



## Transparente leitfähige Oxide - Grundlagen und Anwendungen in der flexiblen Elektronik

Transparente, leitfähige Oxide (TCO) sind eine wichtige Komponente in optischen Anwendungen wie Solarzellen und Displays. Von zunehmender Wichtigkeit ist der Werkstoff ZnO. Der Workshop widmet sich Aspekten der physikalischen Grundlagen, neuartigen Nanostrukturen, der industriellen Anlagentechnik und kommerziellen Anwendungen.

- **ZnO-Epitaxie**
- **Physikalische Eigenschaften von TCO**
- **TCO-Anlagentechnik**
- **Anwendungen von TCO**

**29.-30. März 2004**  
**Universität Leipzig**  
**Institut für Experimentelle Physik II**  
**Linnéstr. 5, 04103 Leipzig**  
**Kleiner Hörsaal**

### Organisation

Prof. Dr. Marius Grundmann, Universität Leipzig  
 Dr. Alexander Braun, Solarion GmbH, Leipzig

**Weitere Informationen zu Unterkunft und Veranstaltungsort** unter  
<http://www.uni-leipzig.de/~hlp/tco2004/>

Unterstützt durch die BMBF-Initiative "Innovative regionale Wachstumskerne" im Rahmen des Projekts INNOCIS und die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen der Forschergruppe 522.





## Programm

### **Montag, 29.3.2004**

---

14:00-14:15 Begrüßung  
Marius Grundmann, Universität Leipzig  
Peter Gutjahr-Löser, Kanzler der Universität Leipzig

#### **ZnO-Epitaxie** (chair: C. Klingshirn)

14:15-14:45 Alois Krost, Universität Magdeburg  
Herstellung von ZnO mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie  
14:45-15:15 Michael Lorenz, Universität Leipzig  
Epitaxie von ZnO-Dünnschichten mittels gepulster Laserdeposition  
15:15-15:45 Klaus Thonke, Universität Ulm  
ZnO-Nanostrukturen: Punkte, Ringe und Säulen  
15:45-16:30 Kaffeepause

#### **TCO-Anlagentechnik** (chair: M. Grundmann)

16:30-17:00 Martin Weigert, W.C. Heraeus GmbH & Co. KG, Thin Film Materials Division  
Targetentwicklung für TCO-Prozesse  
17:00-17:30 Martin Dimer, von ARDENNE Anlagentechnik GmbH, Dresden  
Sputtertechnik für TCOs  
17:30-18:00 Lutz Köhler, FHR Anlagenbau GmbH, Ottendorf-Okrilla  
Rolle zu Rolle Beschichtung auf Polyimid Folien für hohe Abscheidetemperaturen  
18:00-18:30 Mathias Schubert, Universität Leipzig  
In-situ-Charakterisierung: Ellipsometrie und Ramanstreuung  
ab 19:00 Abendessen (Buffet in der Aula)

## **Dienstag, 30.3.2004**

---

### **Physikalische Eigenschaften von TCO** (chair: A. Krost)

- 09:00-09:30 Bruno Meyer, Universität Giessen  
Identifizierung von Donatoren in ZnO
- 09:30-10:00 Marius Grundmann, Universität Leipzig  
Herstellung und Eigenschaften von ZnO-Nanokristallen
- 10:00-10:30 Claus Klingshirn, Universität Karlsruhe  
Lasereigenschaften von ZnO
- 10:30-11:00 Klaus Ellmer, Hahn-Meitner-Institut, Berlin  
Beweglichkeitsbegrenzung von entartet dotierten Zinkoxidschichten und deren mögliche Überwindung
- 11:00-11:30 Kaffeepause

### **Anwendungen von TCO** (chair: A. Braun)

- 11:30-12:00 Matthias Fahland, Fraunhofer Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik  
Beschichtung von Kunststofffolien mit TCO - Erfahrung aus der F+E-Praxis
- 12:00-12:30 Gerd Lippold, Solarion GmbH, Leipzig  
TCOs für flexible Solarzellen
- 12:30 Schlussworte  
Alexander Braun, Solarion GmbH
- 12:45-14:00 Mittagessen (Mensa)
- 14:00-15:30 **Laborführung Universität Leipzig**  
Ionenbeschleuniger LIPSION (Prof. T. Butz)  
Gepulste Laserdeposition von Oxiden (Dr. M. Lorenz)  
Ortsaufgelöste Kathodolumineszenz (Prof. M. Grundmann)  
FIR-UV Ellipsometrie (Dr. M. Schubert)
- 15:30-17:00 **Firmenführung Solarion GmbH** (Dr. G. Lippold)  
Rolle-zu-Rolle Beschichtung von flexiblen Solarzellen



**29.3.2003, 14:15**

## **Herstellung von ZnO mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie**

**Alois Krost**

**Institut für Experimentelle Physik**

**Fakultät für Naturwissenschaften**

**Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg**

**Postfach 4120, 39016 Magdeburg, Germany**

ZnO is an interesting wide-gap semiconductor for a variety of electronic, optoelectronic, and sensor applications. Although ZnO substrates are available their fair quality and nucleation problems are still a problem for the homoepitaxial growth of ZnO. We present the growth of ZnO by metalorganic chemical vapor phase epitaxy on GaN on Si or GaN on sapphire templates. We developed a two step growth process and achieve high quality ZnO layers with XRD rocking curve FWHMs of the (0002) reflection of  $\sim 180''$  and narrow cathodoluminescence of 1.3 meV of the dominant I8 emission. For the growth of ZnO we grow a low-temperature buffer layer using tert-butanol at 450°C and a second high-temperature ZnO layer is grown at 850-950°C using N<sub>2</sub>O.

