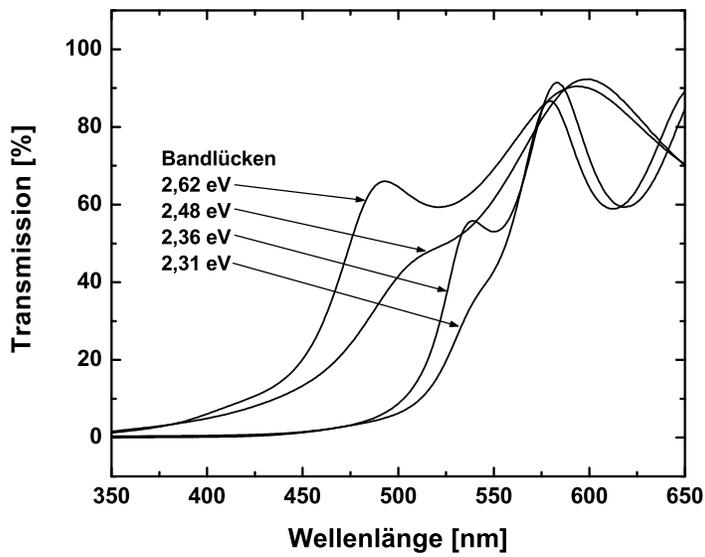


Abbildung 4.29: Transmissionsspektren der in Fotografie 4.28 abgebildeten ZnOSe-Proben

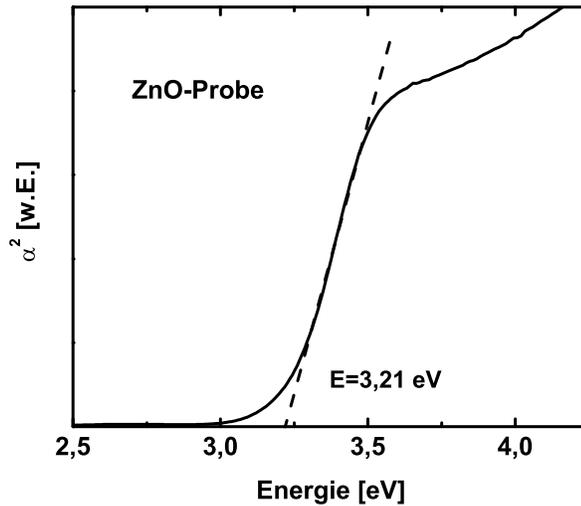


Abbildung 4.30: Die Abbildung zeigt eine Bandlückenabschätzung für eine ZnO-Probe mit einem Ergebnis von 3,21 eV. Die optischen Daten stammen aus einer Transmissionsmessung.

$$A = \log\left(\frac{100}{T}\right). \quad (4.3)$$

Aus der optischen Dichte lässt sich die Bandlücke der Schicht grafisch abschätzen. Dazu wird das Quadrat der optischen Dichte gegen die Energie aufgetragen. Der Schnittpunkt der linearen Anpassung mit der x-Achse liefert die Energie der Bandlücke (siehe Abbildung 4.30).

#### 4.4.2 Raman-Spektroskopie

Abbildung 4.31 zeigt zwei Ramanübersichtsspektren von einer ZnOS-Schicht auf Saphirsubstrat und einem Saphirsubstrat. Durch den Vergleich der beiden Spektren kann man die Phononenlinien der ZnOS-Schicht identifizieren. Die beiden in der Abbildung benannten Linien  $E_2(\text{high})$  und  $A_1(\text{LO})$  liegen in reinen ZnO-Schichten bei Werten von  $438 \text{ cm}^{-1}$  und  $578 \text{ cm}^{-1}$ , während die

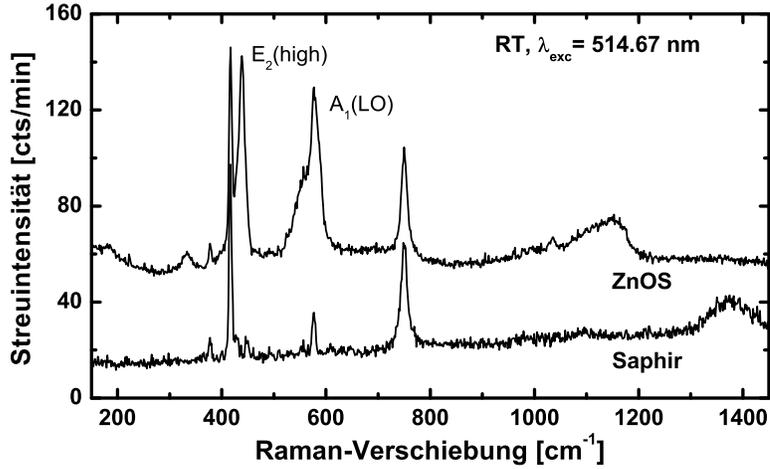


Abbildung 4.31: Ramanübersichtsspektrum einer ZnOS-Schicht auf Saphir und zum Vergleich einem Saphirsubstrat

$A_1(\text{LO})$ -Mode für ZnS bei  $351\text{ cm}^{-1}$  erscheint [7, 3, 1]. Die in Ramanspektren von ZnO dominierende  $E_2$ -Mode verbreitert bei Zugabe von Schwefel in den Kristall und lässt sich kaum noch nachweisen. Für die in Abbildung 4.32 gezeigten Spektren führt eine Zunahme des Schwefelgehalts der ZnOS-Schichten ( $0,04 \leq x \leq 0,23$ ) zu einer Verschiebung der  $A_1(\text{LO})$ -Mode von ZnO zu kleineren Energien während die  $A_1(\text{LO})$ -Mode von ZnS als breite Struktur bei  $351\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Die Intensitäten der  $A_1(\text{LO})$ -Moden von ZnO bzw. ZnS nehmen mit Zunahme des Schwefelgehaltes ab bzw. zu.

Die Phononenfrequenzen von Legierungen können ein Ein- oder Multimodenverhalten zeigen. Für ZnOS ist mit dem Auftreten der ZnO- und ZnS-LO-Moden ein Zweimodenverhalten zu beobachten. Nach Referenz [9] zeigen  $AB_{1-x}C_x$ -Verbindungen ein Zwei-Moden-Verhalten wenn für die Massen der Atome  $A$ ,  $B$  und  $C$  gilt:  $m_B < \mu_{AC}$  und  $m_C > \mu_{AB}$ , wobei  $\mu_{AC}$  und  $\mu_{AB}$  die reduzierten Massen der jeweiligen binären Verbindungen sind. Für das  $ZnO_{1-x}S_x$ -Legierungssystem gilt:  $m_O(15,99) < \mu_{ZnS}(21,54)$  und  $m_S(32,064) > \mu_{ZnO}(12,74)$ .

Ein zu ZnOS vergleichbares Verhalten zeigen auch die in Abbildung 4.33

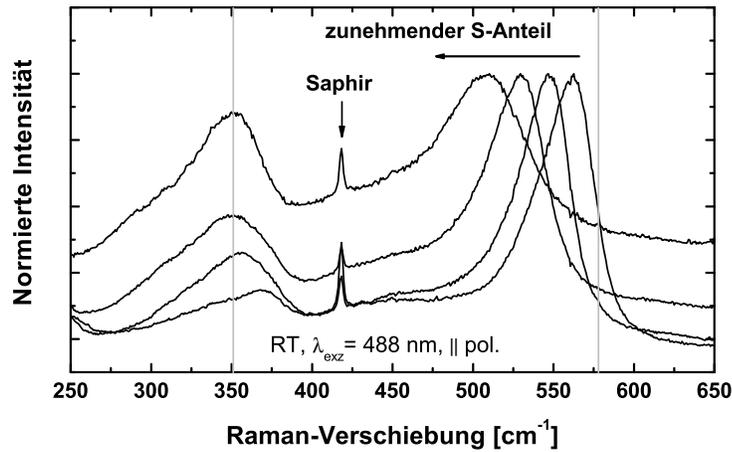


Abbildung 4.32: Raman-Spektren von vier  $ZnO_{1-x}S_x$ -Schichten mit verschiedenen Schwefelgehalten ( $0,04 \leq x \leq 0,23$ ). Die grauen Linien befinden sich an den Positionen der  $A_1(\text{LO})$ -Moden von ZnS ( $351 \text{ cm}^{-1}$ ) und ZnO ( $578 \text{ cm}^{-1}$ ). [48]

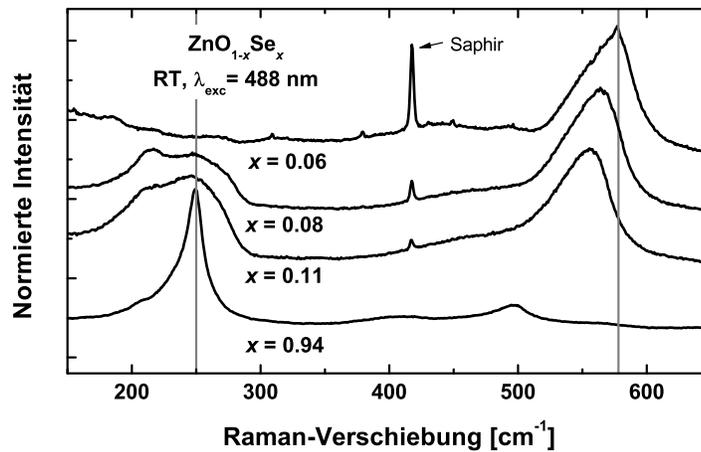


Abbildung 4.33: Raman-Spektren von vier  $ZnO_{1-x}Se_x$ -Schichten mit von unten nach oben abnehmendem Selengehalt. Die grauen Linien befinden sich an den Positionen der  $A_1(\text{LO})$ -Moden von ZnSe ( $250 \text{ cm}^{-1}$ ) und ZnO ( $578 \text{ cm}^{-1}$ ). [48]

dargestellten Raman-Spektren an  $ZnO_{1-x}Se_x$ -Schichten verschiedener Zusammensetzung ( $0,06 \leq x \leq 0,11$  und  $x = 0,94$ ). Die Position der LO-Mode für ZnOSe liegt bei  $250\text{ cm}^{-1}$ [57]. Die sauerstoffreichen Schichten werden durch die ZnO-artige LO-Mode dominiert während das Spektrum der selenreichen Schicht von der ZnSe-artigen LO-Mode dominiert wird. Die Schichten mit  $x=0,08$  und  $x=0,11$  zeigen im Bereich der ZnSe-LO-Mode eine breite Struktur. Wie auch bei ZnOS nimmt die Intensität der  $E_2(\text{high})$ -Mode von ZnO schon bei geringen Selengehalten stark ab und verschwindet. Die  $ZnO_{1-x}S_x$ - und  $ZnO_{1-x}Se_x$ -Legierungssysteme zeigen damit beide ein Zwei-Moden-Verhalten.

