

Fachbereich II Mathematik - Physik - Chemie

Master-Arbeit

von

Christian Rudolf Nitschke

zur Erlangung des akademischen Grades Master of Engineering (M.Eng.)

im Studiengang Photonics

Thema:

Elektronische, optische und photoelektrische Eigenschaften neuartiger Titandioxid-Funktionsschichten

Betreuer/in:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Sigurd Schrader, TH Wildau
Betreuer/in extern:	DrIng. Tilman Weiss, sglux SolGel Technologies GmbH
Gutachter/in:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Eichler

Eingereicht: 3.11.2009

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Berlin, den

Unterschrift:

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden anhand verschiedener Messverfahren elektronische und photoelektrische Eigenschaften halbleitender Titandioxid-Funktionsschichten bestimmt. Bei deren Herstellung mit dem Sol-Gel-Verfahren wurde die Zusammensetzung der Ausgangslösungen variiert. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen dazu verwendet werden, den Aufbau und die Funktionalität von UV-Photodioden mit Titandioxid-Funktionsschichten gezielt zu beeinflussen.

Störstellen konnten sowohl über die Auswertung des spektral aufgelösten Photostroms als auch mit Hilfe der thermisch stimulierten Lumineszenz nachgewiesen werden. Anzahl und Art dieser Störstellen werden durch die Herstellung der Titandioxid-Funktionsschichten beeinflusst.

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie konnten der innere Aufbau der UV-Photodiode, die Breite der Raumladungszone sowie die elektrische Leitfähigkeit von Korn und Korngrenzen der Titandioxid-Funktionsschicht ermittelt werden. Zwischen dem Wechselstromwiderstand der UV-Photodioden und deren Reaktionsgeschwindigkeit wurde ein Zusammenhang festgestellt.

Ergänzend wurden spannungsabhängige Strom- und Kapazitätsmessungen durchgeführt sowie thermisch stimulierte Ströme gemessen.

Abstract

In the present thesis electronic and photoelectrical properties of semiconducting titanium dioxide layers were measured using different measuring methods. The titanium dioxide layers had been produced using the sol-gel-process with different precursor solutions. The findings and insights gained shall be used to manipulate the structure and functionalty of uv-photodiodes with titanium-dioxide-layers.

Traps had been proven both by the analysis of the spectral resolution of the photocurrent and thermally stimulated luminescence. These traps are affected by the titanium dioxide-layer manufacturing process.

Using the impedance spectroscopy, the UV-photodiodes inner structure, the width of the space charge layer and the electrical conduction of the titanium dioxide-layer grains and grain boundaries could be measured. Between the impedance of the UV-photodiodes and the speed of reaction a correlation could be noticed.

Additionally voltage dependent current and capacity measurements had been carried out as well as thermally stimulated currents had been measured.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die für das Gelingen dieser Arbeit einen, zum Teil nicht unerheblichen Beitrag geleistet haben. Ich hoffe, dass ich keinen von ihnen an dieser Stelle vergesse.

Mein ganz besonderer Dank geht an meine Frau, die mir in so mancher schwierigen Phase dieser Arbeit immer wieder Mut gemacht hat. Ich danke ihr für das Korrekturlesen und die Geduld, die sie mit mir während der gesamten Zeit hatte.

Ich danke meinen Eltern, die mich immer und ausnahmslos unterstützt haben, ohne die dieses Studium nur schwer möglich gewesen wäre.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei meinem Betreuer Herrn Dr. Schrader für die interessanten Gespräche und das entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Mein Dank geht ebenfalls an meinen zweiten Betreuer Herrn Dr. Weiss für die fachlichen Informationen sowie für die stete Unterstützung dieser Arbeit.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Dr. Eichler für die gute Unterstützung, wodurch es zu keinen bürokratischen Hindernissen kam.

Mein Dank geht ebenfalls an das BMBF, für die Finanzierung des Projektes "UV-Chip" und meiner Tätigkeit an der TH-Wildau.

An dieser Stelle möchte ich mich für die Unterstützung und Zusammenarbeit während der experimentellen Phase dieser Arbeit bei meinen Kollegen der TH-Wildau: Herrn Bayer, Frau Duft, Herrn Grimm, Herrn Heinrich, Frau Hofmann, Herrn Hoppe, Herrn Korn, Herrn Ksenzov, Herrn Prescher und Herrn Ries bedanken.

Mein ganz besonderer Dank geht an Herrn Witzmann für die stets gute und angenehme Zusammenarbeit.

Für die organisatorische Hilfe während des Studiums, möchte ich bei mich Nariman Kazroni bedanken.

Ohne die orthographischen, grammatikalischen, ausklammernden, algebraischen und inhaltlichen Anmerkungen und Verbesserungen von Kristine Droste, Mandy Hofmann, Ulrike Rossa, Mike Scherfner und Burkhard Schweighöfer wäre das Lesen der hier vorliegenden Arbeit sicherlich eine "orthographisch-grammatikalische" Tortur. Ich möchte mich bei ihnen für die Unmengen an roter Tinte, die wohl unzähligen Fragen - "Was will er wohl hier schon wieder erklären?" - und die vielen gelesenen Seiten bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einf	Einführung					
2	The	oretisch	ne Grundlagen	3			
	2.1	Morph	ologie des Titandioxides	3			
	2.2	Elektr	ische und optische Eigenschaften von Titandioxid	4			
	2.3	Störste	ellen in Titandioxid	5			
	2.4	Schich	therstellung mit Sol-Gel-Verfahren	7			
		2.4.1	Verfahren – Dip-Coating	8			
	2.5	Photo	diode	9			
		2.5.1	Bändermodell	10			
		2.5.2	Schottky-Kontakt	12			
		2.5.3	Ohmscher-Kontakt	13			
		2.5.4	Dotierung und Traps	14			
		2.5.5	Rekombination und Rekombinationszentren	16			
		2.5.6	Ladungstransport	17			
		2.5.7	Ohmsche-Relaxationszeit - Raumladungsrelaxation	19			
		2.5.8	Bauelementestruktur	20			
2	Dial	Dialaktrische Beschreihung 22					
J	2 1	Dielek	trika und Polarisation	2 J 93			
	0.1	3 1 1	Verschiebungspolarisation	20 24			
		3.1.1 3.1.0	Orientiorungspolarisation	24 25			
	32	J.1.2 Zeitah	bängiges Verhalten - Zeitdomäne	$\frac{20}{26}$			
	0.2	Zeitab		20			
4	Mes	sverfah	iren	28			
	4.1	Photos	stromtransientenmessung	28			
		4.1.1	Versuchsaufbau	28			
	4.2	Spektr	ale Empfindlichkeit	30			
		4.2.1	Versuchsaufbau	30			
		4.2.2	Bestimmung der Gitterkonstanten	31			
		4.2.3	Intensitätsnormierung und Wellenlängenkalibrierung	33			
		4.2.4	Hard- und Software	34			
		4.2.5	Messwerte und Versuchsauswertung	34			
	4.3	Imped	anzspektroskopie	36			
		4.3.1	Messprinzip	36			
		4.3.2	Versuchsaufbau	37			
		4.3.3	Messwerte	37			
		4.3.4	Materialeigenschaften und Konstanten	40			

		4.3.5	Impedanzelemente	1			
		4.3.6	Ersatzschaltbilder und Messwertdarstellung	3			
			4.3.6.1 Debye-Prozess	7			
			4.3.6.2 "Brick-Layer-Modell"	8			
	4.4	Spann	ungsabhängige Strom- und Kapazitätsmessungen 4	9			
		4.4.1	Versuchsaufbau	9			
		4.4.2	Strom-Spannungskennlinien	51			
		4.4.3	Kapazität-Spannungsmessung – Mott-Schottky-Analyse 5	3			
4.5 TSC und TSL			ınd TSL	3			
		4.5.1	Messprinzip	4			
		4.5.2	Messwerte, Modellierung und Messwertdarstellung 5	5			
		4.5.3	Versuchsaufbau – TSC und TSL Messung	7			
			$4.5.3.1 \text{Temperaturregelung} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots 5$	8			
			4.5.3.2 Anregungslichtquelle	9			
			4.5.3.3 Hochvakuumprüfstand	9			
		4.5.4	Probenpräparation	0			
			4.5.4.1 TSC – Hochauflösende Strommessung 6	i 1			
			4.5.4.2 TSL – Photonenstrom Messung	2			
			$4.5.4.3 \text{Software} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots $	2			
5	Experimenteller Teil 64						
	5.1	Vorgel	nensweise $\ldots \ldots 6$	4			
	5.2	Photo	stromtransientenmessung	4			
	5.3	Spekti	ale Empfindlichkeit	57			
	5.4	Strom	- Spannungskennlinien	'1			
	5.5	Kapaz	itäts-Spannungsmessung – Mott-Schottky-Analyse 7	'4			
	5.6	TSC		6			
	5.7	TSL		8			
	5.8	Imped	anzspektroskopie	2			
6	Zusa	ammen	fassung 9	1			
Α	Anh	ang	9	4			
	A.1	Relaxa	ationszeitenverteilung	4			

1 Einführung

Aktuell arbeiten weltweit Industrie und Forschungseinrichtungen an Anwendungen, die erst durch die besonderen Eigenschaften von Titandioxid-Funktionsschichten ermöglicht werden. Das derzeitig wichtigste Forschungsgebiet, in dem Titandioxid-Funktionsschichten eingesetzt werden, ist die Entwicklung von Farbstoffsolarzellen. Aufgrund der günstigen elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften eignen sich Titandioxid-Funktionsschichten hervorragend als Absorberschicht in Farbstoffsolarzellen. Weitere Forschungsgebiete ergeben sich durch die Anwendung von Titandioxid-Funktionsschichten zur Sauerstoffdetektion, Photokatalyse, Wasserabscheidung und zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen.

Die Herstellungskosten spielen eine wichtige Rolle bei allen genannten Anwendungen. Die Firma sglux SolGel Technologies GmbH (kurz: sglux) setzt das kostengünstige Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Funktionsschichten für die Verwendung in UV-Photodioden ein.

Eine mögliche Anwendung von UV-Photodioden ist die Flammenerkennung in hocheffizienten, modernen Brennern, um das Erlöschen der Flamme schnell zu erkennen. Dabei soll ausschließlich die UV-Emission der Flamme schnell und sicher detektiert werden, während das Glühen des Brenners bei erloschener Flamme unberücksichtigt bleibt.

Aufgrund der Bandlückenenergie von Titandioxid sind die UV-Photodioden im Idealfall unempfindlich für sichtbares Licht (visible-blind). Störstellenniveaus innerhalb der Bandlücke verringern jedoch die "visible-blindness", so dass die UV-Photodioden teilweise doch empfindlich für sichtbares Licht werden. Die Firma sglux und die TH-Wildau arbeiten im Rahmen eines BMBF-Projektes zur Förderung von klein und mittelständischen Unternehmen an der Optimierung dieser UV-Photodioden. Ziel der Zusammenarbeit ist es, die UV-Photodioden soweit zu verbessern, dass diese für die Flammenerkennung eingesetzt werden können.

Um dieses Ziel zu erreichen ist es erforderlich, die optischen, elektronischen und photoelektrischen Eigenschaften der Titandioxid-Funktionsschichten zu bestimmen. Bei der Bearbeitung dieser Arbeit stellen sich die Fragen, welche elektronischen und photoelektrischen Eigenschaften einen Einfluss auf die "visible-blindness" und die Reaktionsgeschwindigkeit der UV-Photodioden haben, und wie diese gemessen werden können. Die Ergebnisse der verwendeten Messverfahren werden hierzu mit den ermittelten Eigenschaften "visible-blindness" und Reaktionsgeschwindigkeit verglichen. Die durch dieses Vorgehen gewonnenen Erkenntnisse sollen dazu verwendet werden, den Aufbau der UV-Photodioden und/oder den Herstellungsprozess gezielt zu beeinflussen.

Die Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe Photonik, Laser- und Plasmatechnik der TH-Wildau durchgeführt und gliedert sich wie folgt:

In den Kapiteln zwei und drei werden die theoretischen Grundlagen zum Verständnis für das Material Titandioxid, den Prozess des Sol-Gel-Verfahrens, die Photodiode sowie das dielektrische Verhalten von halbleitenden und isolierenden Materialien aufbereitet. Die Experimente, deren physikalische Grundlagen, praktischer Aufbau, Durchführung und Auswertung werden in den Kapiteln vier und fünf erläutert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Morphologie des Titandioxides

Titandioxid ist polykristallin und kommt in drei verschiedenen Kristallmodifikationen vor. Die häufigste und thermodynamisch stabilste Kristallmodifikation ist Rutil. Die Modifikationen Anatase und Brookit sind bei Raumtemperatur metastabil und wandeln sich bei hohen Temperaturen in Rutil um [1, S. 9]. Die Phasenumwandlung erfolgt bei atmosphärischem Druck bei ca. 1000°C und ist durch z.B. Druck, Verunreinigungen und Partikelgröße beeinflussbar [29, S. 7].

Die Einheitszelle aller drei Modifikationen bildet einen TiO_6 -Oktaeder, in dem das Titanatom von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist, siehe Abbildung 2.1. Die einzelnen Kristallmodifikationen, siehe Abbildung 2.2, unterscheiden sich lediglich in der Anordnung der Einheitszellen. Die Kristallmodifikation Brookit hat technisch keine Bedeutung [1, S. 9] und wird hier nicht weiter erläutert.

Die Kristallmodifikation Rutil, siehe Abbildung 2.2-a, besteht aus Ketten von Oktaedern, die über eine Kante miteinander verbunden sind. Die Ketten sind so angeordnet, dass die Oktaederecken benachbarter Ketten senkrecht zueinander stehen [6, S. 2]. Bei der Kristallmodifikation Anatase, Abbildung 2.2-b, sind die Oktaeder in ebenen Schichten angeordnet. Innerhalb der Schichten berühren sich vier der sechs Oktaederecken, so dass die Oktaederkanten miteinander fluchten. Die Verbindung der Schichten erfolgt über die beiden freien Oktaederspitzen mit den Berührungspunkten der benachbarten Oktaederschichten.

Die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation Rutil hat die höchste Packungsdichte aller drei Kristallmodifikationen. Aus der Packungsdichte ergibt sich, dass die Dichte von Rutil höher ist als die von Anatase, mit $\rho_{Rutil} \approx 4, 2 g/cm^3$ gegenüber $\rho_{Anatase} \approx 3, 9 g/cm^3$ [6].