So far, all layers were n-type. For the application in devices p-type doping is still a major problem and has until now not worked out to be reliable enough to produce a p-n homojunction device. We have investigated several nitrogen sources as NH<sub>3</sub>, UDMHy and NO for doping. While no or only a low amount of nitrogen can be incorporated using NO we observe a brownish colour of the samples when using NH<sub>3</sub> or UDMHy for higher dopant flows. With it we also find an increase in the electron carrier concentration from 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> to above 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>. Thus, these nitrogen precursors do not support p-type conductivity for higher flows. Because the crystalline quality degrades as can be seen in XRD measurements p-type doping is likely only possible in a small parameter window. For some samples grown with lower dopant flows we observe a decrease in the carrier concentration upon annealing. Especially when using UDMHy we observe N-correlated luminescence and phonon replica up to the fifth order. We will present details of the growth process and latest results on N-doping.





**29.3.2003, 14:45**

## **Epitaxie von ZnO-Dünnschichten mittels Gepulster Laserdeposition**

**M. Lorenz  
Institut für Experimentelle Physik II  
Universität Leipzig**

Beginnend mit einer kurzen Vorstellung der Züchtungsmethode Pulsed Laser Deposition (PLD) wird ein Überblick über die bisherigen Arbeiten in der Arbeitsgruppe Grundmann zur Darstellung nominell undotierter und dotierter ZnO Dünnschichten gegeben.

Highlights dieser Aktivitäten sind:

- a) undotierte ZnO Filme mit hoher Elektronenbeweglichkeit bei 300K.
- b) undotierte ZnO Filme bis 2-Zoll Substratdurchmesser als MOCVD-Template
- c) Reduzierung von Interdiffusionseffekten und dadurch der Konzentration freier Träger durch Pufferschichten.
- d) Dotierte ZnO Filme mit besonders hoher Lumineszenzausbeute für Anwendungen als Szintillator.
- e) Erste ZnO:Mn Filme mit hoher Sättigungsmagnetisierung

Weiterhin wird auf die umfangreichen Aktivitäten auf dem Weg zu p-leitenden ZnO Schichten und auf die ersten Versuche zu ZnO-MgO Bragg-Reflektoren eingegangen.

Literatur:

M. Lorenz, E. M. Kaidashev, H. von Wenckstern, V. Riede, C. Bundesmann, D. Spemann, G. Benndorf, H. Hochmuth, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, M. Grundmann  
*Optical and electrical properties of epitaxial (Mg, Cd)<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O, ZnO, and ZnO:(Ga, Al) thin films on c-plane sapphire grown by pulsed laser deposition*  
Solid State Electronics 47, 2205 (2003).

E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern, J. Lenzner, G. Benndorf, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, K.-H. Han, H. Hochmuth, C. Bundesmann, V. Riede, M. Grundmann  
*High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition*  
Appl. Phys. Lett. 82, 3901 (2003).

C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, M. Grundmann  
*Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga and Li*  
Appl. Phys. Lett. 83, 1974 (2003).

H. von Wenckstern, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. Hochmuth, G. Biehne, J. Lenzner, V. Gottschalch, R. Pickenhain, M. Grundmann  
*Lateral homogeneity of Schottky contacts on n-type ZnO*  
Appl. Phys. Lett. 84 No. 1, 79 (2004).

M. Lorenz, H. Hochmuth, R. Schmidt-Grund, E.M. Kaidashev, M. Grundmann  
*Advances of pulsed laser deposition of ZnO thin films*  
Annalen der Physik 13 59-61 (2004).







**29.3.2003, 15:15**

## **ZnO-Nanostrukturen: Punkte, Ringe und Säulen**

**A. Ladenburger<sup>a</sup>, M. Haupt<sup>a</sup>, A. Reiser<sup>a</sup>, X. Cao<sup>a</sup>, H. Xu<sup>b</sup>,  
W. Goedel<sup>b</sup>, H. Rauscher<sup>c</sup>, A. Waag<sup>a</sup>, R. Sauer<sup>a</sup>, K. Thonke<sup>a</sup>**

**<sup>a</sup>Abteilung Halbleiterphysik, Universität Ulm**

**<sup>b</sup>Abteilung Organische Chemie III, Universität Ulm**

**<sup>c</sup>Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse, Univ. Ulm**

Halbleiter-Nanostrukturen aus Zinkoxid mit Größen bis herab zu wenigen Nanometern können in verschiedenen, hoch-parallel arbeitenden selbstorganisierenden Prozessen definiert werden mit der Hilfe von Polymeren. Hierbei kommen sowohl sogenannte „top-down“ als auch „bottom-up“ Verfahren zur endgültigen Strukturierung zum Einsatz.

Die kleinsten Strukturen erhält man unter Verwendung von Mizellen, die sich aus Diblock-Copolymeren in Lösung bilden<sup>1</sup>. Wir verwenden z.B. Polystyrol-Poly(2-Vinylpyridin)-Ketten mit typischen Teilblock-Längen von 1000 und 400 Einheiten, die Mizellen mit ca. 10 nm Durchmesser bilden. Diese Mizellen werden mit Salzen wie ZnCl<sub>2</sub> oder CdCl<sub>2</sub> beladen. Im Tauchverfahren bringt man geordnete Monoschichten dieser Mizellen auf Substrate wie z.B. Silizium oder Saphir auf. Eine Behandlung im Sauerstoffplasma beseitigt in einem Schritt das Polymer und wandelt die Metallsalze in Metalloxide um. Hiermit entstehen (Zn,Cd)O-Nanokristalle mit einem Durchmesser von ca. 8 nm und Abstand von 80 nm.