## 4.5 Elektrische Eigenschaften

Die Anlage zur Messung des Halleffektes in der van-der-Pauw-Geometrie [59] wurde im Rahmen einer Doktorarbeit am I. Physikalischen Institut aufgebaut [37]. Alle Messungen an den ZnOS-Proben wurden bei Raumtemperatur und an Raumluft durchgeführt. Zur Kontaktierung der Proben wurde Indium mit Hilfe eines LötKolbens auf die Proben aufgebracht. Unabhängig von der Probenzusammensetzung zeigten die Kontakte ohmsches Verhalten.

Alle untersuchten undotierten Proben erwiesen sich als zu hochohmig, um Hall- oder Leitfähigkeitsmessungen durchführen zu können. Erst über die Dotierung mit Aluminium oder Wasserstoff konnten leitfähige Proben hergestellt werden. Die niedrigsten spezifischen Widerstände wurden für Schichten mit nur etwa 2,5 Prozent Schwefel erreicht und lagen in der Größenordnung von  $10^{-2}\Omega\text{cm}$ . Mit zunehmendem Schwefelgehalt der Probe nahm auch die erreichbare elektrische Leitfähigkeit ab. Die elektrischen Eigenschaften für ZnOS-Schichten mit mehr als 7 Prozent Schwefelanteil konnten aufgrund ihrer Hochohmigkeit nicht mehr bestimmt werden.

Zu Vergleichszwecken und zur Bestimmung eines sinnvollen Bereiches für den Wasserstofffluss wurden auch aluminium- und wasserstoffdotierte nominell schwefelfreie Zinkoxidschichten hergestellt. Die Herstellung der ZnO:Al-Schichten fand unter Verwendung des zwei Gewichtsprozent Aluminium enthaltenden ZnO-Targets statt.

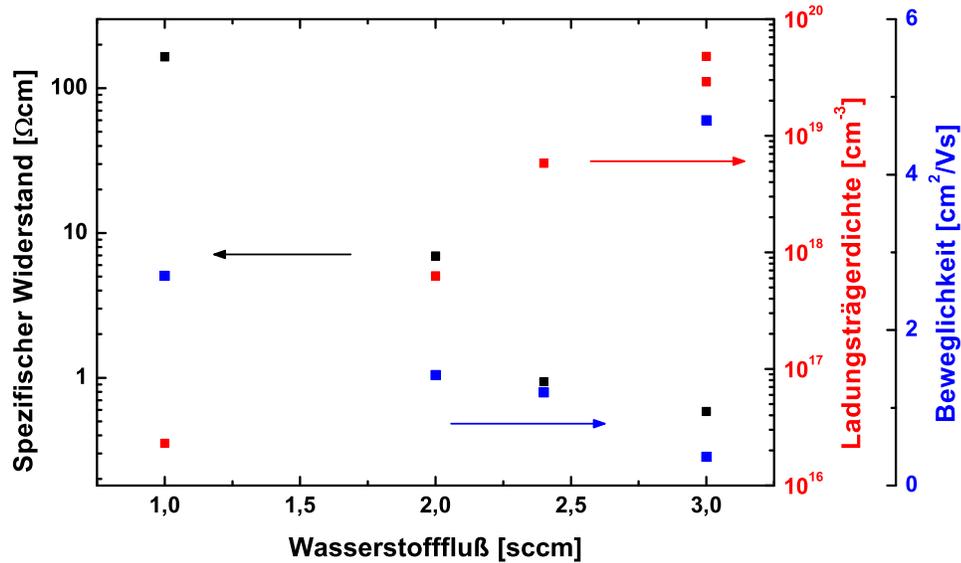


Abbildung 4.34: Elektrische Eigenschaften von wasserstoffdotierten Zinkoxidschichten. Der Wasserstofffluß bei der Schichtherstellung wurde variiert.

#### 4.5.1 Wasserstoff- und aluminiumdotierte ZnO-Proben

Vor der Herstellung von ZnOS:H-Proben wurde die Dotierung mit Wasserstoff an unlegierten ZnO-Schichten getestet. So konnte eine geeignete Höhe des Wasserstoffflusses gewählt werden. Der Wasserstofffluß wurde von 1 bis 3 sccm variiert, wobei mit zunehmendem Fluß eine Abnahme der Schichtwachstumsrate beobachtet wurde. In Abbildung 4.34 sind die aus Halleffektmessungen gewonnenen elektrischen Eigenschaften der wasserstoffdotierten ZnO-Schichten dargestellt. Mit zunehmendem Wasserstofffluß sinkt der spezifische Widerstand um etwa vier Größenordnungen von  $165 \Omega cm$  auf  $0,027 \Omega cm$ , während die Ladungsträgerdichte etwa um drei Größenordnungen von  $2,3 \cdot 10^{16} cm^{-3}$  auf  $4,8 \cdot 10^{19} cm^{-3}$  steigt. Einzig bei der Ladungsträgerbeweglichkeit lässt sich keine eindeutige Abhängigkeit vom Wasserstofffluß finden. Die Beweglichkeitswerte der beiden mit 3 sccm Wasserstofffluß hergestellten Schichten unterscheiden sich hier um eine Größenordnung ( $0,37 \frac{cm^2}{Vs}$

und  $4,7 \frac{cm^2}{Vs}$ ). Die Probe mit der höheren Beweglichkeit ist aufgrund der fast doppelt so langen Herstellungszeit (90 *min* im Vergleich zu 50 *min*) etwa doppelt so dick. Möglicherweise liegt hier der Grund für die unterschiedlichen Werte der Beweglichkeit bei ansonsten identischen Herstellungsbedingungen.

Der höchste sinnvolle Wert für den Wasserstofffluss liegt nach den hier gewonnenen Ergebnissen im Bereich von 3 *sccm*. Für höhere Wasserstoffflüsse nimmt die Schichtwachstumsrate stark ab. Ladungsträgerdichten von über  $10^{19} cm^{-3}$  lassen sich mit Wasserstoffflüssen über 2,5 *sccm* erreichen.

Für die aluminiumdotierten ZnO-Proben ergaben Halleffektmessungen zu den besten wasserstoffdotierten ZnO-Proben vergleichbare Messergebnisse. Die Messergebnisse für die ZnO:Al-Probe mit dem geringsten spezifischen Widerstand waren: 0,057  $\Omega cm$  spezifischer Widerstand,  $4,16 \cdot 10^{19} cm^{-3}$  Ladungsträgerdichte,  $2,6 \frac{cm^2}{Vs}$  Hallbeweglichkeit.

#### 4.5.2 Wasserstoff- und aluminiumdotierte ZnOS-Proben

Abbildung 4.35 zeigt die Messwerte von spezifischem Widerstand, der Ladungsträgerdichte und der Hallbeweglichkeit von ZnOS-Proben mit Schwefelanteilen von etwa 2,5 bis 7 Prozent. Wie schon in Abschnitt 2.2.4 beschrieben wurde, unterscheiden sich die Herstellungsparameter dieser Proben nur in der Größe des verwendeten Sauerstoffflusses und der Herstellungsdauer. Die Herstellungsdauer wurde angepasst, um nicht zu große Schichtdickeunterschiede zwischen den Proben zu erhalten. Die Wachstumsrate der Schichten sank mit zunehmendem Sauerstofffluss (siehe hierzu Abschnitt 4.3.2.1). Die Herstellungsparameter waren: 300 W Sputterleistung, 5 *sccm* Argonfluss, 2 *sccm* Wasserstofffluss und 3,5 bis 5 *sccm* Sauerstofffluss bei ungeheiztem Substrat.

Einen deutlichen Unterschied zwischen Proben mit Aluminium- und Wasserstoffdotierung findet man bei den Messwerten für die Hallbeweglichkeit. Die Werte aller aluminiumdotierten Proben liegen bei allen Zusammensetzungen niedriger ( $0,45$  bis  $0,7 \frac{cm^2}{Vs}$ ) als der niedrigste Wert ( $1,15 \frac{cm^2}{Vs}$ ) der wasserstoffdotierten Proben. Die höchsten Hallbeweglichkeiten für wasserstoffdotierte Proben liegen bei  $9 \frac{cm^2}{Vs}$ . Die wasserstoffdotierten ZnOS-Proben besaßen also bei vergleichbarem Schwefelgehalt eine etwa um eine Größen-