Abb. 2.1: Einheitszelle - TiO_6 -Oktaeder, Titanatome grau, Sauerstoffatome rot [23]



Abb. 2.2: Titandioxid Kristallmodifikationen: a) Rutil, b) Anatase [28]

2.2 Elektrische und optische Eigenschaften von Titandioxid

Titandioxid ist ein oxidischer Verbindungshalbleiter, dessen elektrische Leitfähigkeit in weiten Grenzen durch die Reinheit, Partikelgröße und Kristallinität beeinflusst werden kann. Die Leitfähigkeit von Titandioxid steigt durch thermische Reduktion um neun Zehnerpotenzen von $\sigma_{TiO_2} \approx 10^{-10} S/cm$ auf $\sigma_{TiO_{1,9995}} \approx 10^{-1} S/cm$ an [11, S. 83] - vgl. Leitfähigkeit von Silizium $\sigma_{Si} \approx 10^{-6} S/cm$. Die Beweglichkeit der Ladungsträger im

Titandioxid beträgt für Elektronen zwischen $\mu \approx 0, 3...15 cm^2/Vs$; die der Löcher wird mit drei bis vier Zehnerpotenzen niedriger angegeben [17, S. 11059].

Titandioxid ist ein sogenannter "wide-band-gap" Halbleiter mit einer Bandlückenenergie, die größer ist als die von gewöhnlichen Halbleitern, z.B. Silizium $E_{gap-Si} \approx 1, 1eV$. Mit einer Bandlückenergie von $E_{gap-TiO_2} > 3eV$ liegt diese jedoch deutlich unter der Bandlückenenergie eines guten Isolators, z.B. Diamant $E_{gap-Diamant} \approx 5, 5-6, 4eV$. Titandioxid ist wie Silizium ein indirekter Halbleiter, so dass für die Absorption eines Photons mit der Energie der Bandlückenenergie wird UV-Licht von Titandioxid absorbiert - für sichtbares Licht ist Titandioxid transparent. Die hohe Deckkraft von Titandioxid für sichtbares Licht wird auf das gute Streuvermögen der Titandioxidkristalle zurückgeführt. Titandioxid ist das wichtigste Weisspigment und findet u.a. Verwendung in Wandfarben, Lacken und bei der Einfärbung von Kunststoffen. Das optische Streuvermögen ist von der Partikelgröße abhängig und wird durch die Struktur des Titandioxids beeinflusst. In der Arbeit [7, S. 48] wurde nachgewiesen, dass das Streuvermögen von mikroporösem Titandioxid etwa 700fach höher ist als bei nanoporösem Titandioxid.

Aufgrund der Kristallstrukur sind beide Kristallmodifikationen Rutil und Anatase optisch anisotrop, d.h. der Brechungsindex ist von der räumlichen Ausrichtung des Kristalls abhängig. Der Brechungsindex von Rutil ist mit $n_{Rutil} \approx 2,8$ etwas höher als der von Anatase mit $n_{Anatase} \approx 2,5$. Aufgrund des hohen Brechungsindex beider Modifikationen eignet sich Titandioxid daher zur Herstellung von Interferenzfiltern und dielektrischen Spiegeln. Durch einen Schichtstapel aus abwechselnd hoch- und niedrig brechenden, dünnen Schichten kann eine Reflexionssteigerung, bzw. Minderung erreicht werden. Aufgrund des hohen Brechungsindex ist bei senkrechtem Lichteinfall auf eine Titandioxidschicht mit hohen Reflexionsanteilen von ca. 20% zu rechnen, vgl. Fensterglas ca. 4%.

Mit Hilfe des Brechungsindex kann die relative Permittivität ϵ_r von Titandioxid für optische Frequenzen abgeschätzt werden:

$$\epsilon_r \approx n^2 \approx 6, 3 - 7, 8$$
.

Die relative Permittivität erhöht sich mit sinkender Frequenz, so dass der abgeschätzte Wert für elektrische Frequenzen als untere Grenze betrachtet werden kann.

2.3 Störstellen in Titandioxid

Die intrinsische Leitfähigkeit von oxidischen Verbindungshalbleitern, wie z.B. Titandioxid, ist sehr gering. Oxidische Verbindungshalbleiter haben eine hohe Bandlückenenergie von $E_{gap} \geq 3 eV$, so dass nur wenig freie Ladungsträger bei Raumtemperatur existieren[22]; $E_{gap} \gg kT$.

Die elektrische Leitfähigkeit von Titandioxid beruht auf Störstellen im Kristall, wodurch auch bei Raumtemperatur freie Ladungsträger im Kristall vorhanden sind. Störstellen entstehen im Fall von Titandioxid durch einen Mangel an Sauerstoff während der Kristallisation, insbesondere an der Oberfläche [11, S. 83]. Aufgrund des fehlenden Sauerstoffatoms ist das Titanatom in der Kristallbindung nicht vollständig gesättigt, so dass ein freies Elektron zum Ladungstransport zur Verfügung steht. Die zusätzlichen freien Elektronen verbessern erheblich die elektrische Leitfähigkeit des Materials, so dass bereits bei geringer Unterstöchiometrie ($TiO_{1,9995}$) des Kristalls die elektrische Leitfähigkeit σ_{TiO_2} von $10^{-10}\Omega^{-1}cm^{-1}$ auf $10^{-1}\Omega^{-1}cm^{-1}$ erhöht wird[11, S. 84]. Durch Anlagerung eines Sauerstoffatoms an diese Fehlstelle wird die Bindung gesättigt und das freie Elektron gebunden, so dass sich die Leitfähigkeit wieder verringert.

Der Einfluss der Sauerstofffehlstellen auf die elektrische Leitfähigkeit wird z.B. zur Anwendung in Sauerstoffdetektoren ausgenutzt. Bei dieser Anwendung ist eine große Anzahl an Sauerstofffehlstellen erwünscht, um die Empfindlichkeit des Sensors zu erhöhen. Da Sauerstofffehlstellen hauptsächlich auf der Oberfläche sind, kann die Anzahl der Fehlstellen durch die Struktur der oxidischen Verbindungshalbleiter, wie z.B. die Porengröße, Kritstallgröße und Kristallinität beeinflusst werden [22].

Titandioxidschichten werden ebenfalls erfolgreich zum Abbau organischer Substanzen durch Photokatalyse eingesetzt [9]. Durch Bestrahlung einer Titandioxidschicht mit UV-Licht, werden Sauerstoffatome aus dem Kristallgitter herausgelöst und Sauerstofffehlstellen erzeugt [9, 3, S. 53]. Die abzubauenden Substanzen werden dann durch den freigesetzten Sauerstoff oxidiert.

Die durch UV-Licht induzierten Sauerstofffehlstellen in Titandioxid können außerdem eingesetzt werden, um das Benetzungsverhalten der Titandioxidschichten mit Wasser zu beeinflussen. Die sogenannte "Superhydrophilie" ist ein Effekt, bei dem hydrophobe Flächen durch Bestrahlung mit UV-Licht hydrophil werden. Dieses Verhalten wurde zufällig durch die japanische Firma Toto an Titandioxidschichten entdeckt. Die "Superhydrophilie" wird mit den Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche der Titandioxidschichten erklärt. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht werden Sauerstofffehlstellen erzeugt, an denen die polaren Wassermoleküle gut adsorbieren und somit leicht die Oberfläche benetzen können [9, 3, S. 54]. In der Abbildung 2.3 wird der Effekt der "Superhydrophilie" anschaulich dargestellt.



Abb. 2.3: Benetzungsverhalten von "superhydrophilen" Titandioxidschichten; links - ohne UV-Licht, rechts - Bestrahlung mit UV-Licht[23, S. 18]

An den Sauerstofffehlstellen können jedoch auch andere Atome und Moleküle adsorbieren, wodurch sich die elektrischen [17, S. 2] und optischen Eigenschaften des Titandioxides sich deutlich verändern. In der vorliegenden Arbeit [23, S. 15] wird dargestellt, dass die Besetzung der Sauerstofffehlstellen mit Stickstoffatomen zu einer deutlichen Erhöhung der Absorption von sichtbarem Licht führt, siehe Absorptionsspektren in Abbildung 2.4. Gründe für die Erhöhung der Absorption von sichtbarem Licht sind zusätzliche Energieniveaus innerhalb der Bandlücke des Titandioxides, die aufgrund der Adsorption von Fremdatomen entstehen.



Abb. 2.4: Einfluss von Stickstoffdotierung auf das Absorptionsverhalten von Titandioxid [23, S. 15]

Die Anzahl der Sauerstofffehlstellen in Titandioxidschichten wird bei der Herstellung durch die gewählten Prozessparameter, wie z.B. Temperatur und die Reinheit der Ausgangsstoffe, beeinflusst. Ein Grund hierfür ist, dass Sauerstofffehlstellen besonders häufig an den Kristalloberflächen auftreten und somit die Kristallgröße, die von der Temperatur und der Anzahl möglicher Kristallisationskeime abhängt, einen Einfluss auf die Anzahl der Sauerstofffehlstellen hat [11, S. 83].

Desweiteren kann die Anzahl der Sauerstofffehlstellen durch die Wahl der Umgebungsatmosphäre beeinflusst werden. Bei der Herstellung von Titandioxid-Funktionsschichten mit dem Kathodenzerstäubungsverfahren (engl. sputtern) kann durch die Zusammensetzung des verwendeten "Sputter-Gases" die Störstellenanzahl beeinflusst werden. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt des "Sputter-Gases" nimmt die Anzahl nachgewiesener Störstellen ab [31, S. 6]. Sauerstofffehlstellen können auch nachträglich, z.B. durch Glühen von Titandioxid im Vakuum, erzeugt werden [23, S. 7].

2.4 Schichtherstellung mit Sol-Gel-Verfahren

Das Sol-Gel-Verfahren ist ein Verfahren zur Herstellung von anorganischen Dünnschichten und ist seit dem 18. Jahrhundert bekannt. Die erste kommerzielle Anwendung war die Herstellung von Antireflex-Interferenzfiltern durch die Schott-Glaswerke im Jahr 1959 [5, S. 3].

Das Sol-Gel-Verfahren bietet einige Vorteile gegenüber herkömmlichen Schichtabscheidungsverfahren, so ist z.B. für die Verarbeitung keine Vakuumtechnik erforderlich. Mit dem Sol-Gel-Verfahren können großflächige Substrate beschichtet werden, deren Größe nur von der Anlagentechnik abhängig ist. Ein weiterer Vorteil des Sol-Gel-Verfahrens liegt in der Möglichkeit anorganische Oxidschichten bei verhältnismäßig geringen Temperaturen (im Vergleich zur Schmelztemperatur) zu verarbeiten [1, S. 2]. Das Sol-Gel-Verfahren ist jedoch nicht zur Beschichtung von Kunststoffen geeignet, da die erforderliche Temperatur des Sintervorganges deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur amorpher Polymere [21], bzw. oberhalb der Schmelztemperaturen teilkristalliner Polymere liegt.

Die Bildung anorganischer Netzwerke mit dem Sol-Gel-Verfahren erfolgt durch die Überführung einer kolloidalen Lösung (Sol) in ein festes Netzwerk, das von einer flüssigen Phase (Hydrogel) durchsetzt ist [27, S. 171],[1, S. 2]. Durch den nachfolgenden Trocknungsschritt verdunsten die flüssigen Anteile, so dass das feste Netzwerk von einer gasförmigen Phase durchsetzt ist (Xerogel). Abschließend wird das Xerogel gesintert, um das Porenvolumen zu verringen [1, S. 2].

Die Ausgangsstoffe (Prekursoren) zur Herstellung des Sols bestehen aus Metallatomen, z.B. Titan, umgeben von reaktiven Liganden, z.B. Ketongruppen, die auf molekularer Ebene dispergiert sind.

Durch Ausbildung einer elektrischen Doppelladungswolke nach dem Sternschen-Modell stoßen sich die Partikel gegenseitig ab, siehe Abbildung 2.6, und neigen nicht zum Aggregieren [27, S. 177]; das Sol ist stabilisiert. Die späteren Eigenschaften des anorganischen Netzwerkes werden durch die Reaktionen Hydrolyse und Kondensation der Ausgangsstoffe beeinflusst. Die wiederrum können durch den pH-Wert, die Struktur und das Verhältnis der Reaktionspartner gesteuert werden. Besonders häufig werden Metallalkoxid Prekursoren verwendet, da diese bereits in Verbindung mit der Luftfeuchtigkeit reagieren.[1, S. 3]

Der hier für die Herstellung der Titandioxid-Funktionsschichten verwendete Titandioxid-Prekursor heißt kurz TIPAC und wird über thermische Zersetzung bei ca. 500°C unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxid in Titandioxid umgewandelt. Die Strukturformel des Prekursors sowie die Reaktion zu den Endprodukten werden in Abbildung 2.5 gezeigt.



Titan(diisopropoxid)-bis-(2,4-pentandionat) (TIPAC)

Abb. 2.5: Strukturformel des Titandioxid-Prekursors und Reaktionsformel zu Titandioxid

2.4.1 Verfahren – Dip-Coating

Für die Herstellung dünner Schichten mit dem Sol-Gel-Prozess werden unterschiedliche technische Verfahren angewendet, z.B. Dip-Coating, Spin-Coating, Sprühpyrolyse, Drop-Casting und Rakeln [24, S. 27]. Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten werden ausschließlich mit dem Dip-Coating Verfahren hergestellt, mit dem dünne Schichten hoher optischer Qualität und Gleichmäßigkeit erzeugt werden können.

Das zu beschichtende Substrat wird in ein Bad mit Sol getaucht, dabei wird die Oberfläche des Substrates vollständig mit dem Sol benetzt. Nach einer kurzen Verweildauer wird das Substrat mit konstanter Geschwindigkeit aus dem Bad mit Sol herausgezogen, siehe Abbildung 2.6. Der an der Grenzfläche zum Substrat anhaftende Teil des Flüssigkeitsfilms wird mit der gleichen Geschwindigkeit aus der Lösung gezogen wie das Substrat. Die äußeren Schichten des Flüssigkeitsfilms fließen entgegen der Zugrichtung, aufgrund der Erdbeschleunigung g, zurück in Richtung Bad. Die resultierende Schichtdicke s_F des Films wird dabei maßgeblich durch die Ziehgeschwindigkeit V_{zieh} und die Viskosität η_{sol} und die Dichte ρ_{sol} des Sols beeinflusst und kann mit Hilfe der Landau-Levich-Gleichung berechnet werden [1, 5, S. 4]:

$$s_F = 0, 8\sqrt{\frac{\eta_{sol}V_{zieh}}{\rho_{sol}g}}$$

Während des Ziehvorganges verdunstet das Lösungsmittel aufgrund der großen Oberfläche an der Oberfläche des Substrates. Durch den abnehmenden Gehalt an Lösungsmittel im Sol näheren sich die Partikel des Sols aneinander an. Unterhalb eines kritischen Abstandes wandeln sich die abstoßenden Kräfte zwischen den Partikel in anziehende Kräfte um, so dass das Sol kolabiert [27, S. 177] und eine Gelschicht gebildet wird [1, S. 4].



Abb. 2.6: Gelbildung während des Ziehvorganges eines Substrates aus einem Sol [27, S. 177]

Direkt im Anschluss an die Gelbildung ist das Netzwerk noch mit Lösungsmittel durchsetzt, das beim weiteren Verdunsten zu Porenbildung und Kollabierung des Netzwerkes führt [1, S. 4].