Alternativ kann man mittels der Mizellen und Goldsalzen zuerst Goldpunkte auf einem ZnO-Substrat erzeugen, die man dann als Ätzmasken in einem stark anisotropen Ätzprozess verwendet. Hiermit wird ein „top-down“-Weg zur Herstellung von Säulen mit sehr kleinem Durchmesser eröffnet. Im „bottom-up“-Verfahren kommen die Goldpunkte als geordnete Nano-Katalysatoren zum Einsatz. Auf Saphir-Substraten erlauben sie das Wachstum von sehr hohen ZnO-Säulen mit dem „vapour liquid solid“-Verfahren. Die Säulen, die gemäß ihren Photolumineszenzspektren eine sehr hohe Materialgüte haben, werden in Durchmesser und Ort von den Au-Punkten kontrolliert.

Etwas größere Strukturen mit typischen Durchmessern von 200 nm erhält man mit nanoporösen Masken<sup>2</sup>. Hierzu werden präparierte Kolloidteilchen mit Monomeren auf Wasser aufgebracht. Deren hexagonal dicht gepackte Anordnung wird nach Polymerisation fixiert, und die Kolloidteilchen entfernt. Die resultierende nanoporöse Maske dient einerseits als Schablone zur Bildung von (Zn,Cd)O-Ringen: (Zn,Cd)-Salze werden eingefüllt, die selektiv die Wand benetzen. In einem Sauerstoffplasma werden sie in mikrokristallines (Zn,Cd)O umgewandelt, wobei gleichzeitig das Polymer entfernt wird. Nach Ausheilen zeigen die Ringe die typische ZnO-Bandkanten-Photolumineszenz. Andererseits können die nanoporösen Masken mit Metallen bedampft werden, die nach Entfernen der Maske an den Positionen der Löcher Nano-Metallscheiben hinterlassen. Diese können wieder zur Säulenherstellung per anisotropen Ätzprozessen dienen, aber auch als geordnete Katalysatoren Verwendung finden.

<sup>1</sup> Ref.: J. Spatz, Th. Herzog, St. Mössmer, P. Ziemann, M. Möller, ACS Symp. Ser. 706, 12 (1997)

<sup>2</sup> H. Xu, W. A. Gödel, Langmuir **19**, 4950 (2003)





**29.3.2003, 16:30**

## **Targetentwicklung für TCO-Prozesse**

**M. Weigert**

**W.C. Heraeus - Thin Film Materials Division, Hanau**

Für die Dünnschicht-Photovoltaik sind leistungsfähige und kostengünstige TCO-Schichten ein wesentlicher Erfolgsfaktor. In der industriellen (Pilot-) Produktion scheint sich die großflächige PVD Abscheidung als geeignetes Herstellungsverfahren für TCO's durchzusetzen. Für CIS Photovoltaik wird in der Regel ZnO:Al TCO eingesetzt, für CdS-Photovoltaik ist  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  (ITO) derzeit das TCO der Wahl. Aber auch für a-Si Zellen wird an PVD-Lösungen gearbeitet. Einer der wesentlichen Kostenfaktoren für die TCO-Produktion ist das PVD Verbrauchsmaterial, das Sputtertarget.

In diesem Vortrag werden die verschiedenen Möglichkeiten, leistungsfähige TCO Dünnschichten zu produzieren, diskutiert. Ein wichtiger Aspekt dazu ist zunächst die Rohstoffverfügbarkeit der jeweiligen Materialien. Insbesondere beim Indium ist bereits der derzeitige Verbrauch der Dünnschichtindustrie sehr hoch, getrieben von der Flachbildschirm-Industrie.

Grundsätzlich können TCO's entweder durch Reaktivprozesse von metallischen Targets oder direkt durch Verwendung keramischer Targets hergestellt werden. Qualitativ hochwertige TCO-Schichten auf Indium-Basis können industriell reproduzierbar nur durch Verwendung von Keramik-Targets hergestellt werden. Für Zink-Oxid basierte Systeme ist noch nicht entschieden, welche Art der Sputterprozessführung sich langfristig durchsetzen wird.

Es wird weiterhin ein Überblick über die Fertigungsverfahren zur Herstellung von Sputtertargets gegeben. Insbesondere bei der Herstellung keramischer ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Targets (ZAO) konnten in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte, insbesondere durch Optimierungen am Sinterverfahren erzielt werden, so dass für dieses keramische Targetmaterial deutliche Kostensenkungen möglich wurden.

Schließlich werden einige der wesentlichen Prozessparameter und Störfaktoren bei der PVD-Beschichtung mit TCO's diskutiert. Insbesondere die Faktoren Substrattemperatur und Einfluss der Sputteratmosphäre spielen bei der TCO Herstellung eine bedeutende Rolle. Manche Faktoren wie z.B. optimale Dotandenkonzentration bei ZAO sind derzeit sogar noch in Diskussion.

Abschließend werden Möglichkeiten diskutiert, durch Synergien mit der großflächigen Architekturglasbeschichtung, langfristig noch kostengünstigere TCO's zu erreichen. Eine Möglichkeit böte hier auch der Einsatz rotierender Sputterkathoden.