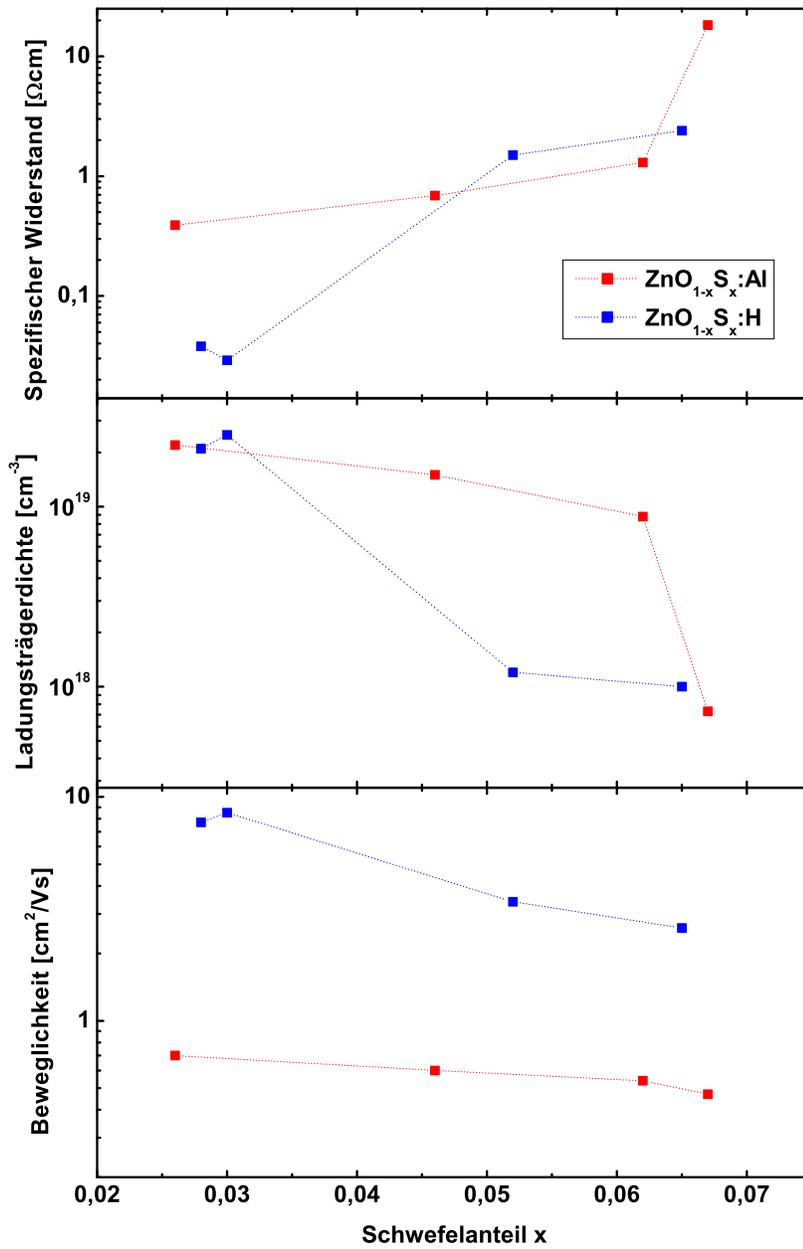


Abbildung 4.35: Elektrische Eigenschaften von wasserstoff- (▲) und aluminiumdotierten (■) ZnOS-Proben mit weniger als 7% Schwefelanteil.

Sauerstofffluss bei Herstellung	150°C	250°C	350°C
3,5 <i>sccm</i>	0,16	0,14	0,12
4,0 <i>sccm</i>	0,11	0,12	0,1
4,5 <i>sccm</i>	0,095	0,095	0,076

Tabelle 4.5: Schwefelanteil  $x$  ( $ZnO_{1-x}S_x$ ) der Schichten aus Abbildung 4.36

ordnung höhere Hallbeweglichkeit, als die aluminiumdotierten ZnOS-Proben.

### Änderung der elektrischen Eigenschaften bei beheiztem Substrat

Eine Erhöhung der Substrattemperatur bei der Probenherstellung bei ansonsten identischen Herstellungsparametern führt zu einer Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften, was durch die in Abbildung 4.36 gezeigten Ergebnisse verdeutlicht wird. Für alle drei untersuchten Kompositionen zeigten die bei 350°C Substrattemperatur hergestellten Schichten schlechtere elektrische Eigenschaften im Vergleich zu den bei 150°C hergestellten Schichten. In Tabelle 4.5 sind die Zusammensetzungen der Schichten, welche aus der Lage der (0002)-Reflexe der XRD-Spektren bestimmt wurden, zusammengestellt. Man erkennt anhand der Werte, dass die bei 350°C hergestellten Schichten einen niedrigeren Schwefelanteil besitzen, als die bei 150°C hergestellten. In dem untersuchten Substrattemperaturbereich führt eine Erhöhung der Substrattemperatur bei ansonsten konstanten Herstellungsbedingungen demnach zu einem verringerten Einbau von Schwefel in die ZnOS-Schichten. Trotz des geringeren Schwefelanteils in den „350°C-Schichten“ sind ihre elektrischen Eigenschaften schlechter, als die der „150°C-Schichten“, obwohl sich, wie oben festgestellt wurde, mit abnehmendem Schwefelgehalt die elektrischen Eigenschaften von ZnOS-Schichten verbessern.

**Zusammenfassung** Aus der Literatur ist zu entnehmen, dass Zinksulfid bei der Dotierung mit Donatoren bei weitem nicht die guten elektrischen Eigenschaften von Zinkoxid erreicht. Während für Zinkoxid routinemäßig ein spezifischer Widerstand der Größenordnung  $10^{-4} \Omega cm$  erreicht wird [16], wird für dotiertes Zinksulfid von Werten um  $10^2 \Omega cm$  berichtet [58].

Eine Dotierung mit Wasserstoff bietet den Vorteil, die gewünschten elek-

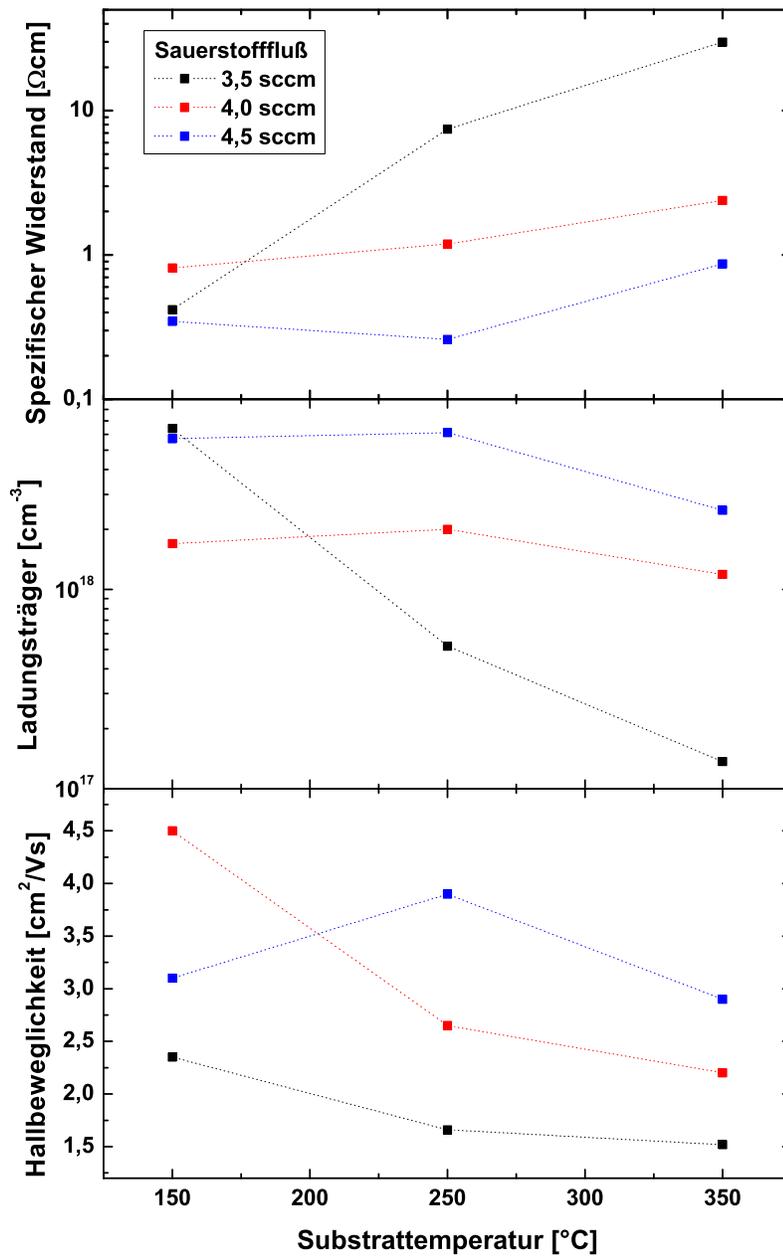


Abbildung 4.36: Die Abbildung zeigt die elektrischen Eigenschaften von ZnOS-Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur während der Herstellung (■: 150°C, ■: 250°C, ■: 350°C).

	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\mu$ [ $\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ]
<i>ZnO</i> : <i>H</i>	0,024	$4,8 \cdot 10^{19}$	5,3
<i>ZnO</i> <sub>0,97</sub> <i>S</i> <sub>0,03</sub> : <i>H</i>	0,029	$2,5 \cdot 10^{19}$	8,5
<i>ZnO</i> : <i>Al</i>	0,057	$4,2 \cdot 10^{19}$	2,6
<i>ZnO</i> <sub>0,97</sub> <i>S</i> <sub>0,03</sub> : <i>Al</i>	0,39	$2,3 \cdot 10^{19}$	0,71
<i>ZnO</i> : <i>H</i> [10]	0,0002	$6 \cdot 10^{20}$	38,9
<i>ZnO</i> : <i>Al</i> (2 <i>mTorr</i> Arbeitsdruck) [30]	0,00047	$7,5 \cdot 10^{20}$	10
<i>ZnO</i> : <i>Al</i> (10 <i>mTorr</i> Arbeitsdruck) [30]	0,6	$7 \cdot 10^{17}$	0,1

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der elektrischen Eigenschaften der Proben mit den niedrigsten spezifischen Widerständen der *ZnO* : *H*-, *ZnO* : *Al*-, *ZnOS* : *H*- und *ZnOS* : *Al*-Probenserien; ergänzend sind Vergleichswerte aus der Literatur angeführt

trischen Eigenschaften über einen größeren Bereich über die Wahl des Wasserstoffflusses einstellen zu können. Bei aluminiumdotierten Proben ist man auf die vom Target festgelegte Dotierkonzentration festgelegt. Die Verwendung von Aluminiumstreifen vor dem Sputtertarget liefert inhomogen dotierte Proben und führt deshalb zu schwer reproduzierbaren Ergebnissen.

Betrachtet man die aus der Literatur bekannten n-Leitfähigkeiten, die für ZnO und ZnS erreichbar sind, so kann man erwarten, dass gute n-Leitfähigkeiten für ZnOS-Schichten nur bei geringem Schwefelanteil in der Legierung erreicht werden können. Yousfi et al. stellten ZnOS-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung mit „atomic layer epitaxy“ her und fanden eine Zunahme des elektrischen Widerstandes mit zunehmendem Schwefelanteil [69]. Die hier gefundenen experimentellen Ergebnisse für aluminium- und wasserstoffdotierte ZnOS-Schichten bestätigen dies.