2.5 Photodiode

Die Photodiode ist ein Bauelement, das durch die Bestrahlung mit Licht einen elektrischen Strom generiert und zur Lichtmessung eingesetzt wird. Es gibt verschiedene Arten von Photodioden, die sich im Aufbau unterscheiden: pn-Übergang, p-i-n Diode und Metall-Halbleiterkontakt [30, S, 749]. Allen Arten ist gemein, dass mindestens zwei Materialien mit unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften miteinander in Kontakt gebracht werden. Der Aufbau einer UV-Photodiode mit einer Titandioxid-Funktionsschicht kann durch einen geigneten Metall-Halbleiter-Kontakt, den sogenannten Schottky-Kontakt, realisiert werden, siehe Abschnitt 2.5.2.

Durch den Schottky-Kontakt wird eine Raumladungszone in der Titandioxid-Funktionsschicht erzeugt, innerhalb der die Photonen absorbiert werden sollen. Durch die Photonenabsorption werden Ladungsträger generiert, Elektronen-Loch-Paare. Die Elektronen-Loch-Paare werden von dem elektrischen Feld der Raumladungszone getrennt, wodurch ein Strom erzeugt wird, der proportional zur Lichtintensität (Photonen pro Zeit) ist.

Das bei der Herstellung der Photodiode verwendete Halbleitermaterial, bzw. dessen Bandlückenenergie, entscheidet über das zu detektierende Lichtspektrum. Die Energie der Photonen muss mindestens der Bandlückenenergie entsprechen, um absorbiert zu werden; die entsprechende, minimale Wellenlänge wird als λ_{co} bezeichnet. Zur Detektion von sichtbarem Licht eignen sich Photdioden auf Silizium Basis, dessen Bandlücke bei ca. 1, 1 eV liegt, was einer Wellenlänge von ca. $\lambda_{co} \approx 1130 \, nm$ entspricht. Die Energie von Photonen sichtbaren Lichtes liegt zwischen 1, 8 eV und 3, 2 eV und ist daher ausreichend groß, um von Silizium absorbiert zu werden. Die Bandlückenenergie von Titandioxid beträgt ca. 3, 2 eV [18]; das entspricht in etwa der Energie von Photonen mit einer Wellenlänge von $\lambda_{co} \approx 385 \, nm$. Diese Bandlückenenergie ermöglicht die Verwendung von Titandioxid zur Detektion von UV-Licht, da das UV-Spektrum bei Wellenlängen von kleiner als 400 nm beginnt.

Je nach elektrischem Anschluss können Photodioden in drei unterschiedlichen Arten betrieben werden [34]:

- 1. Ohne weitere Spannungsquelle kann die Photodiode wie eine Solarzelle direkt an einen Verbraucher angeschlossen werden. In dieser Betriebsart ist die Photodiode mit der Kapazität C, aufgrund des Widerstandes des Verbrauchers R und der daraus resultierenden Zeitkonstante $\tau = RC$ nicht geeignet, um schnelle Signale zu detektieren. Die Photodiode kann jedoch als Belichtungsmesser eingesetzt werden.
- 2. Wird die Photodiode im Kurzschluss betrieben, kann mit Hilfe eines Transimpedanzverstärkers der Kurzschlussstrom gemessen werden. Der Kurzschlussstrom ist dabei linear von der Lichtintensität abhängig.
- 3. Durch Anlegen einer negativen Vorspannung wird die Kapazität, durch Vergrößern der Raumladungszone, verkleinert. Die Folge ist, dass die Zeitkonstante $\tau = RC$ verringert und dadurch die Reaktionszeit der Photodiode verbessert wird. Auch im Fall der negativen Vorspannung ist der Photostrom linear zur Lichtintensität, jedoch erhöht sich auch der Dunkelstrom.

2.5.1 Bändermodell

Für ein einzelnes Atom existieren nur eine bestimmte Anzahl exakter Energieniveaus, die das Atom durch Anregung, z.B. mit Licht, haben kann. In einem Kristall existieren zwischen den

einzelnen Atomen Wechselwirkungen, so dass die Energieniveaus nicht für alle Atome in dem Kristall exakt gleich sind und die exakten Energieniveaus zu Energiebändern verschmieren.

Die beiden wichtigsten Energiebänder sind das Valenzband, das letzte vollständig mit Elektronen besetzte Band, und das Leitungsband. Der energetische Abstand beider Bänder voneinander entspricht der Bandlückenenergie E_{gap} , siehe Abbildung 2.7-a; diese hängt von der Stärke der chemischen Bindung des Materials ab [14, S. 133]. Bei Metallen mit guter elektrischer Leitfähigkeit überlappen sich die Bänder teilweise.

Materialien können nur elektrisch leitfähig sein, wenn das äußerste Band - also das Leitungsband - teilweise mit Elektronen besetzt ist. Halbleiter und Isolatoren sind bei tiefen Temperaturen nicht leitfähig, da deren Leitungsbänder unbesetzt sind. Die Unterscheidung von Halbleitern und Isolatoren erfolgt willkürlich und ist vielmehr ein Maß für die Größe der Bandlückenenergie. Halbleiter, wie z.B. Titandioxid, werden auch als Halbleiter mit großer Bandlücke (engl.: wide-band-gap-semiconductors) bezeichnet. Je größer die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass Ladungsträger durch thermische Anregung vom Valenz- in das Leitungsband gehoben werden. Die Leitfähigkeit aufgrund thermischer Anregung wird als intrinsische Leitfähigkeit bezeichnet, die bei üblichen Halbleitern, wie Silizium oder auch Titandioxid, sehr gering ist.



Abb. 2.7: a) Bändermodell von Halbleitern und Isolatoren; b) Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren durch Anregung mit Photonen

Halbleiter und Isolatoren können durch Absorption von Photonen angeregt werden, so dass sich deren Leitfähigkeit erhöht. Durch die Absorption eines Photons wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben, wodurch im Valenzband ein Platz für Elektronen, auch als Loch bezeichnet, entsteht, siehe Abbildung 2.7-b. Die Erzeugung von zusätzlichen, freien Elektronen im Leitungsband und Löchern im Valenzband durch Photonenabsorption erfolgt immer paarweise und wird deshalb auch als Elektronen-Loch-Paar-Bildung bezeichnet.

Direkte Halbleiter können durch Absorption von Photonen angeregt werden, wenn diese eine ausreichende Energie $E_{ph} = h\nu \ge E_{gap}$ haben. Die Absorption kann nur erfolgen, wenn die

Energie des absorbierten Photons E_{ph} der Summe der Energien von Loch E_h und Elektron E_{el} entspricht:

$$E_{ph} = E_{el} + E_h$$

Das Bändermodell wie in Abbildung 2.7 gezeigt, gilt nur für den kleinsten energetischen Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband. Bei Betrachtung des Bändermodells im Impulsraum wird ein direkter Halbleiter durch Abbildung 2.8-a beschrieben. Bei einem indirekten Halbleiter ist der Impuls von Elektronen p_{el} im Leitungsband und Löchern p_l im Valenzband im Bereich der minimalen Bandlückenenergie verschieden, siehe Abbildung 2.8-b.



Abb. 2.8: Bändermodell a) direkter Halbleiter; b) indirekter Halbleiter

Aufgrund der Impulserhaltung ist für den Übergang eines Elektrons in das Leitungsband zusätzlich eine Impulsänderung Δp erforderlich. Der Impuls $p_{ph} = h\nu/c$ eines Photons ist hierfür nicht ausreichend, deshalb ist ein zusätzliches Teilchen, ein Phonon, erforderlich. Phononen sind Gitterschwingungen mit geringer Energie E_{phonon} und einem großen Impuls p_{phonon} , so dass die Impulserhaltung

$$p_{ph} + p_{phonon} = p_{el} + p_h$$

erfüllt ist.

2.5.2 Schottky-Kontakt

Dioden mit einem geeignetem Metall-Halbleiter-Kontakt werden auch als Schottky-Dioden bezeichnet, wobei die Funktionsweise mit Hilfe des Bändermodells erklärt werden kann [19, S. 56]. Durch Zusammenführen eines Metalls mit einem Halbleiter gleichen sich die Fermienergien in beiden Materialien an. Ist die erforderliche Austrittsarbeit des Metalls Φ_m , um ein Atom zu ionisieren, größer als die des n-dotierten Halbleiters Φ_{hl} , treten Elektronen aus dem Halbleiter aus und diffundieren in das Metall. Die zusätzlichen Elektronen

verursachen eine negative Oberflächenladung auf der Metalloberfläche an der Grenzschicht. Die ortsfesten und positiv geladenen Atomrümpfe, Donatorionen, bleiben im Halbleiter zurück und bilden die positive Gegenladung im Halbleiter. Aufgrund der, im Verhältnis zum Metall, geringen Anzahl ionisierbarer Ladungsträger bildet sich die positive Gegenladung als Raumladungszone aus. Die Anzahl der ionisierbaren Atome, hängt beim Halbleiter von der Dotierung ab, somit beeinflusst die Dotierungshöhe die Breite der Raumladungszone; je mehr ionisierbare Ladungsträger vorhanden sind, desto kleiner ist die Raumladungszone. In der unmittelbaren Grenzschicht sind alle freien Ladungsträger des Halbleiters in das Metall übergetreten, so dass sich der relative Abstand der Unterkante des Leitungsbandes gegenüber dem Ferminiveau vergrößert. Da die Fermienergie überall gleich groß ist, äußert sich dies in einer Verbiegung der Bänder. Mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche nähert sich die Konzentration der freien Ladungsträger dem des ungestörten Materials an.

Zwischen der negativen Oberflächenladung des Metalles und der positiven Raumladung des Halbleiters entsteht ein elektrisches Feld. Die Spannung V_{bi} , die über die Breite der Raumladungszone W_{RLZ} abfällt, ist proportional zu der Differenz beider Austrittsarbeiten [19, S. 56]:

$$V_{bi} = \frac{\Phi_m - \Phi_{hl}}{e}$$

Durch Anlegen einer externen Spannung an den Schottky-Kontakt ist es möglich, die Breite der Raumladungszone zu beeinflussen. Ist der Halbleiter mit der positiven Elektrode der Spannungsquelle verbunden, werden die freien Elektronen des Halbleiters von der positiven Elektrode angezogen und die an Ladungsträgern verarmte Raumladungszone vergrößert sich. Die Folge der Vergrößerung der Raumladungszone ist, dass der Schottky-Kontakt in dieser Stromrichtung einen hohen Widerstand aufweist.

Im umgekehrten Fall werden zusätzliche Elektronen in den Halbleiter injiziert, so dass sich die Breite der Raumladungszone verringert und dadurch der elektrische Widerstand des Schottky-Kontaktes verringert wird.

2.5.3 Ohmscher-Kontakt

Im Gegensatz zum Schottky-Kontakt bildet sich beim Ohmschen-Kontakt keine Raumladungszone im Halbleitermaterial aus. Der Kontaktwiderstand eines Ohmschen-Kontaktes kann gegenüber dem Volumenwiderstand des zu kontaktierenden Materials vernachlässigt werden.

Um einen Ohmschen-Kontakt zu realisieren, ist nach [30, S. 305] eine hohe Dotierung oder eine geringe Barriere erforderlich. Für Halbleiter mit einer hohen Bandlückenenergie ist es jedoch schwierig Materialien zu finden, die eine ausreichend niedrige Austrittsarbeit haben, um einen Kontakt mit geringer Barriere zu realisieren. In solchen Fällen kann es sinnvoll sein durch hoch dotierte Schichten zwischen Metall und Halbleiter einen geringen Kontaktwiderstand zu realisieren [30, S. 306].

2.5.4 Dotierung und Traps

Innerhalb der Bandlücke von Halbleitern können verschiedene Energieniveaus existieren, die das elektrische und optische Verhalten beeinflussen. Insbesondere an Oberflächen und Korngrenzen ist die Anzahl zusätzlicher Energieniveaus aufgrund von ungesättigten Bindungen oder adsorbierten Fremdatomen höher als im Materialinneren [36, S. 90].

Durch gezielte Verunreinigung von Halbleitern - Dotieren - lässt sich die Anzahl freier Ladungsträger in den Bändern erhöhen und damit die elektrische Leitfähigkeit des halbleitenden Material verbessern. Beim Dotieren werden Atome des Gitters durch Fremdatome ersetzt, die mehr oder weniger Valenzelektronen haben als das ersetzte Atom. Da die Anzahl der ersetzten Atome, ca. $10^{15}/cm^3$, gering ist im Verhältnis zur gesamten Anzahl an Atomen, ca. $10^{23}/cm^3$, verändert sich die Chemie des Halbleiters nicht [36, S. 61].

Besitzt das Dotieratom ein Valenzelektron mehr als die Atome des Gitters, steht ein Elektron zur Verfügung welches nicht für die Bindung mit den Nachbaratomen benötigt wird. Die Bindungsenergie des nicht benötigten Valenzelektrons wird durch die Nachbaratome im Gitter geschwächt, so dass es leicht in das Leitungsband gelangen kann. Die hierfür erforderliche Energie E_{el} ist teilweise so gering, dass die Ladungsträger bereits durch thermische Anregung mit der Energie $E_{th} \propto kT$ in das Leitungsband gehoben werden. Dotieratome, die leicht Elektronen in das Leitungsband abgeben, sind Elektronendonatoren. Die mit diesen Atomen dotierten Halbleiter sind n-dotiert [36, S. 59], siehe Abbildung 2.9-a.

Fehlt dem Dotieratom ein Valenzelektron, um alle Bindungen mit den Nachbaratomen einzugehen, ist eine Bindung des Gitters ungesättigt. Diese ungesättigte Bindung wird durch ein Elektron aus dem Valenzband abgesättigt, dem dadurch ein Elektron entzogen wird, so dass das Valenzband nicht mehr voll besetzt ist. Auch in diesem Fall ist die benötigte Energie E_h gering, so dass die thermische Anregung mit der Energie E_{th} ausreicht, um Elektronen aus dem Valenzband zu entziehen. Die fehlenden Elektronen werden als Löcher bezeichnet, welche die gleichen Eigenschaften wie Elektronen haben, jedoch mit positivem Vorzeichen. Dotieratome, die dem Valenzband Elektronen entziehen, bzw. Löcher erzeugen, sind Elektronenakzeptoren; die mit diesen Atomen dotieren Halbleiter sind p-dotiert, siehe Abbildung 2.9-b.



Abb. 2.9: Dotierung von Halbleitern im Bändermodell; a) n-dotiert, b) p-dotiert

Wird ein Halbleiter in etwa mit der gleichen Anzahl an Donatoren und Akzeptoren dotiert, so wird dadurch die Anzahl der freien Ladungsträger nicht erhöht. Die von den Donatoren abgegeben Elektronen werden in diesem Fall von den Akzeptoren aufgenommen, ohne dass sich die Anzahl der freien Ladungsträger in den Bändern verändert. Eine Veränderung der Anzahl freier Ladungsträger wird nur durch die Differenz von Donator- und Akzeptorkonzentration beeinflusst [36, S. 61].