**29.3.2003, 17:00**

## **Sputtertechnik für TCOs**

**M. Dimer**

**VON ARDENNE ANLAGENTECHNIK GMBH**

Transparente und leitfähige Oxide (TCO) begegnen uns in immer mehr Produkten des alltäglichen Lebens. Sie werden z.B. eingesetzt als transparente leitfähige Elektrodenschichten in Solarzellen, in optischen Schichtsystemen zur Erzielung von antistatischen Eigenschaften, in Displays oder auch als leitfähige Schichten zur Abschirmung von elektromagnetischer Strahlung.

Neben anderen Verfahren zur Abscheidung von TCOs, wie z.B. LPCVD- und APCVD-Verfahren, hat sich das Magnetronsputtern durchgesetzt.

In dem Vortrag werden Beispiele von verschiedenen Anlagentypen für die Sputtertechnik vorgestellt. Die Art, Größe und Beschaffenheit der Substrate bestimmen zusammen mit dem erforderlichen Durchsatz und der Technologie den Typ und die Ausgestaltung der Sputteranlage.

Die Beschichtung von Wafern und Glas erfolgt in so genannten Schleusen-, Batch- oder In-line Anlagen.

Zu den Schleusenanlagen sind die Clusteranlagen zu zählen. Dabei handelt es sich um Anlagen, die abhängig von den weiter abzuschneidenden Schichten mit mehreren Prozesskammern ausgestattet werden können. Die Prozesskammern sind mit einer zentralen Transferkammer verbunden, die einen Roboter enthält, der die Substrate aus den Schleusen in die Prozesskammern transportiert. Die Reihenfolge der Beschichtungsprozesse kann beliebig variiert und mehrere Substrate können gleichzeitig beschichtet werden. Mit dieser Anlagentechnik kann daher sehr flexibel auf veränderte technologische Anforderungen reagiert werden.

Folien oder Metallbänder liegen oft als Bandmaterial vor und werden in Rollcoatern, z.B. mit Antireflex-Antistatik-Schichtsystemen (ARAS) oder auch mit Schichtsystemen aus der Photovoltaik, beschichtet.

In-line-Anlagen oder auch Air-to-air-Bandanlagen werden zur hochproduktiven Beschichtung von flachen oder bandförmigen Substraten eingesetzt. Bei diesem Anlagentyp werden die Substrate über Schleusensysteme stufenweise von Atmosphärendruck in den Vakuumdruckbereich ein- und wieder ausgeschleust.

Seit einigen Jahren wird intensiv an kostengünstigeren Verfahren zu Abscheidung von TCOs gearbeitet. Industriell durchgesetzt hat sich das Sputtern von keramischen Oxidtargets. Die eingesetzten Sputterverfahren sind stabil und robust, jedoch aufgrund der relativ hohen Targetkosten kostenintensiv. Durch die Verwendung von metallischen Legierungstargets können bei der Abscheidung von aluminiumdotiertem Zinkoxid (ZAO) erhebliche Kosten eingespart werden. Zur Erzielung der erforderlichen Schichteigenschaften, wie hoher Transmission und niedrigem spez. Widerstand, sind die Prozesse zwischen dem metallischen und oxidischen Betriebsbereich, im so genannten Übergangsbereich, zu stabilisieren und zu fahren. Um dieses zu gewährleisten, werden spezielle Prozessregelungen unter Verwendung von Plasma-Emissions-Monitoren (PEM) eingesetzt, die kurz erläutert werden.

Neueste Entwicklungen zielen zudem auf eine höhere Targetausnutzung und eine geringere Partikelbelastung der Substrate. Hierzu werden erste Ergebnisse zum reaktiven Sputtern von ZAO von Rohr-Magnetrons (rotatables) vorgestellt.



**29.3.2003, 17:30**

## **Rolle zu Rolle Beschichtung auf Polyimid Folien bei hohen Abscheidetemperaturen**

**L. Köhler  
FHR Anlagenbau GmbH,  
Ottendorf-Okrilla**

FHR Anlagenbau ist eine seit über 10 Jahren erfolgreiche Hochtechnologie-Firma auf dem Gebiet des Anlagenbaus für Vakuumbeschichtung und Strukturierungstechnik. Im Rahmen eines Auftrages der Fa. Solarion für die Entwicklung und Produktion von Dünnschichtsolarzellen wurden drei nahezu baugleiche Anlagen realisiert:

Anlage 1: DC Sputtern von Mo, Ti

Anlage 2: Verdampfen von In, Cu, Ga, Se

Anlage 3: DC und HF Sputtern von ZnO.

Eine Prozesskammer ist in den Abbildungen gezeigt. Im Vortrag wird auf die Lösung von Problemen und die Realisierung des Bandwickelwerkes, der geheizten Beschichtungswalze, der vakuumtechnischen und thermischen Separation der Prozesskammern sowie der Einbindung von in-situ Analytik.

Das Anlagenkonzept erfüllt in vieler Hinsicht heutige und künftige Anforderungen an flexible Elektronik hinsichtlich der Eignung für entsprechende Substratmaterialien.

