



Dotierung und Ladungsträgertransport in entartet dotierten transparenten leitenden Oxiden

K. Ellmer
Hahn-Meitner-Institut,
Abt. Solare Energetik
ellmer@hmi.de

Seit mehr als 20 Jahren werden dünne Schichten aus transparenten leitenden Oxiden, insbesondere ITO (Indium-Zinn-Oxid), Zinkoxid und Zinnoxid hinsichtlich ihrer Eignung für transparente Elektroden untersucht. Ein wesentliches Ziel besteht darin, bei hoher Transparenz im Sichtbaren möglichst niedrige spezifische Widerstände zu erreichen. Als eine „magische“ Grenze stellte sich ein spezifischer Widerstand von ca. $2 \cdot 10^{-4}$ cm heraus [1], ein Wert, der nur etwa 2 Größenordnungen über dem der am besten leitenden Metalle (Ag, Cu) liegt. Diese Begrenzung kommt durch 2 Effekte zustande [2].

Zum Einen durch eine maximale Ladungsträgerkonzentration in den TCO-Schichten von ca. $1.5 \cdot 10^{21}$ cm⁻³, die übereinstimmt mit den Löslichkeitsgrenzen der entsprechenden Dotanden in diesen Schichten. Höhere Dotandenkonzentrationen führen zur Bildung der Oxidphase des Dotanden (z. B. SnO₂ oder Al₂O₃), die nicht mehr dotierend wirkt. Zum Zweiten wird die Beweglichkeit der Elektronen durch die Streuung an ionisierten (möglicherweise auch an neutralen) Störstellen begrenzt ($\mu < 50$ cm²/Vs), was ebenfalls eine physikalische Grenze für homogen dotierte Schichten darstellt. In den letzten Jahren wurden 3 Wege beschritten, um diese Grenze zu überwinden:

A) Einbau dünner (7-15nm) Metallschichten (meist Silber) in TCO-Schichten [3-5].

B) Synthese neuer TCO-Verbindungen (meist ternär oder

quaternär, z. B. $\text{MgIn}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$) mit möglicherweise niedrigeren effektiven Massen [6-10].

C) Nichthomogene Dotierung von TCO-Schichten, d. h. Trennung der Funktionen der Dotierung und des Transports in den Schichten, um die Störstellenstreuung zu reduzieren [2, 11, 12].

Der Einbau von Silberschichten in Oxidschichten ist eine bekannte Methode für die Herstellung von Wärmedämmschichten (low e layers) auf Glasscheiben und wurde in den letzten Jahren auch für Elektroden in Flüssigkristalldisplays eingesetzt. Wie *Abb. 1* zeigt, können auf diese Weise Schichten mit spezifischen Widerständen im $10^{-5} \Omega\text{cm}$ -Bereich hergestellt werden. Der Haupteffekt entsteht durch die Erhöhung der mittleren Ladungsträgerkonzentration aufgrund der hohen Elektronenkonzentration in der Silberschicht ($N_{\text{Ag}}=6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Allerdings wird der Transmissionsbereich im Infraroten ($\lambda > 700 \text{ nm}$) reduziert durch Absorption an freien Ladungsträgern, was für LCD-Displays noch vollkommen ausreichend ist, für Dünnschichtsolarzellen aber nicht toleriert werden kann. Hier ist aufgrund der Bandlücken im Bereich von 1-1,5 eV noch Transmission bis etwa 1200 nm (z. B. für CuInSe_2 -Absorber) erforderlich.

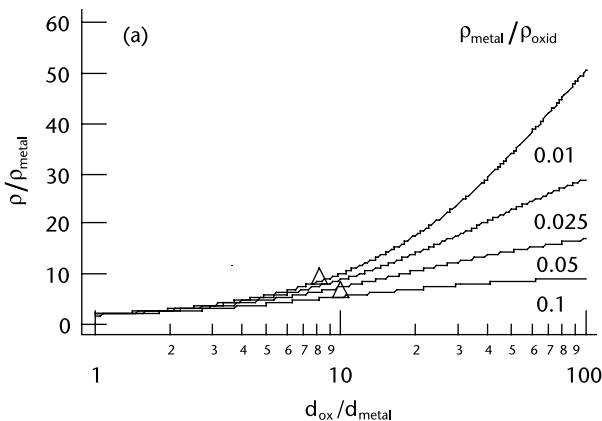
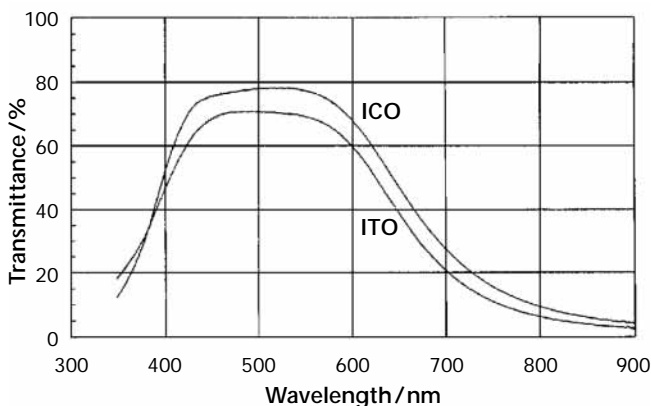


Abbildung 1a
 Spezifischer Widerstand von Metall-Oxid-Sandwichschichten als Funktion des Oxid-Metall-Dickenverhältnisses für verschiedene Verhältnisse der spezifischen Widerstände von Metall und Oxid. Experimentelle Werte nach [3, 4] sind ebenfalls eingetragen.