Liegen die Elektronenenergien der Donatoratome nicht in der Nähe des Leitungsbandes, sondern in der Nähe des Valenzbandes, dann entziehen diese Atome dem Valenzband freie Ladungsträger, in diesem Fall Löcher, bzw. Füllen diese mit Elektronen auf [36, S. 61]. Umgekehrt entziehen Akzeptoratome in der Nähe des Leitungsbandes dem Leitungsband freie Elektronen, siehe Abbildung 2.10-a1, -a2. In beiden Fällen emittieren die Haftstellen die Ladungsträger mit zeitlicher Verzögerung zurück in die jeweiligen Bänder [19, S. 92], siehe Abbildung 2.10-a3, -a4 und verlangsamen dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit von Photodetektoren. Löcher- und Elektronenhaftstellen werden im Weiteren kurz als "traps" bezeichnet. Traps verringern die Bandlückenenergie des Halbleiters durch zusätzliche energetische Zustände, siehe Abbildung 2.10-b1, b4; eine Rekombination von Ladungsträgern in "traps" ist aufgrund der energetischen Lage unwahrscheinlich.



Abb. 2.10: "Traps" im Bändermodell; a1-a4) Einfang von Elektronen aus dem Leitungsband mit zeitlich versetzter Reemission; b1-b4) Photonenabsorption über "Traps" mit zeitlich versetzter Elektronen-Lochpaar Generierung, mit Verringerung der Bandlückenenergie.

2.5.5 Rekombination und Rekombinationszentren

Wurde das thermische Gleichgewicht in einem Halbleiter, z.B. durch Photonenabsorption, gestört und die Anzahl freier Ladungsträger erhöht, wird das thermische Gleichgewicht über die Rekombination der freien Ladungsträger wieder hergestellt.

Die freien Ladungsträger können über verschiedene Mechanismen unter Abgabe von Energie rekombinieren. Eine direkte Band-zu-Band-Rekombination von Ladungsträgern, unter Aussendung von Photonen, wie in Abbildung 2.11-a dargestellt, ist bei indirekten Halbleitern aufgrund des unterschiedlichen Impulses der Ladungsträger und des Photons unwahrscheinlich [19, S. 31].

Die Rekombination der Ladungsträger erfolgt über energetische Zustände, sogenannte Störstellen, innerhalb der Bandlücke, aufgrund von Verunreinigungen und Kristallfehlern [19, S. 31], wie in Abbildung 2.11-b gezeigt. Nach [36, S. 83] ist die Rekombination über Störstellen der dominierende Rekombinationsprozess in realen Solarzellen.

Sind die Störstellen innerhalb der Bandlücke unbesetzt, können diese Ladungsträger einfangen und zeitversetzt durch Emission in die Bänder wieder freigeben. Wird ein weiterer Ladungsträger mit entgegengesetzter Ladung von derselben Störstelle eingefangen, rekombinieren beide Ladungsträger miteinander. Die Wahrscheinlichkeit, ob Ladungsträger in einer Störstelle rekombinieren, hängt von der energetischen Lage der Störstelle ab. Entweder wirken Störstellen als Rekombinatioszentren oder als "traps"; prinzipiell unterscheiden sich "traps" nicht von Rekombinationszentren[19, S. 31]. Liegen die Störstellen in der Mitte der Bandlücke, ist die Rekombination von Ladungsträger besonders effektiv [36, S. 91], da die Einfangwahrscheinlichkeit für beide Ladungsträgerarten in etwa gleich hoch istdie Rekombinationsrate erreicht ein Maximum [30, S. 37]. Die Wahrscheinlichkeit, dass Ladungsträger aus Störstellen in der Mitte der Bandlücke wieder in die Bänder emittiert



Abb. 2.11: Rekombinationsmechanismen: a) Band-zu-Band-Rekombination, b) Rekombination über Störstellen

werden, ist aufgrund des großen energetischen Abstandes gering. Flache Störstellen wirken aufgrund der unterschiedlichen Einfangwahrscheinlichkeit für Löcher und Elektronen wie "traps". Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ladungsträger aus einer flachen Störstelle wieder in das zugehörige Band emittiert wird, ist aufgrund des geringen energetischen Abstandes sehr hoch.

Aufgrund der Rekombination haben freie Ladungsträger in den Bändern nur eine begrenzte Lebensdauer, so dass überschüssige Ladungsträger nach Ausbleiben der Ursache, z.B. Abschalten der Lichtquelle, wieder rekombinieren. Für eine Photodiode mit schnellem Ansprechverhalten ist eine schnelle Rekombination, d.h. eine kurze Lebensdauer der überschüssigen Ladungsträger, wichtig. Da eine Band-zu-Band-Rekombination bei indirekten Halbleitern, wie z.B. Titandioxid, unwahrscheinlich ist, kann die Rekombination durch Störstellen verbessert, was jedoch zu einer Verringerung der Bandlückenenergie führen kann, siehe Abschnitt 2.5.4.

2.5.6 Ladungstransport

In halbleitenden Materialien kann ein elektrischer Strom I erst aufgrund von freien Ladungsträgern in den Bändern fließen. Der in einem Halbleiter fließende Strom I_{hl} ist die Summe aus Drift- und Diffussionsströmen, I_{dr} und I_{diff} :

$$I_{hl} = I_{dr} + I_{diff} \,.$$

Um eine vergleichbare, vom durchflossenen Querschnitt unabhängige Einheit zu erhalten, wird die Stromdichte j definiert als Strom I, der durch eine Querschnittsfläche A fließt.

Ströme die von einem elektrischen Feld verursacht werden, bezeichnet man als Driftströme I_{dr} [37, S. 19][36, S. 103]. Die Ladungsträger werden durch das elektrische Feld E beschleunigt und bewegen sich mit einer mittleren Driftgeschwindigkeit v_{dr} im elektrischen Feld, dabei

kommt es zu Kollisionen zwischen den Ladungsträgern und Hindernissen im Material. Die mittlere Zeitdauer zwischen zwei aufeinander folgenden Kollisionen wird auch als Stoßzeit τ_{st} bezeichnet. Je häufiger die Ladungen auf Hindernisse treffen, desto kürzer ist die mittlere Stoßzeit τ_{st} und desto geringer ist die mittlere Driftgeschwindigkeit v_{dr} . Die Beweglichkeit μ_l der Ladungsträger wird als Driftgeschwindigkeit v_{dr} pro Feldstärke des elektrischen Feldes E definiert:

$$\mu_l = \frac{v_{dr}}{E} \,. \tag{2.1}$$

Die elektrische Leitfähigkeit σ von halbleitenden Materialien ist sowohl von den Beweglichkeiten der Elektronen μ_n und Löcher μ_p als auch von den Ladungsträgerdichten n_n und n_p abhängig. Nach [30, S. 31] ergibt sich, mit der Elementarladung q, die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = q(\mu_n n_n + \mu_p n_p). \tag{2.2}$$

Kann eine Ladungsträgersorte aufgrund der geringen Anzahl an freien Ladungsträgern vernachlässigt werden, vereinfacht sich die Gleichung (2.2), im Falle von z.B. n-leitenden Halbleitern zu

$$\sigma = q\mu_n n_n \,.$$

Die resultierenden Driftströme j_{dr} ergeben sich aus dem Ohmschen-Gesetz $j = \sigma E$ und Gleichung (2.2):

$$j_{dr} = qE(\mu_n n_n + \mu_p n_p).$$
 (2.3)

Ersetzt man die Beweglichkeit der Ladungsträger aus Gleichung (2.3) durch deren Definition in Gleichung (2.1), so erhält man einen Ausdruck, der von der Driftgeschwindigkeit und damit von der Anzahl der Hindernisse abhängig ist:

$$j_{dr} = q(v_n n_n + v_p n_p) \,.$$

Diffusionsströme I_{diff} resultieren aus einer ortsabhängigen Ladungsträgerdichte n(x) und dem damit verbundenen Konzentrationsausgleich. Die elektrische Ladung der Ladungsträger und die daraus resultierenden lokalen elektrischen Felder werden vernachlässigt, so dass der Konzentrationsausgleich mit dem 1. Fick 'schen-Gesetz und der Diffusionskonstante Dbeschrieben werden kann [36, S. 106]:

$$j_{diff} = -qD\frac{dn}{dx} \,.$$

Die Abhängigkeit der Diffusion von der Beweglichkeit der Teilchen, hier Ladungsträger, wird durch die Einstein-Gleichung beschrieben. Für n-dotierte Halbleiter, bzw. p-dotierte Halbleiter können die Diffusionskonstanten mit Hilfe der Einstein-Gleichung berechnet werden [19, S. 18], [36, S. 106]:

$$D_n = \frac{kT}{q}\mu_n\,,$$

bzw.

$$D_p = \frac{kT}{q}\mu_p \,.$$

2.5.7 Ohmsche-Relaxationszeit - Raumladungsrelaxation

Ändert sich die Ladungsträgerdichte in einem Material, z.B. durch Absorption von Photonen, beschreibt die Ohmsche-Relaxationszeit die Zeit, bei der die Anzahl der überschüssigen Ladungsträger auf den *e*-ten Teil gesunken ist [25, S.42]. Die Reduzierung überschüssiger Ladungsträger erfolgt aufgrund von Leckströmen und Rekombination.

Der reale Kondensator, siehe Abbildung 2.12, kann durch einen idealen Kondensator mit der Permittiviät $\epsilon_a \epsilon_r$ und einen parallel geschalteten Widerstand mit der Leitfähigkeit σ beschrieben werden, die den gleichen Kontaktabstand d und die gleiche Kontaktfläche A haben, Abbildung 2.12. Der reale Kondensator wird auch als "leaky-capacitor" bezeichnet, weitere Informationen siehe Abschnitt 4.3.6.



Abb. 2.12: Modell realer Kondensator, aus der Parallelschaltung eines Widerstandes und eines idealen Kondensators

Die im idealen Kondensator gespeicherte Ladung Q berechnet sich aus dem Produkt von Kapazität C und Spannung U zu:

$$Q = CU$$
.

Die Abnahme der Ladung Q pro Zeit ergibt den Entladestrom I des Kondensators:

$$I = -\frac{dQ}{dt} = -\frac{CdU}{dt}.$$
(2.4)

Mit dem Ohmschen Gesetz U = RI, bzw. I = U/R wird Gleichung (2.4) zu:

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{U}{RC} \,. \tag{2.5}$$

Mit $\tau = RC$ wird Gleichung 2.5 zu:

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{U}{\tau} \,.$$

Die Lösung dieser homogenen Differentialgleichung erster Ordnung mit der Konstanten k ergibt:

$$U(t) = k \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$
(2.6)

Zum Zeitpunkt t = 0 kann der Wert der Konstanten mit $k = U_0$ bestimmt werden. Mit $k = U_0$ und Gleichung (2.6) kann der zeitliche Spannungsabfall am realen Kondensator, mit der Relaxationszeit τ berechnet werden:

$$U(t) = U_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Widerstand R und Kondensator C können durch die folgenden Gleichungen:

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{A}$$

und

$$C = \epsilon_a \epsilon_r \frac{A}{d} \,,$$

ausgedrückt werden. Die Relaxationszeit τ , als Produkt aus Widerstand R und Kapazität C, wird jedoch allein durch die materialspezifischen Eigenschaften, Leitfähigkeit σ und der Permittiviät $\epsilon = \epsilon_a \epsilon_r$ beschrieben:

$$\tau = RC = \frac{\epsilon_a \epsilon_r}{\sigma} \,. \tag{2.7}$$

2.5.8 Bauelementestruktur

In diesem Abschnitt wird die Herstellung von auf Titandioxid-Funktionsschichten basierenden UV-Photodioden, der Firma sglux beschrieben. Aus der daraus resultierenden Bauelementestruktur wird die UV-Photodiode im Bändermodell beschrieben.

Das Schichtsystem der untersuchten UV-Photodioden wird auf einem Trägerglas AF45 mit 0,3 mm Dicke aufgebaut und ist in Abbildung 2.13 im Schnitt dargestellt.



Abb. 2.13: Aufbau Photodiode; 1: Substratglas AF45, 2: Titanrückkontakt, 3: TiO_2 -Schicht (Sol-Gel-Verfahren), 4: TiO_x thermisch aufgedampft und getempert, 5: Platin Frontkontakt, 6: SiO_2 Passivierungsschicht, 7: Gold Bondpads [24, S. 57]

Der Titanrückkontakt wird mittels thermischen Verdampfens von Titan auf dem Substrat abgeschieden, auf den mehrere Titandioxid-Funktionsschichten, üblicherweise drei, mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens aufgetragen werden. Nach jeder aufgetragenen Titandioxid-Funktionsschicht wird diese bei $450^{\circ}C$ für ca. 30 min in einem Ofen bei Umgebungsatmosphäre getempert. Zur Verbesserung der Haftfähigkeit wird eine weitere Titanschicht thermisch aufgedampft, die dann unter sauerstoffreicher Umgebung zu Titandioxid oxidiert wird. Wichtig ist, dass der Rückkontakt einen Ohmschen-Kontakt mit guter Leitfähigkeit zur Titandioxid-Funktionsschicht bildet.

Der für die Diodenfunktion wichtige Schottky-Kontakt wird durch thermisches Aufdampfen einer Platinschicht auf die letzte Titandioxidschicht erzielt. Die Platinschicht des Schottky-Kontaktes muss dünn genug sein, wenige Nanometer, damit die Photonen nicht bereits vom Platin absorbiert werden. Ist die Platinschicht jedoch zu dünn, kann die elektrische Leitfähigkeit der Schicht schlecht sein.

Zur Passivierung werden mehrere Schichten aus Siliziumdioxid SiO_2 mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens aufgetragen. Die elektrische Kontaktierung der Dioden erfolgt über thermisch aufgedampfte Kontaktflächen aus Gold, sogenannte Bondpads.

Aus dem soeben beschriebenen Schichtsystem und den entsprechenden Parametern von Titan, Titandioxid und Platin kann ein Bändermodell der UV-Photodioden entworfen werden. Die Austrittsarbeit Φ_{Pt} von Platin wird in der Literatur [36, S. 141] mit ca. 5,6 eV angegeben. Die Bandlückenenergie von Titandioxid hängt unter anderem von der Kristallmodifikation ab und wird in der Literatur zwischen 3,0-3,2 eV für Rutil und zwischen 3,2 und 3,4 eV für Anatase angegeben. Titandioxid wird in der Literatur [29, S. 13] als n-dotierter Halbleiter angegeben, so dass die Fermienergie von Titandioxid sich unterhalb des Leitungsbandes und oberhalb der Mitte der Bandlücke befinden wird. Die Dotierung verursacht eine Verbiegung der Bänder mit der eingebauten Spannung V_{bi} , die von der Dotierungshöhe abhängig ist. Die Barrierehöhe Φ_B eines Titandioxid-Platin-Kontaktes wird in der Arbeit von [17, S. 11059] mit 1,7 eV angegeben und die Elektronenaffinität χ_{TiO_2} mit 3,9 eV. Aufgrund dieser Barrierehöhe können erst Photonen mit dieser Energie oder höher die Barriere überwinden, was einer Wellenlänge von ca. 730 nm entspricht. Die Austrittsarbeit von Titan wird in [30, S. 251] mit ca. 4,3 eV angegeben. Das aus den genannten Werten entwickelte Bändermodell der UV-Photodiode ist in Abbildung 2.14 dargestellt.