In Tabelle 4.6 sind die elektrischen Eigenschaften der Proben mit den niedrigsten spezifischen Widerständen der *ZnO* : *H*, *Al*- und *ZnOS* : *H*, *Al*-Probenserien zusammengestellt. Der Vergleich dieser Werte mit in Tabelle zusätzlich aufgeführten Literaturwerten zeigt, dass für die Verbesserung der Schichten noch ein großer Spielraum besteht. Es ist fraglich, ob eine wesentliche Verbesserung der Schichten mit der verwendeten Sputteranlage erzielt werden kann, da deren Parameterraum vor allem in Bezug auf den Kammerdruck (siehe Abschnitt 2.1) zu begrenzt ist. Der Arbeitsdruck scheint

jedoch ein entscheidender Parameter bei der Herstellung von  $ZnO$  mit niedrigen spezifischen Widerständen zu sein [30]. In der zitierten Arbeit wurden  $ZnO$  :  $Al$ -Schichten durch Magnetron-Sputtern über einen Druckbereich von 2 bis 10  $mTorr$  hergestellt. Die besten elektrischen Eigenschaften wurden beim niedrigsten Arbeitsdruck erzielt. Bei 10  $mTorr$  Arbeitsdruck dagegen konnten in dieser Arbeit bessere Ergebnisse erzielt werden. Eine nicht ganz so große Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften vom Arbeitsdruck bei der Herstellung durch Magnetron-Sputtern wurde für Scandium-dotierte  $ZnO$ -Schichten gefunden [40].

## 4.6 Bandgapbowing

Aus den Daten für die Komposition und die zugehörigen Bandlückenenergien lässt sich die Bowingkurve darstellen. Die Kompositionsdaten wurden aus den durch XRD-Messungen an den  $ZnOS$ - und  $ZnOSe$ -Schichten erhaltenen Positionen der (0002)-Reflexe bestimmt. Aus der Anpassung von Gleichung (3.8) an die Messwerte lässt sich der Bowingparameter  $b$  bestimmen. Bei der Anpassung wurden außer  $b$  auch die Bandlückenenergien der binären Materialien  $E_{ZnS,ZnSe,ZnO}$  als freie Parameter gewählt. Als Ergebnis für die Bowingparameter erhält man  $b_{ZnOS} = 3,0 eV$  und  $b_{ZnOSe} = 6,7 eV$ . Die Ergebnisse für die Bandlücken lagen bei  $E_{ZnS} = 3,43 eV$ ,  $E_{ZnSe} = 2,64 eV$  und  $E_{ZnO} = 3,18 eV$  für  $ZnOS$  bzw.  $E_{ZnO} = 3,27 eV$  für  $ZnOSe$ . Trägt man die Werte in Gleichung (3.8) ein, so erhält man für  $ZnOS$  Gleichung (4.4) und für  $ZnOSe$  Gleichung (4.5). Der Bowingparameter für  $ZnOSe$  liegt damit deutlich über den aus der Literatur bekannten und in Abschnitt 3.3 zusammengestellten Werten anderer Legierungen mit Bowingverhalten. Der Wert für  $b_{ZnOSe}$  ist hier allerdings mit Vorsicht zu betrachten, da zu seiner Berechnung nur wenige Datenpunkte zur Verfügung standen. Im gestrichelten Teil der Bowingkurve für  $ZnOSe$  konnten keine kristallinen Proben mit entsprechender Zusammensetzung hergestellt werden. Nabetani et al fanden für ihre mit MBE hergestellten  $ZnOSe$ -Schichten, dass ab einem bestimmten Sauerstoffanteil eine Phasenseparation zu beobachten ist [42]. Zur Überprüfung dieses Verhaltens wären aber noch genauere Untersuchungen notwendig.

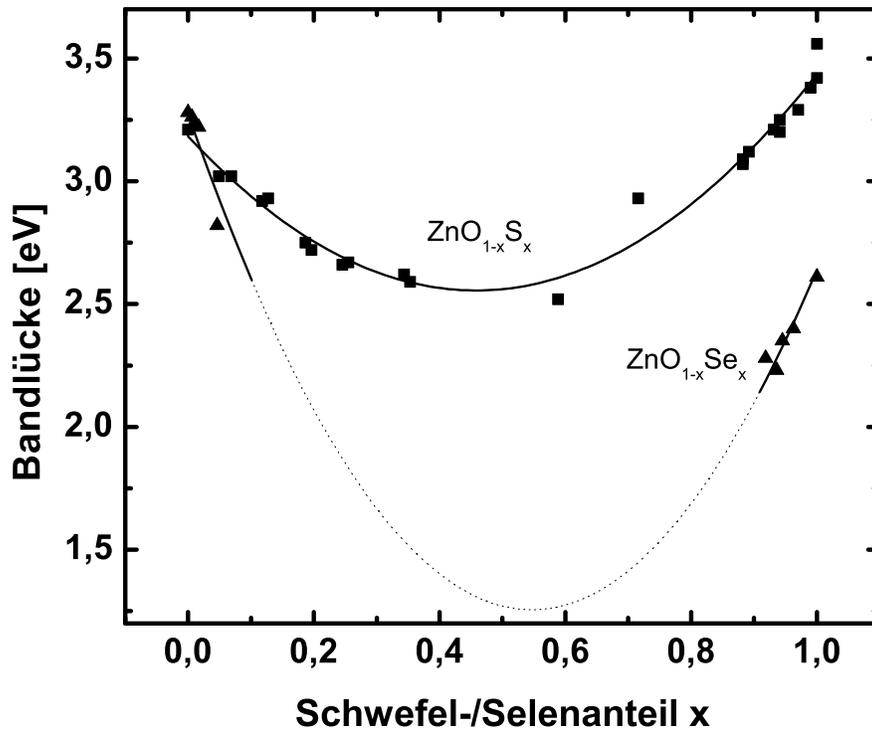


Abbildung 4.37: Abhängigkeit der Bandlücken von ZnOS und ZnOSe vom Anteil des Schwefels bzw. Selen in der Legierung. Im gestrichelten Bereich der Bowingkurve für ZnOSe konnten keine Schichten hergestellt werden. [38]

Der Verlauf der Bandlückenenergien wird für  $ZnO_{1-x}S_x$  durch

$$E(x) = x 3,43 \text{ eV} + (1 - x) 3,18 \text{ eV} - 3,0 \text{ eV} (1 - x)x \quad (4.4)$$

und für  $ZnO_{1-x}Se_x$  durch

$$E(x) = x 2,64 \text{ eV} + (1 - x) 3,27 \text{ eV} - 6,7 \text{ eV} (1 - x)x \quad (4.5)$$

beschrieben.

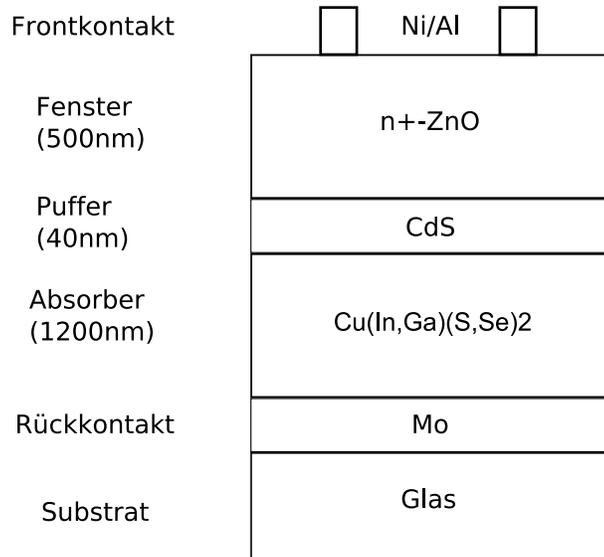


Abbildung 4.38: Schematische Darstellung des Aufbaus einer  $CuInS_2$ -Solarzelle

## 4.7 ZnOS als Pufferschicht in $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$ Solarzellen

Der Aufbau von  $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$ - und  $CuInS_2$ -Solarzellen ist in Bild 4.38 schematisch dargestellt. Eine Pufferschicht zwischen dem Absorber aus  $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$  und der n-leitenden ZnO-Schicht ist notwendig um einen guten Wirkungsgrad zu gewährleisten [69]. Ohne die Pufferschicht kommt es im Bereich des Heteroüberganges zwischen dem Absorber und dem ZnO zu einem ungünstigen Verlauf der elektronischen Bandstruktur. Als Material für die Pufferschicht hat sich bisher  $CdS$  als sehr geeignet herausgestellt. Ein großer Nachteil dieses Materials ist allerdings die hohe Toxizität des Cadmiums und seiner Verbindungen. Es wird deshalb nach geeigneten alternativen Puffermaterialien wie InS und ZnSe gesucht, die als zumindest gleichwertiger Ersatz für  $CdS$  dienen können. Als alternative Puffermaterialien werden auch ternäre ZnO-Legierungen wie  $ZnO_{1-x}S_x$  oder  $Zn_{1-x}Mg_xO$  hinsichtlich ihrer Eignung diskutiert [69, 17].

Auf Anfrage des Berliner Hahn-Meitner Instituts (HMI) wurden in vier

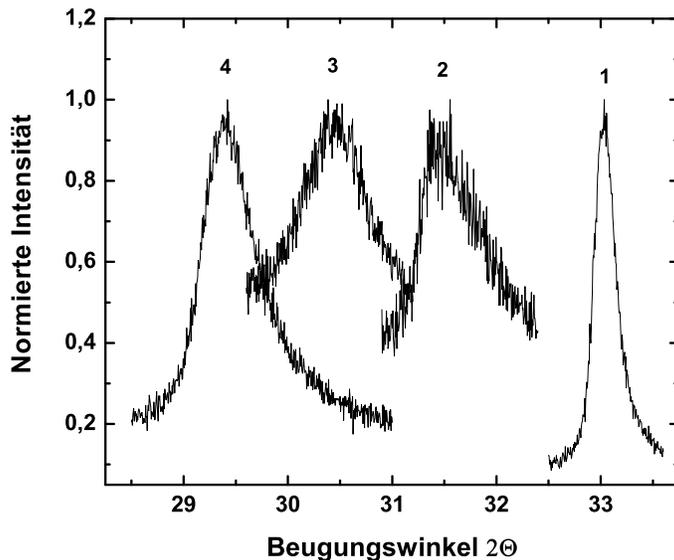


Abbildung 4.39: (0002)-Reflexe der zur Kompositionseinstellung hergestellten ZnOS-Proben auf Glas. Die Zahlen über den Reflexen beziehen sich auf die Komposition

Durchgängen je 2 Solarzellenabsorberschichten aus  $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$  und  $CuInS_2$  mit  $ZnO_{1-x}S_x$  in verschiedenen Kompositionen ( $x=0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ ) beschichtet. Die noch fehlenden Schichten wurden vom HMI nachträglich aufgebracht.