- Das Anlagenkonzept ist für weitere Technologien ausbaubar: z.B. PECVD, Trockenätzen, Annealing.
- Die Anlagengröße ist optimal für Entwicklung, Pilot- und Kleinproduktion. Eine Skalierung ist möglich.
- Die Prozeßüberwachung durch in situ Meßtechnik wurde innerhalb eines Verbundprojektes erfolgreich erprobt.
- Die Röntgenfluoreszenz wird derzeit für die Prozesssteuerung verwendet.
- Die Temperaturregelung der einzelnen Verdampfer eignet sich gut, um Stöchiometrie und Homogenität der Schicht zu beeinflussen.
- Mit der Bandgeschwindigkeit kann man lediglich die Schichtdicke beeinflussen.
- Die Temperatur der Beschichtungswalze hat ebenfalls einen großen Einfluss, sollte aber auf Grund ihrer Masse und der damit verbundenen thermischen Trägheit, konstant gehalten werden.



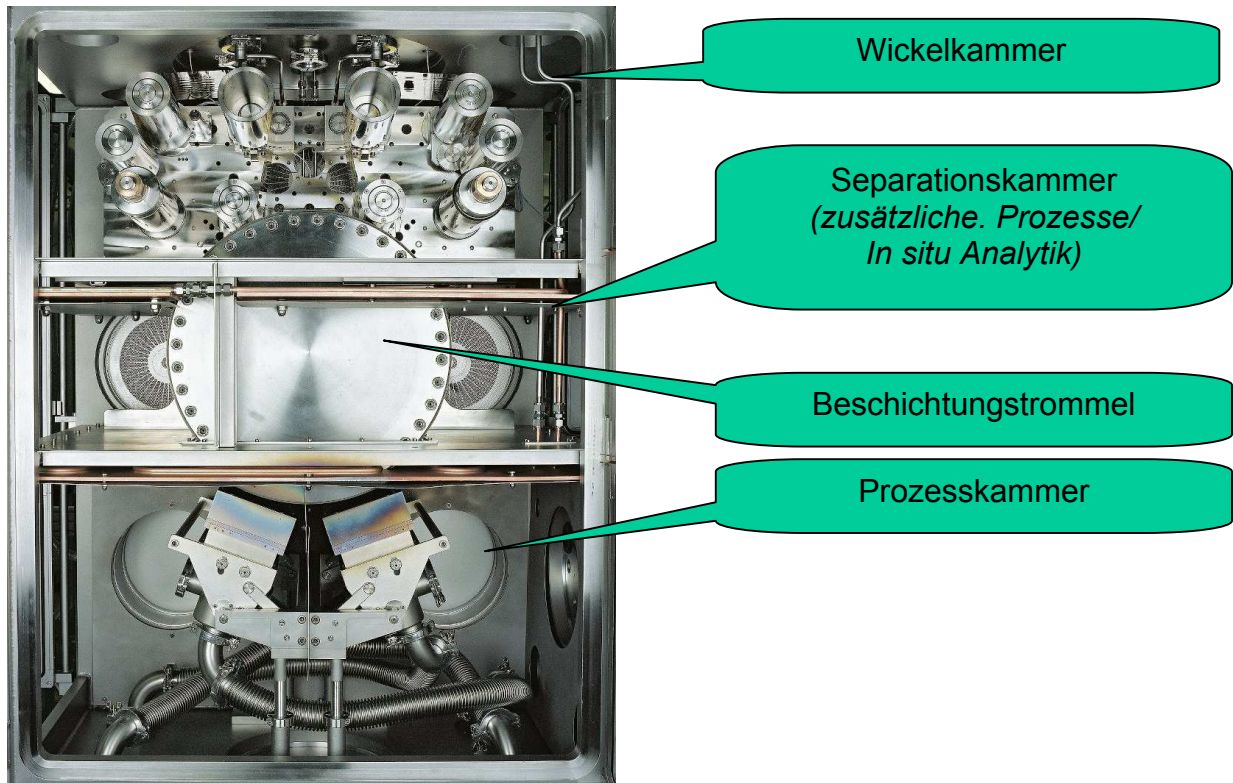


Abbildung 1: Frontansicht einer Beschichtungskammer für Solarzellen auf flexibler Polymerfolie.



Abbildung 2: Seitenansicht der Beschichtungskammer aus Abb. 1.





**29.3.2003, 18:00**

## **In-situ-Charakterisierung: Ellipsometrie und Ramanstreuung**

**Mathias Schubert  
Institut für Experimentelle Physik II  
Fakultät für Physik und Geowissenschaften  
Universität Leipzig  
Linnéstr. 5, 04103 Leipzig, Germany**

Die grundlegende Charakterisierung der optischen und elektronischen Eigenschaften von transparenten leitfähigen Oxiden und deren Schichtstrukturen ist eine notwendige Voraussetzung für das Verständnis der physikalischen Materialeigenschaften, insbesondere im Hinblick für deren Verwendung in neuartigen funktionellen Strukturen.

Oft werden solche Untersuchungen erst nach dem Wachstum der Dünnschichtstrukturen durchgeführt. Viele Informationen sind dann nicht mehr eindeutig auf strukturelle Besonderheiten der Schichtstrukturen zurückzuführen. Es ist naheliegend, optische Experimente schon während des Wachstums von Dünnschichten durchzuführen.