Abb. 2.14: UV-Photodiode mit Titandioxid-Funktionsschichten im Bändermodell

Durch den Schottky-Kontakt bildet sich in der Titandioxid-Funktionsschicht eine Raumladungszone aus, die wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben von einem elektrischen Feld durchsetzt ist. Photonen, die innerhalb der Raumladungszone absorbiert werden, generieren Elektronen-Loch-Paare, die von dem elektrischen Feld separiert werden. Die Separation verhindert die Rekombination der Ladungsträger, so dass die Ladungsträger innerhalb der Lebensdauer die elektrischen Kontakte erreichen und als Photostrom gemessen werden können [37, S. 24].

Nach [30, S. 751] hängt die Geschwindigkeit einer Photodiode von verschiedenen Faktoren ab, die z.T. auch gegenläufig sind: Driftzeit innerhalb der Raumladungszone, Kapazität der Raumladungszone und Diffusion der Ladungsträger. Eine große Raumladungszone erhöht zum einen die Driftzeit, zum anderen wird dadurch aber auch die Kapazität der Raumladungszone verringert. Durch Verringerung der Kapazität der Raumladungszone wird die RC-Zeitkonstante der Photodiode verringert. Eine starke Zeitverzögerung verursachen Ladungsträger, die außerhalb der Raumladungszone generiert werden; diese müssen durch Diffusion zur Raumladungszone gelangen.

Eine große Raumladungszone ist vorteilhaft zur Erhöhung der Quanten-Effizienz, da ein Großteil der Photonen innerhalb der Raumladungszone absorbiert und die generierten Ladungsträger vom elektrischen Feld getrennt werden [30, S. 749]. Die Trennung der Ladungsträger verringert die Wahrscheinlichkeit, dass diese miteinander rekombinieren und so nicht mehr zum Photostrom I_{ph} beitragen.

Die Größe der Raumladungszone wird durch die Dotierung der Halbleiterschicht beeinflusst, siehe 2.5.2, so dass sowohl das zeitliche Ansprechverhalten als auch die Empfindlichkeit der Photodiode von der Dotierung der Titandioxidschichten abhängen. Die hier verwendeten Titandioxidschichten sind dünner als 200 nm, so dass die Breite der Raumladungszone maßgeblich die Breite der verbleibenden feldfreien Zone beeinflusst.

3 Dielektrische Beschreibung

3.1 Dielektrika und Polarisation

Als Dielektrika werden Materialien bezeichnet, die nur schwach oder nicht elektrisch leitend sind, wie z.B. Titandioxid oder Polymere. Im Gegensatz zu Metallen kann sich aufgrund der geringen Leitfähigkeit ein elektrisches Feld E im Materialinneren ausbilden. Dieses elektrische Feld polarisiert das Material, z.B. durch Verschiebung von gebundenen Ladungsträgern, d.h. das Material ist aufgrund dieser Verschiebung nach außen nicht mehr neutral. An der Oberfläche des polarisierten Materials bildet sich eine Oberflächenladung, die auch als dielektrische Verschiebung D bezeichnet wird. Die dielektrische Verschiebung setzt sich aus einem Vakuumanteil $\epsilon_a E$ und einem materialabhängigen Anteil, der Polarisation P zusammen:

$$D = \epsilon_a E + P \,.$$

Die Polarisation P ist sowohl von der Feldstärke E, der absoluten Permittiviät ϵ_a als auch von der relativen Permittiviät des dielektrischen Materials abhängig:

$$P = \epsilon_a \epsilon_r E - \epsilon_a E,$$

$$P = \epsilon_a (\epsilon_r - 1) E.$$
(3.1)

Die Polarisation P entspricht dabei der Flächenladung auf der Oberfläche des polarisierten Mediums abzüglich des materialunabhängigen Vakuumanteils. Die Polarisierbarkeit des Mediums wird in Gleichung (3.1) durch den Term ($\epsilon_r - 1$) beschrieben, der auch als Suszeptibilität χ bezeichnet wird. Mit der Suszeptibilität χ wird die Gleichung (3.1) zu:

$$P = \epsilon_a \chi E \,.$$

Bei sehr hohen Beträgen des elektrischen Feldes von $E \approx 10^{10} V/cm$, z.B. durch einen kurzen Laserimpuls mit großer Energie, ist die Polarisation nicht mehr proportional zur Feldstärke. Die nicht lineare Polarisation kann durch eine Reihenentwicklung mit verschiedenen Suszeptibilitäten beschrieben werden [12, S. 1022]:

$$P = \epsilon_a (\chi E + \chi_{(2)} E^2 + \chi_{(3)} E^3 + \dots) \,.$$

Nichtlineare Effekte werden in dieser Arbeit aufgrund der geringen Feldstärken von maximal $E \approx 10^4 - 10^6 V/cm$ nicht berücksichtigt; sie werden an dieser Stelle jedoch der Vollständigkeit halber erwähnt.

Die Einheit der Polarisation entspricht sowohl einer Oberflächenladung als auch der Dipolmomentdichte des Mediums [14, S. 16, S. 21] :

$$[P] = \frac{Cm}{m^3} = \frac{C}{m^2} \,. \tag{3.2}$$

Befindet sich ein polarisiertes Medium zwischen zwei Kondensatorplatten, so entspricht die gesamte Oberflächenladungsmenge Q der Oberflächenladungen Q_1 bzw. Q_2 auf beiden Kondensatorplatten:

$$Q = Q_1 + Q_2.$$

Die Ladungsmengen Q_1 und Q_2 auf den beiden Kondensatorplatten sind dabei antiproportional zum Abstand l der Kondensatorplatte.

Die zeitliche Änderung der Polarisation dP/dt verursacht einen elektrischen Depolarisationsstrom I_{dp} durch die freiwerdende Ladungsmenge dQ:

$$I_{dp}(t) \propto \frac{dP}{dt} \,. \tag{3.3}$$

Der Depolarisationsstrom wird in vielen Experimenten genutzt, um die Polarisation des Materials zu bestimmen [14, S. 17].

3.1.1 Verschiebungspolarisation

Die Verschiebungspolarisation entsteht durch das Verschieben der Elektronenhülle gegenüber dem Atomkern, aufgrund eines elektrischen Feldes. Da die Ladungsschwerpunkte von Atomkern und Elektronenhülle aufgrund dieser Verschiebung nicht mehr übereinander liegen, wird ein Dipol induziert. Die Polarisation der Materie entspricht nach Gleichung (3.2) der Anzahl der Dipole pro Volumen. Im Falle einer ionischen Polarisation werden die positiven und negativen Untergitter gegeneinander verschoben. Wirkt ein elektrisches Feld auf Materie, existiert stets eine temperaturunabhängige Verschiebepolarisation [14, S. 25-26].

Mit Hilfe der Clausius-Mossotti-Gleichung kann die Verschiebungspolarisation, unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den induzierten Dipolen, beschrieben werden. Für die Polarisation gelten die Gleichungen (3.1) und

$$P = N\alpha E_{lokal} \,,$$

mit N der Anzahl polarisierter Teilchen pro Volumeneinheit, der Polarisierbarkeit α und der lokalen elektrischen Feldstärke E_{lokal} . Unter Berücksichtigung beider Gleichungen erhält man für die Polarisation

$$P = (\epsilon_r - 1)\epsilon_a E = N\alpha E_{lokal} \,. \tag{3.4}$$

Die lokale elektrische Feldstärke ergibt sich aus der äußeren Feldstärke E und der induzierten Feldstärke E_{ind} der Nachbarn:

$$E_{lokal} = E + E_{ind}.$$

Dabei entspricht $E_{ind} = P/3\epsilon_a$ dem Feld der Polarisationsladungen auf der Oberfläche einer gedachten Kugel um das betrachtete Molekül. Unter Anahme dieses Modells ergibt sich ein lokales elektrisches Feld von:

$$E_{lokal} = E + \frac{P}{3\epsilon_a} = E + \frac{\epsilon_a(\epsilon_r - 1)E}{3\epsilon_a} = \frac{\epsilon_r + 2}{3}E.$$
(3.5)

Setzt man diesen Ausdruck für die lokale Feldstärke in die Gleichung (3.4) ein und berücksichtigt dabei Gleichung (3.1), erhält man für die Polarisation den folgenden Ausdruck:

$$P = N\alpha \frac{\epsilon_r + 2}{3} E = \epsilon_a(\epsilon_r - 1)E.$$
(3.6)

Durch Umstellen der Gleichung (3.6) folgt die Clausius-Mossotti-Gleichung:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_a} \,. \tag{3.7}$$

Mit der Beziehung zwischen relativer Permittivität und Brechungsindex, $n^2 \approx \epsilon_r$, liefert Gleichung (3.7) die Lorentz-Lorenz-Gleichung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_a} \,. \tag{3.8}$$

Durch die Ermittlung des Brechungsindizes ist es möglich mit Hilfe der Lorentz-Lorenz-Gleichung die Polarisierbarkeit der Moleküle zu bestimmen, wenn deren Zahlendichte bekannt ist.

3.1.2 Orientierungspolarisation

Permanente Dipole sind asymmetrisch aufgebaute Moleküle, bei denen die Dipolmomente μ der einzelnen Atome im Molekül sich nicht gegenseitig aufheben, z.B. H_2O . Existieren permanente Dipole in der Materie, können diese von einem elektrischen Feld orientiert werden. Symmetrisch aufgebaute Moleküle, wie z.B. CO_2 , besitzen kein permanentes Dipolmoment.

Ohne äußere Einflüsse, z.B. durch ein elektrisches Feld, sind die permanenten Dipole aufgrund der thermischen Molekülschwingung statistisch orientiert, ohne dass eine Vorzugsrichtung existiert. Es tritt keine Wirkung nach außen in Kraft, da die einzelnen Dipolmomente der permanenten Dipole sich gegenseitig kompensieren. Wirkt ein gerichtetes elektrisches Feld auf die Materie, orientieren sich die permanenten Dipole entsprechend diesem aus. Die Materie wird durch das elektrische Feld polarisiert, was zur Folge hat, dass die permanenten Dipole sich nicht mehr gegenseitig kompensieren.

Die für die Umorientierung der Moleküle erforderliche Rotation, bzw. Bewegung, erfolgt nicht spontan, sondern ist von deren Beweglichkeit abhängig. Zusätzlich hängt die Beweglichkeit der Moleküle von der Temperatur ab - somit ist auch die Orientierungspolarisation temperaturabhängig:

$$\alpha_{or} = \frac{\mu^2}{3kT\epsilon_a} \,.$$

Ergänzt man die Lorentz-Lorenz-Gleichung (3.8) um den Anteil der Orientierungspolarisation, erhält man die Debye-Gleichung:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N}{3\epsilon_a} \left[\alpha + \alpha_{or} \right] = \frac{N}{3\epsilon_a} \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right]$$

Der Anteil der Orientierungspolarisation ist jedoch deutlich größer als jener der Verschiebungspolarisation - im Falle vom Molekül *HCl* ca. 50 mal [14, S. 29].

3.2 Zeitabhängiges Verhalten - Zeitdomäne

Die materialabhängige Polarisation P(t) setzt sich aus den bereits beschriebenen Anteilen, Verschiebungs- und Orientierungspolarisation, zusammen:

$$P(t) = P_{or}(t) + P_{ver}(t) \,.$$

Beide Anteile sind zeitabhängig, so dass diese dem verursachenden elektrischen Feld nicht spontan folgen können [14, S. 37], jedoch mit unterschiedlicher Dynamik.

Die Verschiebungspolarisation $P_{ver}(t)$ folgt nahezu augenblicklich der Feldänderung mit einer Relaxationszeit $\tau_{ver} \leq 10^{-10} s$ [33]. Die induzierte Orientierungspolarisation $P_{or}(t)$ hingegen erfolgt deutlich zeitverzögert und ist thermisch aktiviert, siehe Abschnitt 3.1.2. Der Abbau der Orientierungspolarisation kann durch einen exponentiellen Abfall, mit der charakteristischen Relaxationszeit τ_{or} , beschrieben werden und leitet sich aus der Debye-Gleichung

$$\dot{P} = \frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau_{or}}$$
(3.9)

ab. Die zeitliche Veränderung der Polarisation der Materie verursacht einen Strom $I_{dp}(t)$, der gemessen und mit Gleichung (3.3) beschrieben werden kann. Zusätzlich fließt ein Strom, der durch freie Ladungsträger verursacht wird, welcher jedoch kein Resultat einer Polarisationsänderung ist [14, S. 41].

Nach Trennung der Variablen aus Gleichung (3.9) erhält man den Ausdruck

$$\frac{1}{P(t)}dP(t) = -\frac{1}{\tau_{rel}}dt\,,$$

mit der Relaxationszeit τ_{rel} .

Durch bestimmte Integration beider Seiten in den Grenzen von P_{t_0} zum Zeitpunkt $t = t_0$ bis $P_{\tilde{t}}$ zum Zeitpunkt $t = \tilde{t}$, bzw. von t_0 bis \tilde{t} erhält man folgenden Ausdruck:

$$\ln(P_{\tilde{t}}) - \ln(P_{t_0}) = -\frac{1}{\tau_{rel}} (\tilde{t} - t_0) .$$
(3.10)

Mit $t_0 = 0$ lässt sich die Gleichung (3.10) wie folgt lösen:

$$P(\tilde{t}) = P_{t_0} \exp\left(-\frac{\tilde{t}}{\tau_{rel}}\right) \,. \tag{3.11}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation kann unter der Annahme, dass die Relaxationszeit τ_{rel} temperaturabhängig ist, durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden:

$$\tau_{rel}(T) = \tau_{\infty} \exp\left(+\frac{E_A}{k_B T}\right).$$
(3.12)

Dabei entspricht τ_{∞} der Relaxationszeit bei sehr hohen Temperaturen, E_A ist die thermische Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmann Konstante und T die Temperatur in Kelvin. Aus der Gleichung (3.12) folgt unmittelbar, dass bei hohen Temperaturen die Relaxationszeit τ_{rel} kürzer ist als bei tiefen Temperaturen. Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit mit der Arrhenius Gleichung ist nur für Materialien mit Debye-Verhalten möglich. Alternativ kann die Temperaturabhängigkeit mit der Eyring-Formel für Ratenprozesse oder mit dem Ansatz nach Williams, Landel und Ferry (WLF) für polymere Werkstoffe mit einer Glasübergangstemperatur T_g beschrieben werden [2, S. 148].