Als Herstellungsparameter wurden die üblichen Werte von 300 W Sputterleistung und 5 sccm Argonfluss bei ungeheiztem Substrathalter verwendet. Durch die Anpassung des Sauerstoffflusses konnten die Schichtzusammensetzungen nahe der gewünschten Werte eingestellt werden. Für jede der vier Zusammensetzungen wurde zur Bestimmung der Wachstumsrate bei den gewählten Herstellungsparametern eine dünne Schicht im Bereich von 30 bis 40 nm Dicke hergestellt. Aus den in Abschnitt 4.3.2.1 bestimmten Werten für die Wachstumsraten bei verschiedenen Kompositionen konnten die Sputterzeiten hierfür abgeschätzt werden. Nach XRR-Messungen der dünnen Testschichten konnten die Sputterzeiten noch korrigiert und die ZnOS-Schichten

Komposition	4	3	2	1
(0002)-Winkelposition	29,39	30,45	31,47	33,04
Schwefelanteil	82%	63%	45%	20%
Sauerstofffluss [sccm]	0,8	1,03	1,38	2,25
Sputterdauer [s]	100	110	120	210
Bandlücke gemessen [eV]	2,93	2,83	2,71	3,08
Bandlücke erwartet [eV]	2,75	2,55	2,64	2,96

Tabelle 4.7: Zusammensetzung, Bandlücke und wichtige Herstellungsparameter der vier zur Kompositionskalibration hergestellten Proben; die erwartete Bandlücke wurde mit Gleichung 4.4 aus der Zusammensetzung berechnet.

auf die Absorber abgeschieden werden. Neben den vier Absorbern wurde zusätzlich noch ein Glassubstrat beschichtet, um es dem HMI zu ermöglichen, die Zusammensetzung der Schichten zu bestimmen. Die Dicke der Schichten auf den Glassubstraten wurde mit XRR bestimmt. Sie lagen bei allen vier Kompositionen etwas unterhalb von 30 nm, also knapp außerhalb des vom HMI gewünschten Bereiches von 30 bis 40 nm. Dies lässt sich aber verstehen, wenn man die nicht zentrale Lage des Glassubstrates auf dem Substrathalter bedenkt, die zu einer etwas niedrigeren Wachstumsrate als bei den HMI-Absorbern in der Mitte des Substrathalters führte. Die Schichtdicken auf den Absorbern müssten demnach knapp über 30 nm liegen. Abbildung 4.39 zeigt die zu den vier Kompositionen gehörenden XRD-Reflexe, aus deren Lage die Zusammensetzung bestimmt wurde. Es ist zu beachten, dass die Spektren nicht zu den auf die HMI-Absorber abgeschiedenen Schichten gehören, sondern zu Schichten, welche zur Kompositionsbestimmung auf Glas abgeschieden wurden, da die ZnOS-Schichten auf den HMI-Absorbern mit 30 nm zu dünn waren, um XRD-Spektren aufzunehmen. Tabelle 4.7 fasst einige Daten der zur Kompositionskalibration hergestellten Proben zusammen.

## 4.8 Wopag-Projekt

In Zusammenarbeit mit der Firma Flabeg wurden im Rahmen des an der Universität Bayreuth bestehenden WOPAG-Projektes (Werkstoffverbunde und oberflächenveredelte Produkte aus Glas), welches durch die „High-Tech-

Offensive Bayern” gefördert wird, ZnOS-Schichten in einem genau festgelegten Kompositionsbereich hergestellt. Ziel war es, den UV-Schutz einer Antireflexbeschichtung auf Glas zu verbessern. Die Testschichten wurden auf Quarzglas abgeschieden und von Flabeg auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. Durch Anwendung der Ellipsometrie konnten so die Brechzahl  $n$  und der Absorptionskoeffizient  $\kappa$  im visuellen und ultravioletten Spektralbereich bestimmt werden. Aus diesen Größen konnten die optischen Eigenschaften der fertigen Antireflexbeschichtung mit ZnOS-Schicht simuliert werden. Die Simulationen ergaben bei Verwendung der ZnOS-Schicht eine Verbesserung des UV-Schutzes der Antireflexbeschichtung bei Erhaltung der Farbneutralität.

Insgesamt wurden sechs Probenserien mit unterschiedlichen Zielsetzungen angefertigt. Allgemein wurde demonstriert, dass das ZnOS-Materialsystem bei einer bestimmten Zusammensetzung in der Lage ist, elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen kleiner als 380 nm zu absorbieren. Es wurde mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung versucht, optimale Herstellungsparameter für eine solche Schicht zu finden. Zur Schichtabscheidung dienten Floatglassubstrate zur Justierung der Herstellungsparameter und Quarzglassubstrate für die für Ellipsometriemessungen bestimmten Schichten. Die Quarzglassubstrate stellte Flabeg zur Verfügung.

Aus der Simulation der Antireflexbeschichtung mit einer ZnOS-Schicht basierend auf den optischen Daten von Probe 307 aus Probenserie 4, kann eine Verbesserung der UV-Absorption von 92% auf 97% erwartet werden, wobei von Flabeg eine Verbesserung auf 99% angestrebt wurde <sup>1</sup>.

#### 4.8.1 Probenserien 1 und 2

In einer ersten Probenserie mit acht hergestellten Proben wurde demonstriert, dass sich ZnOS-Schichten herstellen lassen, die eine Bandlücke von etwa 3,27 eV (entspricht einer Wellenlänge von etwa 380 nm) und einer steilen Absorptionskante aufweisen. Eine Schicht mit einer solchen Eigenschaft ist besonders gut geeignet, das gesamte UV-Spektrum zu absorbieren, wäh-

---

<sup>1</sup>Quelle: WOPAG-Projektbesprechung

rend der größte Teil des blauen Farbspektrums die Schicht passieren kann, so dass das Auftreten eines gelblichen Farbeindrucks verhindert und Farbneutralität gewahrt werden kann.

Als Substrat wurde Floatglas mit Abmessungen von 5 cm x 5 cm bei 1 mm Dicke verwendet. Mit Ausnahme der ersten wurden alle Proben bei ungeheiztem Substrat hergestellt. Die letzten drei Substrate wurden außerdem nicht auf dem Substrathalter platziert, sondern auf einer etwa 5 mm dicken Stahlplatte der Ausmaße 10 cm x 10 cm. Die Schichten wurden so in ihrem Transmissionsverhalten homogener, was anhand von jeweils zwölf Transmissionsmessungen an verschiedenen Stellen der Probe gezeigt werden konnte. Abbildung 4.40 zeigt links die Messkurven für eine auf dem Substrathalter und rechts für eine auf der Stahlplatte positionierte Probe. Im Idealfall müssten die Messkurven aller zwölf Messpunkte übereinanderliegen. Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, ist dies aber nicht der Fall. Die Kurvenschar ist im linken Bild bei 20% Transmission über eine Breite von  $5,5\text{ nm}$  verteilt, im Gegensatz zu  $2,5\text{ nm}$  im rechten Bild. Die Probendicke an den Messpunkten ist ebenfalls inhomogen, was an der Lage der Interferenzmaxima und -minima bei Wellenlängen über 400 nm zu erkennen ist. Der Kontakt zwischen Substrat und Substrathalter scheint bei der Verwendung der Stahlplatte auf der ganzen Substratfläche gegeben zu sein, so dass überall auf dem Substrat vergleichbare Temperaturverhältnisse herrschen. Dies scheint auf dem fest installierten Substrathalter aufgrund von Unebenheiten nicht zu gelten, so dass es lokal zu einer starken Aufheizung des Substrates kommen kann. Weiterhin zu beachten ist, dass sich der Substrathalter nicht zentral unter dem Target befindet, worunter besonders die Schichthomogenität bei großen Proben leidet. Mit Hilfe der Stahlplatte auf dem Substrathalter lässt sich das Substrat zentral unter dem Target platzieren.

Reine ZnO- und ZnS-Schichten wurden in einer zweiten Probenserie hergestellt. Hierzu wurden entsprechend ZnO- und ZnS-Targets verwendet. Die Eigenschaften der Schichten entsprechen denen von in dieser Arbeit schon beschriebenen reinen ZnO- und ZnS-Schichten.

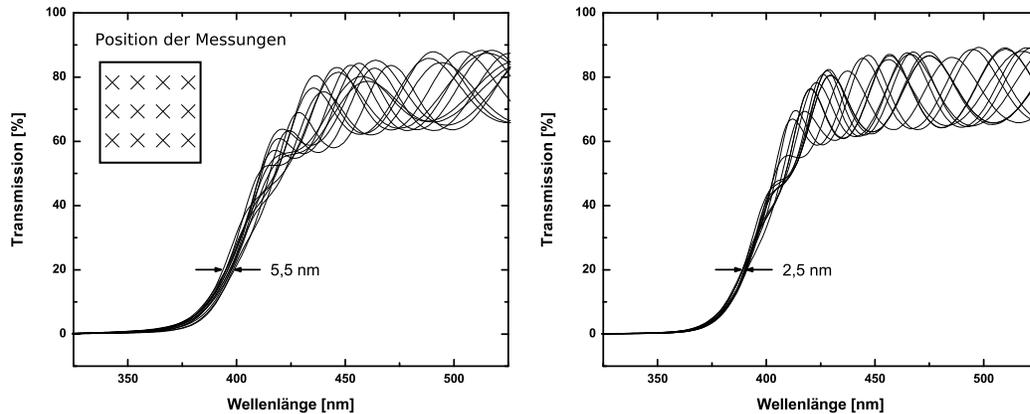


Abbildung 4.40: Transmissionskurven der Proben 3 (links) und 7 (rechts) aus Probenserie 2. Die Transmission der Proben wurde jeweils an zwölf Punkten auf der Probe gemessen (siehe Einsatz in linkem Bild).

### 4.8.2 Probenserie 3

Der ZnOS-Herstellungsprozess wurde in der dritten Probenserie auf eine zweite RF-Sputteranlage transferiert. Die kristalline Qualität der Schichten erwies sich aber im Vergleich zu den bisherigen Schichten als wesentlich schlechter. Die Herstellung von ZnOS-Schichten auf dieser Anlage wurde trotzdem in kleinem Umfang weiterverfolgt. Die Schichtqualität konnte nicht entscheidend verbessert werden.

### 4.8.3 Probenserie 4

Diese Probenserie sollte Schichten mit von Probenserie 1 abweichenden Kompositionen liefern. Eine der Schichten stellte sich allerdings als die bisher am besten geeignete UV-Schutzschicht heraus. Basierend auf den Herstellungsparametern dieser Probe, welche weiter unten aufgeführt sind, wurden die Probenserien 5 und 6 entworfen.