Mit Hilfe der in-situ Ramanstreuung und der spektroskopischen in-situ Ellipsometrie gelingt die zerstörungsfreie, berührungslose und schnelle Bestimmung von optischen und strukturellen Dünnschicht-Eigenschaften während des Dünnschichtwachstums. Erfolgt die Messung und Analyse schnell genug, können die gewonnenen Informationen zur automatischen Steuerung des laufenden Prozesses in vorgegebenen Parameterbereichen, und damit auch zur Langzeitstabilität von Qualitätsmerkmalen verwendet werden. Die optische Analyse während des Wachstums stellt jedoch hohe Anforderungen an das Experiment. Es wird hier über erste Anwendungen im Herstellungsprozess von Solarzellenstrukturen und das Wachstum von ZnO-Dünnschichten berichtet.





**30.3.2003, 9:00**

## **Identifizierung von Donatoren in ZnO**

**B.K. Meyer**

**I. Physics Institute, Justus Liebig University Giessen  
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany**

The identification of residual donors in ZnO is a very important aspect. Only for very low background concentrations of the donors one can expect to achieve carrier type conversion towards controllable p-type doping. It was, therefore, our interest to identify the chemical nature of the donors and to determine precisely their binding energies.

The optical properties of excitonic recombinations in bulk, n-type ZnO are investigated by photoluminescence (PL) and spatially resolved cathodoluminescence (CL) measurements. At liquid helium temperature in undoped crystals the neutral donor bound excitons dominate in the PL spectrum. Two electron satellite transitions (TES) of the donor bound excitons allow to determine the donor binding energies ranging from 45 to 74 meV. These results are in line with the temperature dependent Hall effect measurements. In the as-grown crystals a shallow donor with an activation energy of 30 meV controls the conductivity. Annealing annihilates this shallow donor which has a bound exciton recombination at 3.3628 eV. Correlated by magnetic resonance experiments (EPR/ENDOR at 9 and 90 GHz) we attribute this particular donor to Hydrogen. For the bound exciton lines which were correlated with Li and Na by doping experiments we offer a different interpretation. Li and Na do not introduce any shallow acceptor level in ZnO which otherwise should show up in donor-acceptor pair recombinations. The Al, Ga and In donor bound exciton recombinations are identified based on doping and diffusion experiments and using secondary ion mass spectroscopy.



30.3.2003, 9:30

## Herstellung und Eigenschaften von ZnO Nanokristallen

Marius Grundmann  
 Institut für Experimentelle Physik II  
 Fakultät für Physik und Geowissenschaften  
 Universität Leipzig  
 Linnéstr. 5, 04103 Leipzig, Germany

Nano- und mikrodimensionale ZnO-Kristalle erlauben neben der rein topographischen Modifikation einer Oberfläche Anwendungen in Elektronik und Optoelektronik wie resonante Tunneldioden und Nanolaser. Durch Variation der Wachstumsmethode und Prozessbedingungen sowie der Dotierung des ZnO lassen sich vielfältige geometrische Formen (u.a. nadel-, zylinder- und pyramiden-förmige sowie prismatische Kristalle) erzeugen. Es wird ein Überblick über eigene (Carbothermale Verdampfung (CTE) im Rohofen und Gepulste Laserdeposition (PLD) bei hohem Druck) und in der Literatur berichtete Resultate gegeben.

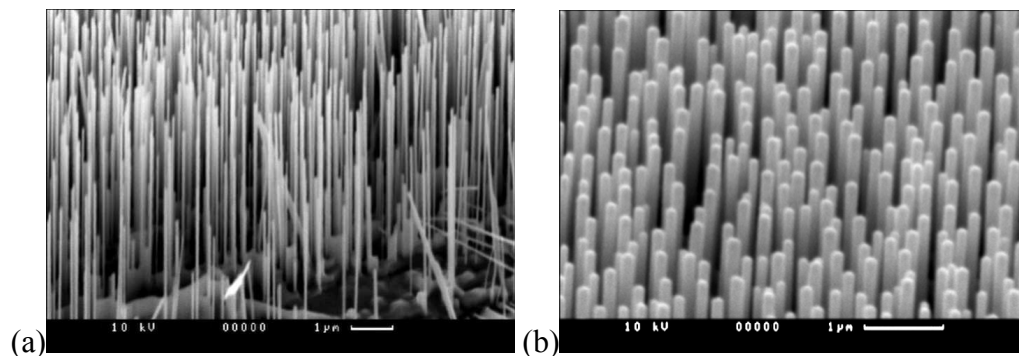


Fig. 1 (a) Mittels CTE hergestelltes Array von ZnO-Nanodrähten, Aspektverhältnis 1:50, (b) mittels Hochdruck-PLD hergestellte Array von ZnO-Nanodrähten.

Die strukturellen Eigenschaften der Nanokristalle sind exzellent. Mittels TEM lassen sich keine Defekte nachweisen. Die optischen Eigenschaften einzelner Nanokristalle wurden mittels ortsaufgelöster Kathodolumineszenz untersucht. Es lassen sich an Mikrokristallen inhomogener Einbau von Dotanden und Punktdefekten verfolgen. Die optischen Resonator-Eigenschaften von Nadeln wurden als Funktion des Radius systematisch untersucht.

Die Arbeiten wurden zusammen mit A. Rahm, Th. Nobis und M. Lorenz durchgeführt und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (FOR 522) sowie das BMBF (INNOCIS) unterstützt.





**30.3.2003, 10:00**

## **Lasereigenschaften von ZnO**

**C. Klingshirn  
Institut für Angewandte Physik  
der Universität Karlsruhe**

Das breitlückige Halbleitermaterial ZnO erlebt derzeit (wieder einmal) eine Renaissance. Falls es gelingt, stabile und hohe n- und p-Dotierung zu erreichen, wäre es eine Alternative zu den Gruppe III-Nitriden für Lumineszenz- und Laserdioden im Blauen und nahen UV.