4 Messverfahren

Zur elektrischen und photoelektrischen Charakterisierung der Titandioxid-Funktionsschichten von UV-Photodioden werden verschiedene Messverfahren eingesetzt. In diesem Kapitel werden der experimentelle Aufbau, der theoretische Hintergrund sowie die Messwerte und deren Darstellung der einzelnen Messverfahren beschrieben. Folgende Messverfahren werden im Wesentlichen zur Charakterisierung der Titandioxid-Funktionsschichten und UV-Photodioden verwendet:

- Photostromtransientenmessung: Bestimmung des zeitlichen Ansprechverhaltens der UV-Photodioden, insbesondere die Anstiegs- und Abfallzeiten.
- Spektrale Empfindlichkeit: Aufdecken von Störstellenniveaus, Ermittlung der Bandlückenenergie des Halbleiters sowie die Bestimmung der Unempfindlichkeit gegenüber sichtbarem Licht ("visible-blindness").
- Impedanzspektroskopie: Aufklärung der inneren Struktur des Bauelementes und deren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und "visible-blindness".
- Spannungsabhängige Strom- und Kapazitätsmessungen: Ermittlung elektrischer Kenngrößen wie z.B. Barrierehöhe des Schottky-Kontaktes oder die Dotierungsdichte.
- Thermisch stimulierte Messungen: Charakterisierung der Störstellenniveaus.

4.1 Photostromtransientenmessung

Für die Anwendung der Titandioxid-Funktionsschichten in UV-Photodioden ist die Reaktionsgeschwindigkeit der fertigen Bauelemente ein wichtiges Qualitätskriterium. Zur Erfassung und Quantifizierung der Anstiegs- und Abfallzeiten wird ein Messplatz zur Aufnahme des zeitlichen Verlaufes des Photostroms, die Photostromtransiente, aufgebaut. Die Photostromtransiente kann sowohl an eingehäusten Bauelementen als auch an den, wie in Abschnitt 4.5.4, speziell präparierten UV-Photodioden, erfolgen.

4.1.1 Versuchsaufbau

In Abbildung 4.1 und 4.2-a sind der schematische, bzw. der reale Versuchsaufbau der Photostromtransientenmessung dargestellt. Als Lichtquelle wird eine UV-Leuchtdiode der Firma Seoul Semiconductors eingesetzt, deren Emissionsmaximum bei ca. $\lambda \approx 310 \, nm$ liegt. Die Leuchtdiode wird mit einem geregeltem Labornetzgerät betrieben, gleichzeitig wird der Leuchtdiodenstrom mit Hilfe eines Multimeters gemessen und eingestellt, so dass die Lichtintensität der Leuchtdiode reproduzierbar eingestellt werden kann. Die emittierte

Lichtintensität der UV-Leuchtdiode wurde vorab mit einer Referenzphotodiode der Firma sglux, mit bekannter Sensitivität, für verschiedene Diodenströme, bestimmt.



Abb. 4.1: Schematischer Versuchsaufbau – Photostromtransientenmessung

Zwischen der Probenhalterung und der zu untersuchenden Photodiode befindet sich eine rotierende Blende, der sogenannte "Licht-Chopper", der mit einer Frequenz von $f_{ch} \approx 2 - 130 \; Hz$ betrieben werden kann. Das eigentliche "Chopperrad" besteht aus zwei Edelstahlscheiben, die in zehn Grad Schritten gegeneinander verdreht werden können, so dass das Verhältnis von Belichtungszeit zu Dunkelzeit nahezu beliebig und reproduzierbar eingestellt werden kann. In Abbildung 4.2-b ist der "Licht-Chopper" mit den beiden Edelstahlscheiben und der UV-Leuchtdiode in der Blendenöffnung abgebildet.



Abb. 4.2: a) Versuchsaufbau Photostromtransientenmessung, b) verstellbarer Licht-Chopper

Durch den "Licht-Chopper" wird die zu untersuchende UV-Photodiode periodisch mit der eingestellten Drehfrequenz durch die UV-Leuchtdiode belichtet. Die Zeitdauer $t_{\ddot{u}b}$ des

Überganges von Belichtungs- zu Dunkelphase und umgekehrt berechnet sich aus dem Öffnungswinkel von $\gamma = 15^{\circ}$ der UV-Leuchtdiode, dem Abstand der UV-Leuchtdiode zum "Chopperrad" von ca. s = 5 mm und dem Durchmesser des Chopperrades von d = 50 mm:

$$t_{bd} = \frac{2s\tan(\gamma/2)}{2\pi df_{ch}}$$

Die Übergangszeit von Belichtungs- zu Dunkelphase und umgekehrt beträgt ungefähr $t_{bd} \approx 2,1 \, ms$ für 2Hz, $t_{bd} \approx 1,4 \, ms$ für 3Hz und ca. $t_{bd} \approx 32 \, \mu s$ für 130Hz. Diese Übergangszeiten sind bei der Versuchsplanung und Auswertung zu berücksichtigen und begrenzen die minimal auflösbare Zeitspanne.

Der Photostrom der UV-Photodiode wird mit Hilfe eines schnellen Verstärkers der Firma Femto Typ DLPCA-200 in eine messbare Spannung umgewandelt, die dann mit dem Oszilloskop Typ FDS 620 der Firma Tektronix gemessen wird. In der empfindlichsten Verstärkung von $10^{11} V/A$ verfügt dieser Verstärker über eine ausreichende Messfrequenz von ca. 1kHz. Die Auswertung der Messkurven erfolgt direkt am Oszilloskop, z.B. werden sofort die Anstiegs- und Abfallzeiten ausgegeben.

Zur Gewährleistung einer guten Justierung der einzelnen Photodioden sind die UV-Leuchtdiode, der "Licht-Chopper" sowie die Halterung der UV-Photodiode auf einer optischen Bank montiert. Die Halterung für die UV-Photodiode kann zusätzlich seitlich und in der Höhe mit einem Spindelantrieb exakt positioniert werden.

4.2 Spektrale Empfindlichkeit

Für die selektive Detektion von UV-Licht ist die Unempfindlichkeit der UV-Photodioden gegenüber sichtbarem Licht entscheidend. Mit der spektral aufgelösten Photostrommessung kann eine Aussage über die Empfindlichkeit sowohl für UV als auch für sichtbares Licht der UV-Photodioden gemacht werden. Anhand der spektralen Empfindlichkeit der UV-Photodioden können Parameter wie die "visible-blindness", die Bandlückenenergie und Störstellenniveaus ermittelt werden.

Die Messung der spektrale Empfindlichkeit kann sowohl an eingehäusten Bauelementen als auch an den, wie in Abschnitt 4.5.4, speziell präparierten Photodioden erfolgen.

4.2.1 Versuchsaufbau

Die zu untersuchenden UV-Photodioden können in einen Probenhalter eingespannt und über den Verstärker DLPCA-200 der Firma Femto an das Multimeter Typ 34305 der Firma HP angeschlossen werden. Der Verstärker wandelt den Photostrom der UV-Photodiode in eine zum Photostrom proportionale Spannung um, die dann mit dem Multimeter gemessen werden kann. In der Abbildung 4.3 ist der Versuchsaufbau, ohne Verstärker und Multimeter, schematisch abgebildet.

Mit Hilfe von zwei Justierspindeln kann die zu untersuchende UV-Photodiode optimal zum Austrittsspalt des Gittermonochromators ausgerichtet werden, so dass vergleichbare
Messungen bei gleichen Bedingungen möglich sind. Der Eintrittsspalt des Gittermonochromators wird mit einer kollimierten Wolframbandlampe mit 100 W elektrischer Leistung beleuchtet. Über einen Halter kann zusätzlich ein Filterglas in den Strahlengang integriert werden, um die zweite Beugungsordnung des Gitters zu unterdrücken. Die Breite von Einund Austrittsspalt kann jeweils stufenlos durch eine Mikrometerschraube eingestellt werden. Die Maximale Spaltbreite beträgt 3 mm.



Abb. 4.3: Schematischer Versuchsaufbau spektrale Empfindlichkeit, ohne Verstärker und Messgerät.

Die Stellung des Beugungsgitters wird mit einer Mikrometerschraube eingestellt, so dass nur ein bestimmter Bereich des gesamten Spektrums der Wolframbandlampe auf den Austrittsspalt projiziert wird. Die Messung der spektralen Empfindlichkeit wird über einen eigens dafür entwickelten und nachträglich angebrachten Schrittmotorantrieb automatisiert. Über den Schrittmotorantrieb kann die Stellung des Beugungsgitters durch Drehen der Mikrometerschraube in 18° Schritten eingestellt werden, so dass das gesamte Spektrum schrittweise auf den Austrittsspalt projiziert werden kann.

4.2.2 Bestimmung der Gitterkonstanten

Da für den verwendeten Gittermonochromator keine technischen Daten vorliegen, ist es erforderlich, die Gitterkonstante des Beugungsgitters vorab manuell zu ermitteln. Die Gitterkonstante wird benötigt, um die Stellung der Mikrometerschraube einer bestimmten Wellenlänge zuzuordnen und/oder das Auflösungsvermögen des Gittermonochromators zu bestimmen. Die Gitterkonstante wird hierzu in einem speziellen Versuchsaufbau mit einem Helium-Neon-Laser bekannter Wellenlänge, durch Messen des Beugungswinkels bestimmt.

Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Das (konkave) Beugungsgitter wird zur Bestimmung der Gitterkonstanten mit einem Helium-Neon-Laser senkrecht durch den Eintrittspalt beleuchtet. Der senkrechte Lichteinfall auf das Gitter wird durch den Rückreflex des Laserstrahls überprüft, indem eine enge Lochblende in den Strahlengang eingefügt wird. Bei senkrechtem Lichteinfall auf das Beugungsgitter passiert der Rückreflex ebenfalls die Lochblende; der Laserstrahl sollte jedoch so justiert werden, dass dieser gerade nicht in den Laser zurück reflektiert wird. Für den Versuch ist es ausreichend, wenn der Rückreflex auf die Rückseite der Lochblende, in der Nähe des Blendenöffnung, auftritt.

Eine der beiden ersten Beugungsordnungen des Laserstrahls wird durch das geöffnete Gehäuse des Monochromators um den Winkel α_{beug} gebeugt und auf dem Schirm abgebildet.



Abb. 4.4: Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung der Gitterkonstanten

Mit Hilfe der Abstände Δx und Δy zwischen Gittermittelpunkt und Auftreffpunkt der ersten Beugungsordnung auf dem Schirm kann der Beugungswinkel α_{beug} bestimmt werden:

$$\alpha_{beug} = \arctan\left(\frac{\Delta x}{\Delta y}\right) \,.$$

Sind die Wellenlänge λ , die Beugungsordnung K_{beug} und der Beugungswinkel α_{beug} bekannt, kann die Anzahl der Linienpaare pro Millimeter des Gitters N_{gitter} mit Hilfe der Gittergleichung bestimmt werden:

$$N_{gitter} = rac{\sin(lpha_{beug})}{K_{beug}\lambda}$$

In der folgenden Tabelle sind die Werte und Ergebnisse aus zwei Messungen für die erste Beugungsordnung $K_{beug} = 1$, zusammengefasst:

Wellenlänge $/nm$	$\Delta x / mm$	$\Delta y / mm$	$\alpha_{beug} / ^{\circ}$	$N_{gitter} \ /mm^{-1}$
633,3	441	1301	18,73	507
$633,\!3$	440	1298	18,73	507

Tab. 4.1: Bestimmung der Gitterkonstanten - Daten

4.2.3 Intensitätsnormierung und Wellenlängenkalibrierung

Um quantitative Messungen der spektralen Empfindlichkeit an UV-Photodioden durchführen zu können, ist es erforderlich die Intensität der Wolfram-Bandlampe vor allem deren spektrale Verteilung, zu bestimmen. Hierfür wird der Versuchsaufbau aus Abbildung 4.3 so modifiziert, dass die UV-Photodiode durch den Photomultiplier R928 der Firma Hamamatsu mit bekannter spektraler Empfindlichkeit ersetzt wird. Um den Photomultiplier vor einer zu hohen Lichtintensität zu schützen, werden Eintritts- und Austrittsspalt sehr eng eingestellt (ca. 1/100 mm). Der Photostrom des Photomultipliers wird für den gesamten Wellenlängenbereiches des Gittermonochromators mehrfach gemessen.

Die Kalibrierung der Wellenlängenkalibrierung erfolgt ähnlich, jedoch wird die Wolframbandlampe durch eine Quecksilberhochdrucklampe, mit einem ausgeprägten Linienspektrum, ausgetauscht. Die gemessenen Intensitätsmaxima der Quecksilberhochdrucklampe werden mit Werten aus der Literatur verglichen. Über diesen Vergleich ist es möglich die Position der Mikrometerschraube im Intensitätsmaximum mit der zugehörigen Wellenlänge zu korrelieren. Zusätzlich wird die Position der Mikrometerschraube bei der Emissionswellenlänge des Helium-Neon-Lasers $\lambda \approx 633 \ nm$ bestimmt.

Die Zuordnung der Wellenlänge zu der Stellung der Mikrometerschraube zwischen den korrelierten Intensitätsmaxima erfolgt über eine Gleichung. Die Parameter dieser Gleichung werden durch eine Kurvenanpasung bestimmt.

Abschließend wird das gemessene Spektrum der Quecksilberhochdrucklampe in Abbildung 4.5 über der Wellenlänge dargestellt.



Abb. 4.5: Gemessenes Spektrum der Quecksilberdampflampe über der Wellenlänge aufgetragen

4.2.4 Hard- und Software

Die Messung wird mit Hilfe eines Schrittmotorantriebes automatisiert, welcher die Mikrometerschraube für die Gitterstellung antreibt. Der Schrittmotor ist auf einer Linearführung montiert, um dem Herein- und Herausdrehen der Mikrometerschraube folgen zu können, und ist über eine Kupplung mit dieser verbunden. Zwei Anschläge verhindern ein versehentliches Lösen bzw. Festziehen der Mikrometerschraube durch den Schrittmotor.

Angesteuert wird der Schrittmotor über die Schrittmotorkarte SMC800 von Conrad Electronic, die die gleichzeitige Ansteuerung von bis zu drei Motoren und die Abfrage eines Referenzschalters ermöglicht. Die Schrittmotorkarte wird über die parallele Schnittstelle des Rechners angesteuert, die wiederum über eine DLL (dynamic link library) in die Software HP-Vee eingebunden ist. Die erforderlichen Parameter zur Steuerung des Schrittmotors werden der Bedienungsanleitung der Schrittmotorkarte entnommen und in die Software integriert.

Die Messdatenerfassung sowie die Ansteuerung des Schrittmotors erfolgt über ein Programm in der graphischen Programmiersprache Hp-Vee. Vor Messbeginn sollen das Beugungsgitter positioniert und alle erforderlichen Eingaben gemacht werden. Die Zielposition und die Schrittweite der Messung werden über Eingabefelder vorgegeben. Über eine Eingabeaufforderung wird die aktuelle Position der Mikrometerschraube bei Programmstart abgefragt. Der Bereich der Photostrommessungen liegt zwischen 250 bis 800 nm Wellenlänge und wird durch Positionsangaben der Mikrometerschraube festgelegt. Durch dieses Vorgehen kann eine Fehlpositionierung leicht erkannt und die Messung ggf. wiederholt werden. Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit werden die Messungen stets von langen zu kurzen Welenlängen, bzw. von kleinen zu großen Positionen, durchgeführt. Die Schrittweite zwischen zwei Messungen kann zwischen 0,2 und 1 mm in Abständen von 0,2 mm variiert werden, was einem durchschnittlichen Wellenlängenintervall von ca. 4 bis 20 nm entspricht. Die minimale Schrittweite könnte durch eine verbesserte Mechanik auf 0,02 mm, bzw. 0,4 nm reduziert werden.