### 4.8.4 Probenserien 5 und 6

**Probenserie 5** Diese Probenserie wurde mit dem Ziel erstellt, durch Anwendung der statistischen Versuchsplanung die Herstellungsparameter für ei-

ne UV-Schutzschicht basierend auf den Parametern der Probe 307 aus Serie 4 zu optimieren. Der Wertebereich der Parameter lag für die Sputterleistung zwischen 200 und 400 W, für den Argonfluss zwischen 3,0 und 7,5 sccm und für den Sauerstofffluss zwischen 0,4 und 0,8 sccm.

In dem hier durchgeführten Experiment wurde der Einfluss von drei Parametern (Sputterleistung, Argonfluss und Sauerstofffluss) auf zwei Größen (Transmission bei 380 nm Wellenlänge und Absorptionskoeffizient  $\kappa$ ) untersucht. Den Ausgangspunkt bildete hierfür die in Probenserie 4 hergestellte Probe 307 mit den Parametern: 300 W Sputterleistung, 5 sccm Argonfluss, 0,6 sccm Sauerstofffluss, 20 min Sputterzeit, ungeheiztes Substrat. Ausgehend hiervon wurden Schichten mit leicht abgeänderten Parametern hergestellt und die so gewonnenen Ergebnisse statistisch ausgewertet. Tabelle 4.8 stellt die Parameter in der Reihenfolge zusammen, in der die Schichten hergestellt wurden. Gemäß den Vorgaben der statistischen Versuchsplanung wurde diese Reihenfolge durch Zufall bestimmt. Die Herstellungsdauer wurde entsprechend der Parameter angepasst, um in etwa vergleichbare Schichtdicken zu erhalten.

Das Ergebnis der statistischen Auswertung ist in Abbildung 4.41 in der Form von Höhenprofilen dargestellt. Auf der x- und y-Achse ist jeweils einer der Ausgangsparameter aufgetragen, während die Höheninformation einer der zu optimierenden Größen (Transmission, Absorptionskoeffizient) entspricht. Aus einer solchen Abbildung lassen sich optimale Ausgangsparameter finden, indem man die Position des globalen Extremums bestimmt, da es den besten Wert des gesuchten Kriteriums besitzt. Ob ein Maximum oder Minimum gesucht wird, hängt von der zu optimierenden Größe ab. Für die Transmission bei 380 nm wurde ein Minimum angestrebt, während der Absorptionskoeffizient  $\kappa$  maximal werden sollte. Die optimalen Parameter lauten demnach: 199,349 W Leistung, 0,398 sccm Sauerstofffluss und 2,477 sccm Argonfluss<sup>2</sup>. Die Werte liegen außerhalb der beim Entwurf der Versuchsplanung festgelegten Parametergrenzen. Weiterhin ist der bei den angegebenen Gasflüssen herrschende Druck in der Sputterkammer zu gering, um ein Plasma stabil am Brennen zu halten. Es wurden drei Parametersätze, die sich

---

<sup>2</sup>Persönliche Mitteilung von Flabeg

Leistung [W]	Ar-Fluss [sccm]	O <sub>2</sub> -Fluss [sccm]	Dauer [min]
240	3,5	0,72	25,5
240	6,5	0,48	15
200	5	0,6	22,5
360	6,5	0,48	10
300	5	0,6	15
240	6,5	0,72	15
300	5	0,6	15
400	5	0,6	11,25
360	3,5	0,72	18
300	5	0,8	15
300	5	0,6	15
300	7,5	0,6	10
300	5	0,4	15
360	3,5	0,48	18
300	5	0,6	15
300	6,5	0,6	15
240	3	0,48	27
300	5	0,6	15
360	5	0,72	10
300	5	0,6	20

Tabelle 4.8: Herstellungsparameter der Probenserie für die statistische Versuchsplanung in der Reihenfolge der Herstellung

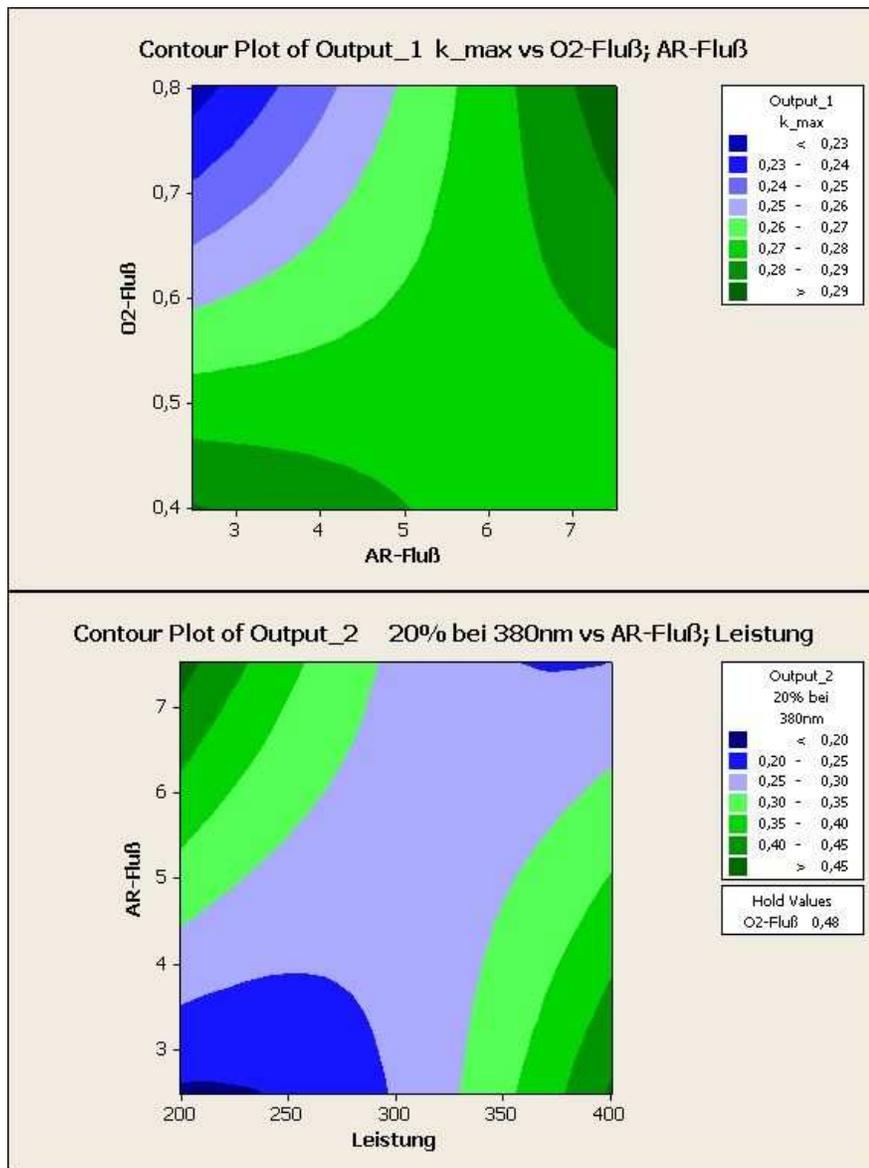


Abbildung 4.41: Darstellung der Ergebnisse der statistischen Auswertung in Form von Höhenprofilen: Auswirkung der Argon- und Sauerstoffflüsse auf den Absorptionskoeffizienten (links); Einfluss von Argonfluss und Sputterleistung auf die Transmission bei 380 nm (rechts)

Probe	Leistung [W]	Ar-Fluss [sccm]	O <sub>2</sub> -Fluss [sccm]	Dauer [min]
481	240	3,5	0,48	55
482	230	3,3	0,46	55
483	220	3	0,44	55

Tabelle 4.9: Letzte Proben für Versuchsplanung. Die Werte für die Sputterleistung, den Argon- und den Sauerstofffluss stammen aus der statistischen Auswertung der Probeneigenschaften aus Probenserie 5.

linear von den Referenzparametern aus auf den optimalen Parametersatz hin bewegen, ausgewählt und als Teil der sechsten Probenserie hergestellt.

**Probenserie 6** Die sechste Probenserie teilt sich in zwei Unterserien auf. Zum einen wurden drei Schichten für den Abschluss der statistischen Versuchsplanung und zum anderen dünne Proben mit einer Schichtdicke von etwa 20 nm hergestellt. In Tabelle 4.9 sind die Herstellungsparameter der drei Proben für die statistische Versuchsplanung aufgeführt. Abbildung 4.42 zeigt einen Vergleich der Transmissionsspektren von Referenzprobe 307 und den drei mit optimierten Herstellungsparametern hergestellten Proben. Man erkennt, dass die Transmissionswerte für Probe 307 bei Wellenlängen unter 400 nm immer über den Werten für die drei Proben aus Serie 6 liegen. Die Steigungen der Transmissionskurven im Bereich 380 bis 400 nm sind für die drei optimierten Proben höher, als bei der Referenzprobe, was man anhand des Einsatzes in Abbildung 4.42 sieht. Die Schichten mit optimierten Parametersätzen bieten also einen verbesserten Schutz gegen UV-Strahlung bei gleichzeitiger Farbneutralität.

Die Dicke der ZnOS-Schicht in einer vollständigen Antireflexbeschichtung würde in der Größenordnung von 20 nm liegen. Durch die Untersuchung dünner ZnOS-Schichten sollte letztendlich überprüft werden, ob das Materialsystem sich hierzu eignet. Es wurden vier Schichten mit Dicken von 21, 16 und zweimal 26 nm mit den Herstellungsparametern von Probe 307 (300 W Sputterleistung, 5 sccm Argonfluss, 0,6 sccm Sauerstofffluss) und Sputterzeiten von 45 s bei drei Proben und 30 s bei einer Probe hergestellt. Über die Ergebnisse der Ellipsometriemessungen, die bei Flabeg durchgeführt wurden, liegen uns keine Informationen vor.