Die Lasereigenschaften von Volumenproben wurden von mehreren Gruppen in den 70er Jahren untersucht. Für eine Zusammenfassung des damaligen Kenntnisstandes siehe z.B. [1]. Die Laserprozesse im mittleren Dichtebereich sind im wesentlichen inelastische Streuprozesse von freien (z.T. auch von gebundenen Exzitonen) mit anderen Exzitonen, freien Ladungsträgern oder Phononen. Im hohen Dichtebereich dominiert die Rekombination in einem Elektron-Loch Plasma. Zwischen den Dichtebereichen findet ein kontinuierlicher Übergang statt.

Die derzeit diskutierten Laserprozesse in Epitaxieschichten, Nanostäbchen oder Quantenfilmen unterscheiden sich nicht grundsätzlich von denen in Volumenproben, doch erlauben die beschränkten Geometrien mit geringerer Pumpleistung höhere Dichten zu erzielen. Damit wird es leichter möglich, Laseremission bis Raumtemperatur und darüber zu erzielen.

Es werden Ergebnisse der alten und neuen Untersuchungen vorgestellt sowie neue Ergebnisse zur Lumineszenzdynamik.

[1] C. Klingshirn, phys.stat.sol. b 71 547 (1975)







**30.3.2003, 10:30**

## **Beweglichkeitsbegrenzung von entartet dotierten Zinkoxidschichten und deren mögliche Überwindung**

**K. Ellmer**

**Hahn-Meitner-Institut, Solare Energetik  
Glienicke Str. 100, 14109 Berlin**

Zinkoxid (ZnO) als breitbandiger Halbleiter <sup>1</sup> ( $E_g=3.2$  eV) wird als transparente Elektrode für Dünnschichtsolarzellen und flache Anzeigen (flat-panel displays) eingesetzt und wird auch als aktives Material für blaue Leuchtdioden oder Laser untersucht.

Für die Anwendung als transparentes Elektrodenmaterial wird ZnO mit Elementen der III. Hauptgruppe (B, Al, Ga, In) entartet dotiert ( $N \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), so dass spezifische Widerstände im Bereich von  $2 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$  erreicht werden können <sup>2</sup>, ohne dass die Transparenz im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich beeinträchtigt ist. Seit mehr als 20 Jahren wurden die verschiedensten Abscheideverfahren wie reaktives und nichtreaktives Magnetronspütern, metallorganische Gasphasenabscheidung oder gepulste Laserablation benutzt, um ZnO-Schichten herzustellen. Unabhängig vom Verfahren und von solchen Abscheidparametern wie z.B. Substrattemperatur bzw. Sputterdruck konnte ein spezifischer Widerstand von etwa  $2 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$  nicht unterschritten werden. Das ist zum einen zurückzuführen auf eine maximale Ladungsträgerkonzentration in den TCO-Schichten von ca.  $1.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , die übereinstimmt mit den Löslichkeitsgrenzen der entsprechenden Dotanden in diesen Schichten <sup>3</sup>. Andererseits sind die Beweglichkeiten in diesen (homogen) entartet dotierten Halbleiterschichten begrenzt durch die Streuung an ionisierten Störstellen ( $\mu < 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) <sup>4</sup>. In Anbetracht dieser physikalischen Grenze für homogen dotierte Schichten müssen andere Wege beschritten werden, wenn die Beweglichkeit erhöht werden soll. Ein Weg ist die inhomogene oder Modulationsdotierung von TCO-Schichten, bei der die Dotierfunktion von der Ladungsträgertransportfunktion getrennt wird, so dass in den Transportbereichen die ionisierte Störstellenstreuung vermieden werden kann. Dieses generelle Prinzip wurde erstmals 1978 für das System GaAs- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  demonstriert <sup>5</sup>.

In unserer Arbeitsgruppe soll dieses Prinzip auf entartet dotierte transparente Halbleiter angewendet werden. Zu diesem Zweck wurden einkristalline ZnO- und ZnO:2wt%Al-Schichten auf Saphirsubstraten verschiedener Orientierungen mittels reaktiven Magnetronspüterns gewachsen und mittels Röntgenbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie, Rutherford-Rückstreuung (RBS) und elektrischen Messungen untersucht. Die Schichten wachsen epitaktisch, selbst bei Raumtemperaturabscheidungen, jedoch hängt die Güte der Epitaxie ab von der Substrattemperatur und insbesondere von der Saphirorientierung. Die kristallographisch besten Schichten, bewertet anhand der Rockingkurvenbreiten und RBS, wurden auf (110)-oder A-Saphir im Temperaturbereich von 200 – 500 °C hergestellt. Diese Schichten weisen auch höhere Beweglichkeiten auf, als Schichten, die auf C-Saphir abgeschieden wurden.

Neben der kristallographischen Qualität bestimmt wesentlich der Oxidationsgrad der ZnO(:Al)-Schichten die elektrischen Parameter. Geringe Sauerstoffkonzentrationen im Restgas oder in der Sputteratmosphäre können den spezifischen Widerstand deutlich erhöhen. Erste Experimente zu modulationsdotierten ZnO/ZnO:Al-Schichten werden ebenfalls vorgestellt.