Während des Messablaufs wird der Photostrom zwischen zwei Winkelstellungen des Beugungsgitters mit dem Multimeter gemessen und der aktuellen Wellenlänge zugeordnet. Gleichzeitig werden die Messdaten graphisch dargestellt und in einer auszuwählenden Datei abgespeichert. Zusätzlich kann eine Pausenzeit zwischen zwei Messungen festgelegt werden, was besonders bei langsam ansprechenden Photodioden sinnvoll ist, um näherungsweise das thermische Gleichgewicht zu erreichen.

4.2.5 Messwerte und Versuchsauswertung

Bei der Messung der spektralen Empfindlichkeit der UV-Photodioden wird der resultierende Photostrom $I_{ph}(\lambda)$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Die Werte können sowohl linear als auch logarithmisch über der Wellenlänge oder der Photonenenergie $E_{ph} = h\nu$ aufgetragen werden. Hierfür ist die Umrechnung von Wellenlänge λ in Photonenenergie erforderlich, was über die Gleichung

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1240}{\lambda}$$

mit dem Planckschen-Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c erfolgt.

Werden die Messwerte linear über der Wellenlänge aufgetragen, kann man erkennen, für welche Wellenlängenbereiche die Photodiode als Detektor eingesetzt werden kann. Im Fall von UV-Photodioden interessiert die Unempfindlichkeit für sichtbares Licht, bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit für UV-Licht. Die Kennziffer der "visible-blindness" VB ermöglicht die Quantifizierung dieser Anforderung. Die "visible-blindness" ist definiert als das Verhältnis aus der maximalen Empfindlichkeit, bzw. des Photostroms $I_{ph}(\lambda_{max})$ im UV-Spektrum und des Photostroms sichtbarem Lichtes bei 400nm:

$$VB = \frac{I_{ph}(\lambda_{max})}{I_{ph}(\lambda = 400 \, nm)}$$

Mit Hilfe der Messung der spektralen Empfindlichkeit kann zusätzlich die Art des optischen Überganges des verwendeten Halbleiters, direkter oder indirekter Übergang, und die Bandlückenenergie E_{gap} ermittelt werden. Nach [4, S. 1918] erzeugen Photonen mit Photonenenergien vom Betrag ähnlich der Bandlückenenergie einen Photostrom, der durch den folgenden Zusammenhang beschrieben wird:

$$I_{ph}h\nu \propto (h\nu - E_{qap})^{n/2}.$$
(4.1)

Bei direkten Halbleitern ist n = 1, so dass der Photostrom einen wurzelförmigen Verlauf oberhalb der Bandlückenenergie annimmt, bei indirekten Halbleitern ist n = 4, so dass der Verlauf parabelförmig ist.

Für den Fall $h\nu = E_{gap}$, muss der Photostrom Null werden. Trägt man bei indirekten Halbleitern $\sqrt{I_{ph}h\nu}$ über der Elektronenenergie $h\nu$ auf, kann die Bandlückenenergie durch eine Ausgleichsgerade zwischen den Messdaten am Schnittpunkt der Geraden mit der Abzisse ermittelt werden. Eine anschauliche Darstellung zur Ermittlung der Bandlückenenergie erfolgt im Abschnitt 5.3, Abbildung 5.4.

Die Bestimmung der Art des optischen Übergangs kann, entweder durch eine Kurvenanpassung der Messdaten mit Gleichung (4.1) oder über die Steigung der Geraden in logarithmischer Auftragung von $I_{ph}h\nu$ über der Photonenenergie $h\nu$, erfolgen [4, S. 1918].

In der Arbeit von [7, S. 29] werden Störstellen als mögliche Ursache der Absorption von Photonen mit Energie unterhalb der Bandlückenenergie beschrieben. Die sogenannten Urbach-Ausläufer sind Bandkantenausläufer, verursacht durch Störstellen, deren Absorptionsvermögen α_{ur} exponentiell, mit wachsendem Abstand $E_{gap} - E$ von der Bandkante abnimmt:

$$\alpha_{ur}(E) \propto \exp\left(-\frac{E_{gap} - E}{E_{ur}}\right).$$
(4.2)

Dabei ist E_{ur} die Urbach-Energie, die den energetischen Abstand der Störstelle zu einem der beiden Bänder beschreibt. Urbach-Energien konnten bereits in mehreren Arbeiten für Titandioxid nachgewiesen werden und sind ein Indikator für eine strukturelle Unordnung [17, S. 11059]. Eine Zusammenstellung experimentell nachgewiesener Urbach-Ausläufer für Titandioxid wird aus der Arbeit von [7, S. 53] entnommen und in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Struktur	Urbach-Energie 1 $[eV]$	Urbach-Energie-2 $[eV]$	Quelle
nanoporös	0,078	0,2	[17, S. 11059]
Einkristall	0,035	-	[7, S. 53]
nanoporös	0,064	$0,\!41$	[7, S. 53]
mikroporös	0,053	$0,\!33$	[7, S. 53]

Tab. 4.2: Experimentell nachgewiesene Urbach-Energien für Titandioxid aus der Literatur

4.3 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist ein modernes Verfahren zur Materialcharakterisierung, mit dem es möglich ist, die Dynamik von Ladungsträgern in festen und flüssigen Materialien sowie an Grenzflächen zu beschrieben [20, S. 2].

Unter der Impedanz $\underline{Z}(\omega)$ versteht man im Allgemeinen den komplexen Wechselstromwiderstand eines Bauelementes, der Analog dem Ohmschen Widerstand *R* für Gleichstrom definiert ist. Die Impedanz $\underline{Z}(\omega)$ eines Bauelementes ist von der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ abhängig. Durch Messung des Wechselstromwiderstands bei verschiedenen Frequenzen, innerhalb eines Frequenzbereichs, lässt sich das Impedanzspektrum eines Bauteils ermitteln.

Mit Hilfe der gemessenen Impedanzspektren und physikalischen Modellen ist es möglich, Informationen über Grenzflächen, die innere Struktur von elektronischen Bauelementen und/oder die Struktur des Materials zu gewinnen.

4.3.1 Messprinzip

Impedanzspektren können direkt im Frequenzbereich oder im Zeitbereich ermittelt werden. Bei Messungen im Zeitbereich wird die Sprungantwort des Bauelementes, als Folge einer Sprungfunktion, aufgenommen. Die Messwerte werden anschließend mit Hilfe der Fouriertransformation in den Frequenzbereich überführt. Da physikalische Systeme i.d.R. nur zeitverzögert reagieren, ist der zeitliche Verlauf der Sprungantwort charakteristisch für das betrachtete System. Nachteilig bei dieser Methode ist der hohe Rauschanteil der Messung, da eine impulsförmige Anregung im Zeitbereich theoretisch zu einem Frequenzspektrum von 0 bis ∞ Hz führt.

Erfolgt die Ermittlung des Wechselstromwiderstands direkt im Frequenzbereich, wird das zu untersuchende Bauteil nacheinander mit Sinusspannungen verschiedener Frequenzen beaufschlagt. Die Vorteile dieser Messmethode sind das günstige Signal-Rausch-Verhältnis sowie die Genauigkeit, mit der die Messfrequenzen eingestellt werden können [14, S. 42]. Bei jeder Messfrequenz wird sowohl der resultierende Strom $I(\omega)$ als auch die Phasenverschiebung θ zwischen Strom $I(\omega)$ und Spannung $U(\omega)$ gemessen.

4.3.2 Versuchsaufbau

Die Impedanzen werden in einem Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz mit der LCR-Messbrücke (L-Induktivität, C-Kapazität, R-Widerstand) HP4284a der Firma Hewlett und Pakard gemessen. Der Messbereich wird zusätzlich durch eine zweite LCR-Messbrücke HP4275a, Leihgabe der Firma sglux, bis auf 10 MHz erweitert.



Abb. 4.6: Impedanzmess
brücken: a) HP4275a 10 kHz bis 10 MHz
(unteres Messgerät), b) HP4284a 20 Hz bis 1
 MHz

Mit einem speziellen Probenhalter können fertige UV-Photodioden direkt an die Impedanzmessbrücken angeschlossen und bei Raumtemperatur, unter Umgebungsatmosphäre untersucht werden. Der Probenhalter schirmt die Probe elektrisch ab und ermöglicht die Verwendung von kurzen Anschlussleitungen, um den Einfluss von Induktivitäten in den Zuleitungen zu verringern. Trotz der kurzen Anschlussleitungen ist für den Probenhalter eine Korrektur vor den Messungen durchzuführen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die LCR-Messbrücke an den temperierbaren Probenhalter für die TSC- und TSL-Messungen anzuschließen, um so Impedanzspektren von Proben in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen, siehe Abschnitt 4.5.3.

Die Ansteuerung der LCR-Messbrücken sowie das Auslesen der Messdaten wird mit der graphischen Programmiersoftware Hp-Vee realisiert. In der Benutzeroberfläche können Versuchsparameter wie der Frequenzbereich, die Amplitude der Signalspannung und die Vorspannung eingestellt werden. Der Messablauf erfolgt automatisch und die Messdaten werden zur Auswertung in einer externen Datei abgespeichert.

4.3.3 Messwerte

Wie in Abschnitt 4.3.1 bereits beschrieben, wird bei jeder Signalfrequenz sowohl der resultierende Strom $I(\omega)$ als auch die Phasenverschiebung θ zwischen Strom $I(\omega)$ und Messspannung $U(\omega)$ gemessen. Aus diesen direkten Messdaten und der Signalspannung $U(\omega)$ werden die komplexen Größen Impedanz, Admittanz oder Kapazität berechnet. Die verwendeten Messbrücken berechnen diese Werte automatisch, es kann jedoch nur eine komplexe Größe gleichzeitig angezeigt werden. Nachträglich können die Größen Impedanz, Admittanz und Kapazität ineinander umgerechnet werden, da sie alle auf die direkten Messdaten zurückgeführt werden können.

Der Betrag der Impedanz $|\underline{Z}(\omega)|$ ergibt sich aus der Amplitude $\hat{I}(\omega)$ des resultierenden Stromes und der Amplitude $\hat{U}(\omega)$ der Messspannung:

$$\left|\underline{Z}(\omega)\right| = \left|\frac{\hat{U}(\omega)}{\hat{I}(\omega)}\right|.$$

Mit Hilfe der Phasenverschiebung θ zwischen den Amplituden zwischen Strom und Spannung und dem Betrag der Impedanz können sowohl Realteil $Z'(\omega)$ als auch Imaginärteil $Z''(\omega)$ der Impedanz berechnet werden:

$$Z'(\omega) = |\underline{Z}(\omega)| \cos(\theta) ,$$
$$Z''(\omega) = |\underline{Z}(\omega)| \sin(\theta) .$$

Der Realteil der Impedanz $Z'(\omega)$ entspricht dabei dem Ohmschen-Widerstand R, der Imaginärteil dem Blindwiderstand $X(\omega)$, so dass die Impedanz auch in der Form:

$$\underline{Z}(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) = R + jX(\omega),$$

dargestellt werden kann.

Aus der Impedanz kann, sofern es sich um ein kapazitives Element handelt, die Kapazität $\underline{C}(\omega)$ auch als komplexe Größe definiert werden:

$$\underline{C}(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega).$$
(4.3)

Der Realteil der komplexen Kapazität $C'(\omega)$ entspricht dabei der Speicherfähigkeit des Kondensators, und der Imaginärteil $C''(\omega)$ beschreibt die Verluste, aufgrund von Ohmscher-Leitfähigkeit und Dipolbewegung.

Die Impedanz einer Kapazität ist definiert als

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \tag{4.4}$$

und kann als komplexe Kapazität dargestellt werden. Durch Umformen der Gleichung (4.4) erhält man:

$$\underline{C}(\omega) = \frac{1}{j\omega\underline{Z}(\omega)} = \frac{1}{j\omega(Z'(\omega) + jZ''(\omega))} = \frac{1}{-\omega Z''(\omega) + j\omega Z'(\omega)}.$$
(4.5)

Durch konjugiert komplexes Erweitern der Gleichung (4.5) und erneutes Umstellen erhält man schließlich:

$$\underline{C}(\omega) = \frac{-\omega Z''(\omega) - j\omega Z'(\omega)}{(-\omega Z''(\omega) + j\omega Z'(\omega))(-\omega Z''(\omega) - j\omega Z'(\omega))} = -\frac{\omega Z''(\omega) + j\omega Z'(\omega)}{(\omega Z''(\omega))^2 + (\omega Z'(\omega))^2},$$

bzw.

$$\underline{C}(\omega) = -\frac{Z''(\omega) + jZ'(\omega)}{\omega(Z''(\omega)^2 + Z'(\omega)^2)}$$

Wird die komplexe Kapazität in Real- und Imaginärteil aufgeteilt, so erhält man

$$C'(\omega) = Re(\underline{C}) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega(Z''(\omega)^2 + Z'(\omega)^2)}$$

und

$$C''(\omega) = Im(\underline{C}) = \frac{+Z'(\omega)}{\omega(Z''(\omega)^2 + Z'(\omega)^2)}$$

Der Phasenwinkel θ entspricht dem Arkustangens des Verhältnisses von Imaginär- zu Realteil der komplexen Kapazität [14, S. 66]:

$$\theta = \arctan\left(\frac{Im(\underline{C})}{Re(\underline{C})}\right). \tag{4.6}$$

Die LCR-Messbrücke erfasst den Realteil der Kapazität und den Tangens des Phasenwinkels, so dass mit Hilfe von Gleichung (4.6) der Imaginärteil der Kapazität berechnet werden kann:

$$C''(\omega) = C'(\omega) \tan(\theta).$$

Die Admittanz $\underline{Y}(\omega)$ ist der Kehrwert der Impedanz und beschreibt die komplexe Leitfähigkeit. Die Admittanz kann nach [20, S. 7] unter anderem aus der komplexen Kapazität, über den Zusammenhang

$$\underline{Y}(\omega) = j\omega\underline{C}(\omega) = j\omega(C'(\omega) - jC''(\omega)) = \omega C''(\omega) + j\omega C' = Y'(\omega) + jY''(\omega),$$

berechnet werden. Für den Real- und Imaginärteil, $Y'(\omega)$ und $Y''(\omega)$ der Admittanz ergeben sich daher die beiden folgenden Ausdrücke:

$$Y'(\omega) = \omega C''(\omega)$$

und

$$Y''(\omega) = \omega C'(\omega) \,.$$

4.3.4 Materialeigenschaften und Konstanten

Ist die Geometrie der zu untersuchenden Probe genau bekannt, so können Materialeigenschaften, wie z.B. die relative Permittiviät ϵ_r , bestimmt werden. Umgekehrt ist es möglich, bei Kenntnis der Materialeigenschaften, Rückschlüsse auf die Geometrie der Probe zu ziehen. Die Kapazität C einer Probe in Kondensatorform ist über den Kontaktabstand d, die Kontaktfläche sowie die relative und absolute Permittiviät, ϵ_r und ϵ_a , wie folgt definiert:



Abb. 4.7: Links: Probe in Kondensatorform mit einem Material der relativen Permittivität ϵ_r , rechts: gedachte Probe ohne Material

Durch Zusammenfassen der Fläche, des Abstandes und der absoluten Permittiviät erhält man die sogenannte Leerkapazität

$$C_a = \frac{A}{d} \epsilon_a \,. \tag{4.7}$$

Die Leerkapazität C_a beschreibt die Kapazität der Probe, die sie ohne die relative Permittiviät des Probenmaterials hätte. Aus Gleichung (4.7) und Gleichung (4.3) ergibt sich die komplexe Gleichung für die relative Permittiviät:

$$\underline{C} = C_a(\epsilon'_r - j\epsilon''_r),$$

bzw.

$$C' - jC'' = C_a(\epsilon'_r - j\epsilon''_r).$$

$$(4.8)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung ist es möglich, aus den direkten Messwerten C' und C'' und der Probengeometrie, bzw. der vorher berechneten Leerkapazität C_a , den Real- und Imaginärteil der relativen Permittiviät zu bestimmen:

$$\epsilon'_r = \frac{C'}{C_a} \,,$$

$$\epsilon''_r = \frac{C''}{C_a} = \frac{C' \tan(\theta)}{C_a} \,.$$

Der Verlustanteil
$$\epsilon_r''$$
 der relativen Permittiviät setzt sich aus zwei verschiedenen Komponenten zusammen:

- 1. Der Ohmschen-Leitfähigkeit σ ,
- 2. den Verlusten durch Dipolrotation.