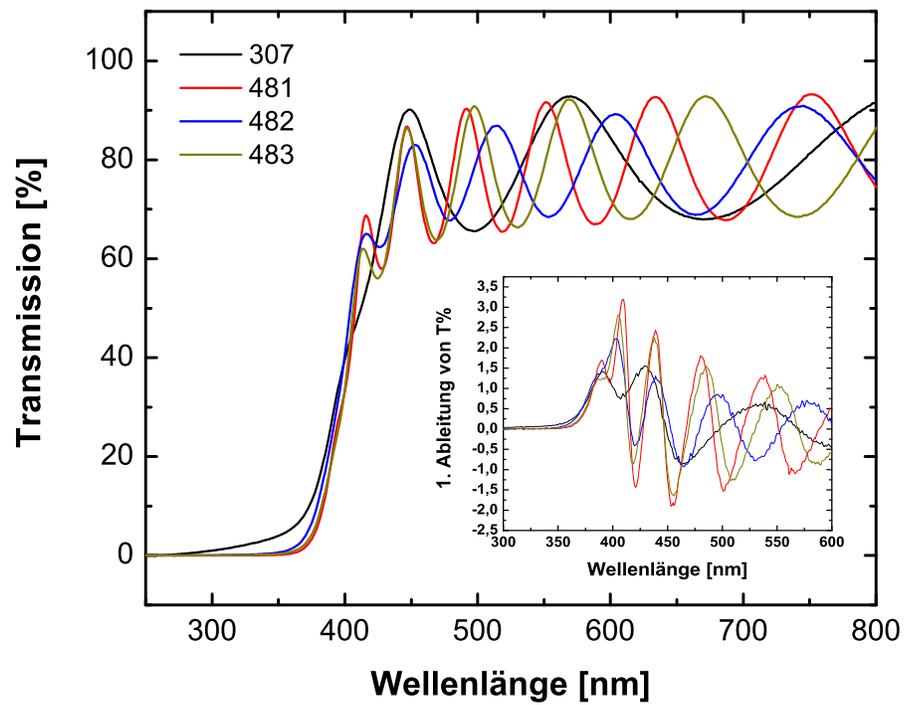


Abbildung 4.42: Transmissionsspektren der Referenzprobe 307 und der Proben mit den aus der statistischen Versuchsplanung gewonnenen Herstellungsparametern

# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

ZnOS- und ZnOSe-Dünnschichten wurden auf Saphir und Glas abgeschieden und ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Es stellte sich heraus, dass kristalline ZnOS-Schichten über den gesamten Legierungsbereich hergestellt werden konnten. Kristallines ZnOSe dagegen ließ sich nur in einem engen Randbereich herstellen. Die Löslichkeit von Sauerstoff in ZnSe bzw. von Selen in ZnO lag bei jeweils unter 10%. ZnOSe-Schichten mit dazwischen liegender Zusammensetzung waren amorph. Die Zusammensetzung der Schichten wurde mit XPS und RBS bestimmt, wobei beide Methoden unter Beachtung des Messfehlers übereinstimmende Werte lieferten. Durch XRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass sämtliche Schichten in der hexagonalen Wurzitstruktur vorliegen und dass die Lage des (0002)-Reflexes der XRD-Spektren durch die Zusammensetzung der Schicht bestimmt wird. So ließ sich die Zusammensetzung der Schichten, ohne auf aufwändigere Verfahren wie XPS oder RBS zurückgreifen zu müssen, direkt aus den Daten des XRD-Spektrums bestimmen.

Trägt man die Bandlücken der ZnOS- und ZnOSe-Schichten gegen die Zusammensetzung auf, so liegen die Messwerte annähernd auf einer Parabel. Da sich ZnOSe nur in den Randbereichen bei ZnO und ZnSe kristallin herstellen lässt, erhält man bei der Auftragung der Bandlücke gegen die Zusammensetzung nur die Randbereiche einer Parabel. Aus den so dargestellten Messwerten lässt sich der Bowingparameter  $b$  bestimmen. Für ZnOS beträgt

der Bowingparameter 3,0 eV und für ZnOSe 6,7 eV. Damit besitzen ZnOS und ZnOSe höhere Bowingparameter als die für ZnSeTe (1,4 eV [14]) und ZnSSe (ohne Bowingverhalten [33]) bekannten. Für kubisches ZnSTe wurde auch ein Bowingparameter von 3,0 eV wie bei ZnOS bestimmt [21].

Die Verwendung von ZnOS als UV-absorbierendes Material befindet sich bereits in der Erprobung. Wie die Zusammenhänge mit der Firma Flabeg im Rahmen des WOPAG-Projektes gezeigt hat, konnte durch den Einsatz von ZnOS der UV-Schutz einer Antireflexbeschichtung von 92% UV-Blockung auf 97% verbessert werden. Hierzu wurden die Herstellungsparameter daraufhin optimiert, eine ZnOS-Schicht mit einer Bandlücke von 3,27 eV zu erhalten, was einer Wellenlänge von 380 nm entspricht, bei der das sichtbare Lichtspektrum in den ultravioletten Wellenlängenbereich übergeht. Die Farbneutralität der ursprünglichen Antireflexschicht konnte mit der neuen UV-absorbierenden ZnOS-Schicht erhalten bleiben.

# Literaturliste

1. ZnO based ternary transparent conductors  
Polity, A.; Meyer, B. K.; Krämer, T.; Wang, C.; Haboeck, U.; Hoffmann, A.  
*physica status solidi (c)*, akzeptiert
2. Oxygen in sputter-deposited ZnTe thin films  
Merita, S.; Krämer, T.; Mogwitz, B.; Franz, B.; Polity, A.; & Meyer, B. K.  
*physica status solidi (c)*, 2006 , **3** , 960-963
3. Post-growth treatment effects on properties of  $CuInS_2$  thin films deposited by RF reactive sputtering  
He, Y.B.; Krämer, T.; Österreicher, I.; Polity, A.; Meyer, B. K. & Hardt, M.  
*Semiconductor Science and Technology*, 2005 , **20** , 685-692
4. Structural properties and bandgap bowing of  $ZnO_{1-x}S_x$  thin films deposited by reactive sputtering  
Meyer, B. K.; Polity, A.; Farangis, B.; He, Y.; Hasselkamp, D.; Krämer, T. & Wang, C.  
*Applied Physics Letters*, 2004 , **85** , 4929-4931
5. On the composition dependence of  $ZnO_{1-x}S_x$   
Meyer, B. K.; Polity, A.; Farangis, B.; He, Y.; Hasselkamp, D.; Krämer, T.; Wang, C.; Haboeck, U. & Hoffmann, A.  
*physica status solidi (c)*, 2004 , **1** , 694-697

6. Deposition of  $CuInS_2$  thin films by RF reactive sputtering with a ZnO:Al buffer layer  
He, Y.; Kriegseis, W.; Krämer, T.; Polity, A.; Hardt, M.; Szyszka, B. & Meyer, B. K.  
*Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003 , **64** , 2075-2079
7. Influence of the preparation conditions on the properties of  $CuInS_2$  films deposited by one-stage RF reactive sputtering  
Y. He; W. Kriegseis; J. Bläsing; A. Polity; T. Krämer; D. Hasselkamp; B. K. Meyer; M. Hardt & A. Krost  
*Thin Solid Films*, 2003 , **431-432** , 126-130
8. Preparation and characterization of highly (112)-oriented  $CuInS_2$  films deposited by a one-stage RF reactive sputtering process  
Y. He; T. Krämer; A. Polity; R. Gregor; W. Kriegseis; I. Österreicher; D. Hasselkamp & B. K. Meyer  
*Thin Solid Films*, 2003 , **431-432** , 231-236
9. Highly (112)-oriented  $CuInS_2$  thin films deposited by a one-stage reactive sputtering process  
Y. He; T. Krämer; I. Österreicher; A. Polity; R. Gregor; W. Kriegseis; D. Hasselkamp & B. K. Meyer  
*Japanese Journal of Applied Physics*, 2002 , **41** , L484-L486
10. Surface and structural characterization of  $CuInS_2$  thin films deposited by one-stage RF reactive sputtering  
Y. He; I. Österreicher; T. Krämer; A. Polity; W. Kriegseis; B. K. Meyer & M. Hardt  
*International Journal of Modern Physics B*, 2002 , **16** , 4380-4386
11. Post-growth treatments on  $CuInS_2$  thin films deposited by RF reactive sputtering  
Y. He; T. Krämer; A. Polity; M. Hardt & B. K. Meyer  
*Advanced Nanomaterials and Nanodevices*, 2002

12. (001)-textured  $CuInS_2$  thin films deposited by RF reactive sputtering  
Y. He; W. Kriegseis; J. Bläsing; A. Polity; T. Krämer; D. Hasselkamp;  
B. K. Meyer; M. Hardt & A. Krost  
*Japanese Journal of Applied Physics*, 2002 , 1 , 4630-4634

# Literaturverzeichnis

- [1] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto, *First-order raman effect in wurtzite-type crystals*, Physical Review **181** (1968), 1351–1363.
- [2] A. B. M. Almamun Ashrafi, Akio Ueta, Adrian Avramescu, Hidekazu Kumano, Ikuo Suemune, Young-Woo Ok, and Tae-Yeon Seong, *Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers*, Applied Physics Letters **76** (2000), no. 5, 550–552.
- [3] O. Brafman and S. S. Mitra, *Raman effect in wurtzite- and zinc-blende-type zns single crystals*, Physical Review **171** (1968), 931–934.
- [4] M. J. S. P. Brasil, R. E. Nahory, F. S. Turco-Sandroff, H. L. Gilchrist, and R. J. Martin, *Evolution of the band gap and the dominant radiative recombination center versus the composition for ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> alloys grown by molecular beam epitaxy*, Applied Physics Letters **58** (1991), no. 22, 2509–2511.
- [5] Rubin Braunstein, Arnold R. Moore, and Frank Herman, *Intrinsic optical absorption in germanium-silicon alloys*, Physical Review **109** (1958), 695–710.
- [6] D. Briggs and M. P. Seah (eds.), *Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1983.
- [7] J. M. Calleja and Manuel Cardona, *Resonant raman scattering in zno*, Physical Review B **16** (1977), 3753–3761.