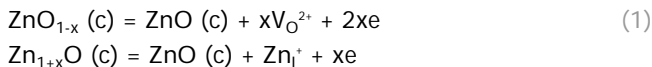
Abbildung 1b

Spektrale Transmissionsverläufe von Doppelsandwichschichten (Oxid/Ag/Oxid/Ag/Oxid), wobei Indium-Cer- (ICO) bzw. Indium-Zinn-Oxid (ITO) sowie 15 nm Ag benutzt wurden ($\rho_{\text{eff}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$) [5].



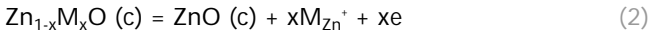
Das bedeutet, dass für die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften von TCO-Schichten für Dünnschichtsolarmodulen nur die Wege B und C offen stehen, da nur dadurch die Beweglichkeit erhöht werden kann, die sich nicht auf die IR-Transmission auswirkt. Momentan ist noch offen, ob und welcher der beiden letzteren Wege von Erfolg gekrönt sein wird. Der Weg C bietet in jedem Fall mehr Freiheitsgrade in der Realisierung.

Noch einige Bemerkungen zum Dotiermechanismus in den TCO-Schichten. Für undotierte TCO-Schichten wird im allgemeinen angenommen, daß Sauerstoffleerstellen ($V_{O^{2+}}$) oder das entsprechende Metall auf Zwischengitterplatz (Zn_I^+) die Dotierung bewirken, entsprechend den Gleichungen:

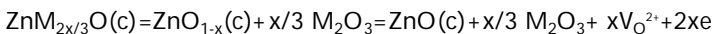


Der Nachteil dieser Dotierarten ist, dass die Dotierung nicht langzeitstabil ist (insbesondere bei dünnen Schichten), da z. B. die Sauerstoffleerstellen in normaler Atmosphäre afoxydiert werden. Bei extrinsischer Dotierung (z. B. Sn in

ITO oder Al in ZnO) wird angenommen, dass der Dotand auf Wirtsgitterplatz (z.B. Sn_{In}^+ oder Al_{Zn}^+) eingebaut wird und ein Elektron ins Leitungsband abgibt:



Unklar ist bei diesem Mechanismus, welche Rolle die Sauerstoffleerstellen, d. h. der intrinsische Dotiermechanismus, spielt und was mit den Dotandenatomen passiert, die nicht elektrisch aktiv sind (das können z. B. im ITO $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ Sn-Atome sein!). Außerdem ist die Bildung der Oxide der jeweiligen Dotanden (z. B. SnO_2 oder Al_2O_3) thermodynamisch begünstigt, so dass der Dotandeneinbau auf Wirtsgitterplatz kinetisch stabilisiert sein muss. Möglich scheint auch ein kombinierter Dotiermechanismus: Lokale Bildung von Sauerstoffleerstellen im Wirtsgitter durch die Bildung des Dotandenoxides und Dotierung durch ebendiese Sauerstoffleerstellen, entsprechend: (3)



Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, z. B. die atomar aufgelöste Bestimmung der Verteilung der Dotierelemente in den TCO-Schichten und die genaue Messung der Abhängigkeit der Ladungsträger- von der Dotandenkonzentration. Diese Abhängigkeiten unterscheiden sich für die Prozesse (2) und (3) um einen Faktor 2.

In jüngster Zeit wurde, insbesondere für ZnO-Einkristalle, die Dotierwirkung von Wasserstoff theoretisch und experimentell untersucht [13]. Wasserstoff wird, in der Regel unbeabsichtigt, bei der Züchtung von Einkristallen und insbesondere bei der Abscheidung dünner Schichten eingebaut; eigene Untersuchungen mittels elastischer Vorwärtsstreuung (ERD – Elastic Recoil Detection) an magnetrongesput-



terten Schichten ergaben Wasserstoffkonzentrationen bis zu 2,5 At %, abhängig von den Abscheidebedingungen. Nach van de Walle [13] wirkt H immer als Donator und wird deswegen auch als Begründung angeführt, warum es so schwierig ist, p-leitendes ZnO herzustellen. Für dünne Schichten muss also auch die elektrische Wirkung der bekanntermaßen hohen Wasserstoffkonzentrationen untersucht werden.

Literatur

- [1] T. Minami, MRS Bull. 25 (2000) 38.
- [2] K. Ellmer, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 3097.
- [3] M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, J. Stollenwerk, Thin Solid Films 326 (1998) 67.
- [4] K.H. Choi, J.Y. Kim, Y.S. Lee, H.J. Kim, Thin Solid Films 341 (1999) 152.
- [5] A. Klöppel, B. Meyer, J. Trube, Thin Solid Films 392 (2001) 311.
- [6] T. Minami, S. Takata, T. Kakumu, H. Sonohara, Thin Solid Films 270 (1995) 22.
- [7] T. Minami, T. Kakumu, K. Shimokawa, S. Takata, Thin Solid Films 317 (1998) 318.
- [8] G.B. Palmer, K.R. Poeppelmeier, D.D. Edwards, T.O. Mason, in G. N. Parsons, C.-C. Tsai, T. S. Fahlen, C. H. Seager (Ed.), Flat-Panel Display Materials-1998, Mat. Res. Soc., Warrendale, 1998, p. 309.
- [9] T. Moriga, D.R. Kammler, T.O. Mason, G.B. Palmer, K.R. Poeppelmeier, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 2705.
- [10] D.R. Kammler, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 1004.
- [11] I.A. Rauf, Mat. Lett. 18 (1993) 123.
- [12] K. Tominaga, T. Murayama, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films 343-344 (1999) 160.
- [13] C.G. van de Walle, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1012.