- <sup>1</sup> G. Heiland, E. Mollwo, and F. Stöckmann, *Solid State Phys.* **8**, 191 (1959).
- <sup>2</sup> T. Minami, *MRS Bull.* **25**, 38 (2000).
- <sup>3</sup> K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, R17 (2000).
- <sup>4</sup> C. Agashe, O. Kluth, J. Hüpke, U. Zastrow, B. Rech, and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* **95**, 1911 (2004).
- <sup>5</sup> R. Dingle, H.-L. Störmer, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 665 (1978).



**30.3.2003, 11:30**

## **Beschichtung von Kunststofffolien mit TCO- Erfahrungen aus der F&E- Praxis**

**Matthias Fahland, Christoph Charton**

**Fraunhofer Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik**

Kunststofffolien mit transparenten und zugleich leitfähigen Beschichtungen spielen für immer mehr Anwendungen eine wesentliche Rolle. Typisches Beispiel sind die Touch-Screens, die heute bereits in vielen PDA's zum Einsatz kommen. In dem Vortrag wird über diese und viele andere Anwendungen ein Überblick gegeben. Gleichzeitig wird gezeigt, wie vielfältig dadurch die technologischen Anforderungen an die TCO- Beschichtungen sind.

Indium-Zinn-Oxid spielt derzeit eine dominante Rolle in diesen Anwendungen. Die Abscheidung auf Kunststofffolien ist jedoch mit größeren technologischen Problemen verbunden als dies für die industriell etablierte Abscheidung auf Glas der Fall ist. Es wird gezeigt, welche Möglichkeiten bestehen, ITO- Schichten in einem kontinuierlichen Rolle- zu Rolle Verfahren auf Folie abzuscheiden und dabei die Forderungen der Endanwendung einzuhalten.

Die Vielfalt der Anwendungen von TCO's auf Folie bedingt zugleich, dass nicht alle mit einer Technologie und einem Material abgedeckt werden können. Alternativen für schwach leitfähige Schichten ist dabei Zinkoxid-Aluminium. Für hochleitfähige Schichten kommt entspiegeltes Silber in Frage.

Insbesondere auf den letzten Weg wird ausführlicher eingegangen. Die physikalischen Besonderheiten und Limitierungen der silberhaltigen Mehrschichtsysteme werden dargestellt. Es wird weiterhin auf die Möglichkeiten der Modellierung eingegangen.

Ein problematischer Punkt für silberhaltige Schichtsysteme ist die Umweltstabilität. Hier werden verschiedene Untersuchungen und Strategien zur Verbesserung dieser Eigenschaft vorgestellt.

In einer Zusammenfassung wird der Schwerpunkt auf einem Ausblick auf zukünftige Entwicklungen der Beschichtung von Kunststofffolie gelegt. Weiterhin wird ein kritischer Vergleich zwischen dem Magnetronspütern und alternativen technologischen Ansätzen gezogen.





**30.3.2003, 12:00**

## **TCO für flexible Solarzellen**

**G. Lippold**  
**Solarion GmbH, Leipzig**

Die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen auf flexiblen Trägermaterialien ist in den letzten Jahren zu einem wichtigen Thema geworden. Solarzellen mit dem Materialsystem  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) als Absorber bilden dabei einen Entwicklungsschwerpunkt, weil man ihnen ein hohes Wirkungsgradpotenzial zurechnet.

In konventionellen CIGS-Zellen bildet in der Regel eine  $\text{ZnO:Al}$ -Schicht den transparenten Frontkontakt. Der langfristige Schutz von Frontkontakt und Zelle gegen Wasserdampfdiffusion ist kritisch, kann aber bei starren Zellen/Modulen durch Einlaminiert hinter ein Deckglas gelöst werden. Ein derartiger Schutz würde die wesentlichsten Vorteile flexibler Zellen zerstören. Eine flexible Zelle muss mit sehr dünnen Schutzschichten auskommen, wodurch die Stabilität des Frontkontaktes und dessen Schutzwirkung für die darunter liegenden Schichten sehr wichtig wird.

Diese Anforderungen haben dazu geführt, dass speziell für CIGS-Solarzellen auf Polymersubstraten möglichst niederohmige, dabei aber hoch transparente Frontkontaktschichten auf ITO-Basis optimiert wurden.

In einer industriellen Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsanlage ist es gelungen, ITO-Schichten durch Sputterverfahren mit Flächenwiderständen  $<10$  Ohm/Quadrat bei Schichtdicken von 100 nm – 300 nm zu fertigen. Spezifische Widerstände im Bereich  $1\text{-}2 \cdot 10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$  bei freien Elektronenkonzentrationen von  $1\text{-}2 \cdot 10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  sowie Elektronenbeweglichkeiten bis  $30$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  werden reproduzierbar erzielt. Die Transparenz dieser Schichten im sichtbaren Spektralbereich liegt bei über 90%, während sie im infraroten Bereich effiziente Reflektoren sind. Die ITO-Schichten zeigen gute Barrierewirkung gegen Wasserdampf, wodurch sie neben der Funktion als Frontkontakt gleichzeitig einen Oberflächenschutz für die flexible Solarzelle bilden können.

Direkt auf Polymerfolie abgeschieden, verfügen die ITO-Schichten über exzellente Hafteigenschaften. Für solche hochwertigen TCO-Schichten auf Polymerträgern erschließen sich eine Reihe interessanter Einsatzfelder, die über transparente Solarzellen-Rückkontakte bis zu Anwendungen in der flexiblen Elektronik, als transparente IR-Reflexionsfolien oder EMV-Schutz reichen.