- [8] Manuel Cardona, *Optical properties of the silver and cuprous halides*, Physical Review **129** (1963), no. 1, 69–78.
- [9] I. F. Chang and S. S. Mitra, *Application of a modified random-element-isodisplacement model to long-wavelength optic phonons of mixed crystals*, Physical Review **172** (1968), 924–933.
- [10] Liang-Yih Chen, Jia-Jiun Wang, Wen-Hwa Chen, and Franklin Chau-Nan Hong, *Hydrogen-doped high conductivity ZnO films deposited by RF magnetron sputtering*, Applied Physics Letters **85** (2004), no. 23, 5628–5630.
- [11] Wei-Kan Chu, James W. Mayer, and Marc-A. Nicolet, *Backscattering spectrometry*, New York, Academic Press, 1978.
- [12] Chris G. Van de Walle, *Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide*, Physical Review Letters **85** (2000), no. 5, 1012–1015.
- [13] Hartmut Frey (ed.), *Vakuumbeschichtung*, VDI-Verlag, 1995.
- [14] B. Freytag, P. Pavone, U. Rössler, K. Wolf, S. Lankes, G. Schütz, A. Naimov, S. Jilka, H. Stanzl, and W. Gebhardt, *Bandgap bowing and spontaneous ordering in  $ZnSe_xTe_{1-x}$* , Solid State Communications **94** (1995), no. 2, 103–106.
- [15] X.D. Gao, X.M. Li, and W.D. Yu, *Structure and UV photoluminescence of nanocrystalline ZnO films prepared by thermal oxidation of ZnS films*, Materials Science and Engineering B **113** (2004), no. 3, 274–278.
- [16] David S. Ginley and Clark Bright (eds.), *MRS Bulletin: Transparent Conducting Oxides*, 2000.
- [17] Th. Glatzel, H. Steigert, R. Klenk, and M.Ch. Lux-Steiner,  *$Zn_{1-x}Mg_xO$  as a Window Layer in Completely Cd-Free  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  Based Thin Film Solar Cells*, Technical Digest of the International PVSEC-14, 2004, pp. 707–708.

- [18] Walter Gordy and W. J. Orville Thomas, *Electronegativities of the Elements*, The Journal of Chemical Physics **24** (1956), no. 2, 439–444.
- [19] Brigitt Koppelhuber-Bitschnau Harald Krischner, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg, 1994.
- [20] Y. B. He, W. Kriegseis, B. K. Meyer, A. Polity, and M. Serafin, *Heteroepitaxial growth of CuInS<sub>2</sub> thin films on sapphire by radio frequency reactive sputtering*, Applied Physics Letters **83** (2003), 1743–1745.
- [21] R Hill and D Richardson, *The variation of energy gap with composition in ZnS-Te alloys*, Journal of Physics C: Solid State Physics **6** (1973), L115–L119.
- [22] Detlev M. Hofmann, Albrecht Hofstaetter, Frank Leiter, Huijuan Zhou, Frank Henecker, Bruno K. Meyer, Sergei B. Orlinskii, Jan Schmidt, and Pavel G. Baranov, *Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide*, Physical Review Letters **88** (2002), 045504.
- [23] S. Höfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer Verlag, 1996.
- [24] B. Monemar I. A. Buyanova, W. M. Chen, *Electronic Properties of Ga(In)NAs Alloys*, MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research **6** (2001), 2.
- [25] H. Ibach (ed.), *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*, Springer Verlag, 1977.
- [26] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, H. Shibata, K. Matsubara, K. Nakahara, H. Takasu, and S. Niki, *Bandgap Engineering of ZnO Using Se*, physica status solidi (b) **229** (2002), no. 2, 887–890.
- [27] K. Iwata, A. Yamada, P. Fons, K. Matsubara, and S. Niki, *Natural ordering of ZnO<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> grown by radical source MBE*, Journal of Crystal Growth **251** (2003), no. 1-4, 633–637.

- [28] Ahalapitiya H. Jayatissa, *Preparation of gallium-doped ZnO films by oxidized ZnS films*, Semiconductor Science and Technology **18** (2003), L27–L30.
- [29] Everett R. Johnson and Schuyler M. Christian, *Some Properties of Germanium-Silicon Alloys*, Physical Review **95** (1954), 560–561.
- [30] Kun Ho Kim, Ki Cheol Park, and Dae Young Ma, *Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering*, Journal of Applied Physics **81** (1997), no. 12, 7764–7772.
- [31] Wilhelm Kleppmann, *Taschenbuch Versuchsplanung*, Hanser Fachbuchverlag, 2003.
- [32] Masahiko Kondow, Kazuhisa Uomi, Atsuko Niwa, Takeshi Kitatani, Seiji Watahiki, and Yoshiaki Yazawa, *GaInNAs: A Novel Material for Long-Wavelength-Range Laser Diodes with Excellent High-Temperature Performance*, Japanese Journal of Applied Physics **35** (1995), 1273–1275.
- [33] S. Larach, R. E. Shrader, and C. F. Stocker, *Anomalous Variation of Band Gap with Composition in Zinc Sulfo- and Seleno-Tellurides*, Physical Review **108** (1957), no. 3, 587–589.
- [34] D.W. Ma, Z.Z. Ye, H.M. Lu, J.Y. Huang, B.H. Zhao, L.P. Zhu, H.J. Zhang, and P.M. He, *Sputtering deposited ternary  $Zn_{1-x}Cd_xO$  crystal films on Si(111) substrates*, Thin Solid Films **461** (2004), no. 2, 250–255.
- [35] T. Makino, C. H. Chia, Nguen T. Tuan, H. D. Sun, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma, *Room-temperature luminescence of excitons in ZnO/(Mg, Zn)O multiple quantum wells on lattice-matched substrates*, Applied Physics Letters **77** (2000), no. 7, 975–977.
- [36] Roger Mead, *The Design of Experiments: Statistical Principles for Practical Applications*, Cambridge University Press, 1990.

- [37] D. Meister, *Elektrische und optische Charakterisierung von Galliumnitrid*, Ph.D. thesis, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig Universität Giessen, 2001.
- [38] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, Th. Krämer, and C. Wang, *Structural properties and bandgap bowing of  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  thin films deposited by reactive sputtering*, Applied Physica Letters **85** (2004), no. 21, 4929–4931.
- [39] Bruno K. Meyer, Angelika Polity, Baker Farangis, Yunbin He, Dietmar Hasselkamp, Thorsten Krämer, Changzhong Wang, Ute Haboeck, and Axel Hoffmann, *On the composition dependence of  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$* , physica status solidi (c) **1** (2004), no. 4, 694–697.
- [40] Tadatsugu Minami, Takashi Yamamoto, and Toshihiro Miyata, *Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering*, Thin solid films **366** (2000), 63–68.
- [41] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy; A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS data*, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [42] Y. Nabetani, Y. Ito, T. Mukawa, T. Okuno, T. Kato, T. Matsumoto, and T. Hirai, *MBE growth of  $\text{ZnSSeO}$  alloy using ZnS as a sulfur source*, physica status solidi (b) **241** (2003), no. 3, 595–598.
- [43] Y. Nabetani, T. Mukawa, Y. Ito, T. Kato, and T. Matsumoto, *Epitaxial growth and large band-gap bowing of  $\text{ZnSeO}$  alloy*, Applied Physics Letters **83** (2003), no. 6, 1148–1150.
- [44] D. E. Newbury, D. C. Joy, P. Echlin, C. E. Fiori, and J. I. Goldstein, *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microscopy*, Plenum Press, 1986.
- [45] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1971.

- [46] P. Parayanthal and Fred H. Pollak, *Raman Scattering in Alloy Semiconductors: Spatial Correlation model*.
- [47] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Yong Zhang, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and Sarah R. Kurtz, *Nitrogen-Activated Transitions, Level Repulsion, and Band Gap Reduction in GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> with x < 0.03*, Physical Review Letters **82** (1999), no. 16, 3312–3315.
- [48] A. Polity, B. K. Meyer, T. Krämer, C. Wang, U. Haboeck, and A. Hoffmann, *Zno based ternary transparent conductors*.
- [49] G. Pozina, I. G. Ivanov, B. Monemar, J.V. Thordson, and T.G. Andersson, *Optical Properties of GaNAs Grown by MBE*, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **3** (1998), 29.
- [50] D. Ruger and P. Hansma, *Atomic force microscopy*, Phys. Today **43** (1990), 23–30.
- [51] Karlheinz Seeger, *Semiconductor physics*, Springer, 2004.
- [52] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, *Band Anticrossing in GaInNAs Alloys*, Physical Review Letters **82** (1999), no. 6, 1221–1224.
- [53] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and Sarah R. Kurtz, *Effect of nitrogen on the band structure of GaInNAs alloys*, Journal of Applied Physica **86** (1999), no. 4, 2349–2351.
- [54] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, J. Wu, E. E. Haller, Y. Nabetani, T. Mukawa, Y. Ito, and T. Matsumoto, *Effect of oxygen on the electronic band structure in ZnO<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> alloys*, Applied Physics Letters **83** (2003), no. 2, 299–301.
- [55] Donald L. Smith, *Thin-film deposition: Principles and practice*, McGraw-Hill Education, 1995.

- [56] Bernd Szyszka, *Reaktives Magnetronspütern von transparenten und leitfähigen Oxidschichten*, Ph.D. thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1999.
- [57] W. Taylor, *The raman spectra of cubic zinc selenide and telluride*, Physics Letters A **24** (1967), 556–558.
- [58] C.B. Thomas, H.S. Reehal, A.J. Warren, and J.M. Gallego, *Electrical conductivity of Al-implanted films of ZnS*, Applied Physics Letters **38** (1981), no. 10, 736–738.
- [59] L.J. van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Technical Review **20**.
- [60] J. A. Van Vechten, *Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. II. Ionization Potentials and Interband Transition Energies*, Physical Review **187** (1969), 1007–1020.
- [61] L. Vegard, *Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome*, Zeitschrift für Physik A **5** (1921), 17–26.
- [62] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Dover Publications, 1990.
- [63] I. M. Watt, *Principles and Practice of Electron Microscopy*, Cambridge University Press, 1985.
- [64] Su-Huai Wei and Alex Zunger, *Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys*, Journal of Applied Physics **78** (1995), no. 6, 3846–3856.
- [65] Su Huai Wei and Alex Zunger, *Giant and Composition-Dependent Optical Bowing Coefficient in GaAsN Alloys*, Physical Review Letters **76** (1996), no. 4, 664–667.
- [66] O. C. Wells, *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill Book Company, 1974.

- [67] Colin A. Wolden, Teresa M. Barnes, Jason B. Baxter, and Eray S. Aydil, *Infrared detection of hydrogen-generated free carriers in polycrystalline ZnO thin films*, Journal of Applied Physics **97** (2005), 043522.
- [68] Y.-Z. Yoo, Zheng-Wu Jin, T. Chikyow, T. Fukumura, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *S doping in ZnO film by supplying ZnS species with pulsed-laser-deposition method*, Applied Physics Letters **81** (2002), no. 20, 3798–3800.
- [69] E. B. Yousfi, T. Asikainen, V. Pietu, P. Cowache, M. Powalla, and D. Lincot, *Cadmium-free buffer layers deposited by atomic layer epitaxy for copper indium diselenide solar cells*, Thin solid films **361-362** (2000), 183–186.