Bei geringen Frequenzen können die Verluste aufgrund der Dipolrotation vernachlässigt werden, so dass die Gleichstromleitfähigkeit σ_0 berechnet werden kann [14, S. 74]:

$$\epsilon_r''(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_a \omega}$$

$$\sigma_0 \approx \epsilon_r'' \epsilon_a \omega$$

4.3.5 Impedanzelemente

Die Auswertung der gemessen Impedanzspektren erfolgt mit Hilfe von Ersatzschaltbildern, die aus einfachen Grundelementen zusammengesetzt werden. Die verwendeten Grundelemente sind: der Ohmsche-Widerstand R, die Induktivität L und die Kapazität C. Für die Beschreibung realer Impedanzspektren reichen diese Grundelemente häufig nicht aus, so dass zusätzliche Impedanzelemente, wie z.B. die Warburg-Impedanz W, eingeführt wurden.

Das einfachste Impedanzelement ist der Ohmsche-Widerstand R. Wird eine Spannung an einen Ohmschen-Widerstand angelegt, fließt ein Strom durch den Ohmschen-Widerstand. Bei einem Ohmschen-Widerstand kommt es im Falle einer Wechselspannung zu keiner Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom. Desweiteren ist der Ohmsche-Widerstand und die zugehörige Impedanz $Z_R = R$ nicht von der Frequenz abhängig.

Die Induktivität L ist ein Impedanzelement, das eine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom verursacht. Durch eine aufgeprägte Wechselspannung verändert sich der fließende Strom ständig und induziert so eine Spannung. Die Wechselstromwiderstand Z_L einer Induktivität ist von der Frequenz abhängig und verursacht eine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom von $\theta = \pi/2$, die Spannung eilt dem Strom voraus. Induktivitäten treten stets in Zuleitungen auf und sind messtechnisch zu korrigieren, ansonsten spielen sie bei der Untersuchung der Titandioxid-Funktionsschichten keine Rolle. Die Impedanz Z_L einer Induktivität nimmt mit höheren Frequenzen zu und ist wie folgt definiert:

$$\underline{Z}_L = j\omega L$$

Der ideale Kondensator mit einer Kapazität C ist ein Wechselstromwiderstand, dessen Impedanz von der Frequenz abhängig ist. Ein Kondensator verursacht ebenfalls eine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom, jedoch eilt der Strom der Spannung um eine Phasenverschiebung von $\theta = \pi/2$ voraus. Der Wechselstromwiderstands Z_C des Kondensators nimmt mit steigender Frequenz ab, siehe Gleichung (4.4).

Mit Hilfe dieser drei Grundelemente ist es möglich, einfache elektrische Ersatzschaltbilder zur physikalischen Beschreibung von Systemen und Strukturen zu entwickeln, siehe Abschnitt 4.3.6.

Ein weiteres Element zur Beschreibung von Impedanzspektren ist die Warburg-Impedanz. Warburg fand 1899 heraus, dass bei diffusionsbestimmten Strömen der Betrag der Impedanz Z_{diff} in einem größeren Frequenzbereich proportional zum Kehrwert der Wurzel aus der Frequenz f ist [26, S. 54]. Das nach ihm benannte Impedanzelement, die Warburg-Impedanz

$$Z_W = \frac{W}{\sqrt{j\omega}} \,,$$

mit dem Warburg-Parameter W ist geeignet, um Diffusionsprozesse zu beschreiben. Mit Hilfe der Warburg-Impedanz können ebenfalls Kondensatorschichten mit einem hohen Flächenwiderstand beschrieben werden, siehe Abschnitt 4.3.6.

Oftmals können die Impedanzspektren realer Bauteile und Strukturen nicht durch den idealisierten Aufbau mit den drei, bzw. vier Grundelementen beschrieben werden. Eine mögliche Ursache für das Abweichen von den idealen Strukturen ist die mikroskopische Verteilung von Materialeigenschaften, wie z.B. rauhe Oberflächen oder Materialinhomogenitäten [32, S. 26].

Zur Beschreibung realer Strukturen werden empirische, nicht ideale Impedanzelemente, sogenannte konstante Phasenelemente (CPE - constant phase element), eingeführt. Die Impedanz eines konstanten Phasenelementes ist nach [20, S. 39] definiert als:

$$Z_{CPE} = A_{CPE} \frac{1}{(j\omega)^{\alpha}}.$$
(4.9)

Konstante Phasenelemente verursachen eine konstante Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung von $\theta = \alpha \pi/2$ mit $0 \le \alpha \le 1$. Der Parameter A_{CPE} beschreibt den Betrag der Impedanz des konstanten Phasenelementes Z_{CPE} . Eine physikalisch sinnvolle Interpretation der Gleichung (4.9) ist nur für drei Sonderfälle möglich:

- 1. Für den Fall $\alpha = 0$ entspricht die Impedanz des konstanten Phasenelementes der eines Ohmschen Widerstandes. Der Parameter A_{CPE} beschreibt für diesen Fall den Betrag des Widerstandes.
- 2. Für den Fall $\alpha = 1$ entspricht die Impedanz des konstanten Phasenelementes der eines Kondensators. Der Parameter A_{CPE} beschreibt für diesen Fall die Kapazität des Kondensators.
- 3. Der Fall $\alpha = 1/2$ entspricht der Warburg-Impedanz.

Mit Hilfe von konstanten Phasenelementen können z.B. Relaxationsvorgänge mit einer Verteilung der thermischen Aktivierungsenergie oder Relaxationszeit beschrieben werden [20, S. 13, S.34]. Der Parameter α , des konstanten Phasenelements kann bei der Auswertung als ein Maß für die Güte der Oberfläche gedeutet werden, wobei dieser Zusammenhang noch nicht eindeutig bewiesen ist [32, S. 27].

4.3.6 Ersatzschaltbilder und Messwertdarstellung

Ersatzschaltbilder sind aus Grundelementen zusammengesetzte Schaltungen, mit denen ein physikalischer Sachverhalt vereinfacht beschrieben werden kann. Wichtig bei der Beschreibung ist, dass das physikalische Modell, welches mit dem Ersatzschaltbild beschrieben werden soll, plausibel ist. Die wichtigsten Ersatzschaltbilder werden in diesem Abschnitt besprochen, wobei die Induktivitäten der Zuleitungen vernachlässigt werden, da sie in der realen Messung durch Korrekturmaßnahmen berücksichtigt werden.

Die Parallelschaltung eines idealen Kondensators mit einem Ohmschen-Widerstand, siehe Abbildung 4.8-a, entspricht dem Verhalten eines realen Kondensators mit der Zeitkonstante $\tau_{rel} = R_0 C_0$, diese Anordnung wird auch als "leaky capacitor" bezeichnet. Der Leckstrom des realen Kondensators resultiert aufgrund der Leitfähigkeit des dielektrischen Mediums. Dieses Modell wurde bereits in Abschnitt 2.5.7 zur Herleitung der Ohmschen-Relaxationszeit verwendet.

Das verlustbehaftete Debye-Verhalten von Dielektrika aufgrund der Dipolrotation kann durch eine Reihenschaltung aus Widerstand und Kondensator, wie in Abbildung 4.8-b, beschrieben werden. Die Zeitkonstante $\tau_{rel} = R_0 C_0$ ist dabei ein Maß für die Dynamik der Dipole, bzw. Moleküle.



Abb. 4.8: Ersatzschaltbilder: a) Parallelschaltung, sog. "leaky capacitor", b) Reihenschaltung, Debye-Verhalten, c) Zwei RC-Glieder in Reihe, einfaches Modell für eine Schottky-Diode

Erweitert man die Reihenschaltung von Widerstand und Kondensator, aus Abbildung 4.8-b, um jeweils eine Parallelschaltung mit einem Kondensator bzw. Widerstand, erhält man ein einfaches Modell für eine Schottky-Diode, Abbildung 4.8-c. Der Kondensator der Reihenschaltung steht für die Kapazität C_{RLZ} der an Ladungsträger verarmten Raumladungszone. Da die Leitfähigkeit innerhalb der Raumladungszone, mangels Ladungsträger, sehr gering ist, hat der parallele Widerstand R_{RLZ} einen hohen Wert. Die verbleibende, nicht an Ladungsträgern verarmte Schicht hat eine bessere Leitfähigkeit, die mit dem Widerstand R_S der Reihenschaltung beschrieben werden kann. Die Kapazität der Schicht C_S ist viel kleiner als die der Raumladungszone.

Die in Abschnitt 4.3.5 erläuterte Warburg-Impedanz lässt sich mit Hilfe der Übertragungsleitung (engl. transmission-line) beschreiben. Bei diesem Modell handelt es sich im einfachsten Fall um einen Kondensator, bei dem mindestens einer oder beide Elektroden einen hohen Flächenwiderstand hat [14, S. 78], siehe Abbildung 4.9. Handelt es sich hierbei um einen realen Kondensator mit einer gewissen Leitfähigkeit, wird das Ersatzschaltbild um einen parallel zu der Kapazität geschalteten Widerstand erweitert [14, S. 80].



Abb. 4.9: Modell und Ersatzschaltbilder der Warburg-Impedanz; a) Kondensator bei dem eine Elektrode einen hohen Flächenwiderstand aufweist, b) Ersatzschaltbild Übertragungsleitung mit parallelem Widerstand

Die beiden üblichen Darstellungsformen für die Impedanz-Messwerte sind das Bode-Diagramm und das Nyquist-Diagramm; das Nyquist-Diagramm wird auch als Cole-Cole-Diagramm bezeichnet. Im Bode-Diagramm werden Real- und Imaginärteil der zu messenden Größe über dem Logarithmus der Frequenz, bzw. Kreisfrequenz aufgetragen. Zusätzlich wird in einem zweiten Diagramm der Winkel der Phasenverschiebung θ über dem Logarithmus der Frequenz aufgetragen. Anhand des Bode-Diagramms können die Parameter für einfache Ersatzschaltbilder direkt abgelesen werden. Der Vorteil des Bode-Diagramms ist, dass sämtliche Informationen dargestellt werden.

Der Vorteil des Nyquist-Diagramms liegt in der guten Übersichtlichkeit - da nur ein Diagramm erforderlich ist. Jedoch können anhand eines Nyquist-Diagramms ohne weitere Angaben keine Aussagen über die Frequenz und/oder die Phasenverschiebung gemacht werden. Der Imaginärteil der Messgröße wird im Nyquist-, bzw. Cole-Cole-Diagramm über dem Realteil der Messgröße aufgetragen.

Bei der Warburg-Impedanz sind Real- und Imaginärteil gleich groß, so dass im Nyquist-Diagramm die Warburg-Impedanz eine Gerade in einem Winkel unter 45° beschreibt. Existiert zusätzlich eine parallele Leitfähigkeit, geht die Gerade im Nyquist-Diagramm in einen Halbkreis über.



Abb. 4.10: Bodediagramm einer Reihenschaltung mit Debye-Verhalten



Abb. 4.11: Darstellung im Nyquist-Diagramm, oben: Impedanz einer Parallelschaltung, sog. "leaky capacitor", unten: Komplexe Kapazität der Reihenschaltung mit Debye-Verhalten aus Abbildung 4.10.

4.3.6.1 Debye-Prozess

In diesem Abschnitt wird die Modellierung des idealen Debye-Prozesses beschrieben. Der Debye-Prozess weist nur eine einzige Relaxationszeit auf [20, S. 34] und beschreibt im Nyquist-Diagramm einen Halbkreis. Mit Hilfe des idealen Debye-Prozesses kann, wie bereits in Abschnitt 3.1.2 erläutert, die Dynamik der Orientierungspolarisation beschrieben werden. Die Frequenzabhängigkeit der komplexen Kapazität eines Schottky-Kontaktes entspricht der eines Debye-Prozesses [14, S. 141].

Die relative Permittiviät eines Materials mit idealem Debye-Verhalten wird durch die Gleichung

$$\underline{\epsilon}(\omega) = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau} = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon(1 - j\omega\tau)}{1 - (j\omega\tau)^2} = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon(1 - j\omega\tau)}{1 + \omega^2\tau^2}$$

beschrieben. Separiert man den Real- und Imaginärteil der Permittiviät,

$$\underline{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \frac{\Delta\epsilon\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \,,$$

so erhält man für deren Beträge:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (\omega\tau)^2}, \qquad (4.10)$$

bzw.

$$\epsilon'' = \frac{\omega \tau \Delta \epsilon}{1 + (\omega \tau)^2} \,. \tag{4.11}$$

Unter Annahme einer Leerkapazität C_a kann man aus den experimentell ermittelten Daten C' und C'' die relative Permittiviät über die folgenden Zusammenhänge berechnen:

$$\epsilon'_r = \frac{C(\omega)'}{C_a}$$

und

$$\epsilon_r'' = \frac{C(\omega)''}{C_a} \,.$$

Bei pn-Übergängen oder Schottky-Barrieren ist es jedoch sinnvoll, die Messwerte der Kapazität darzustellen und ggf. zu modellieren, da die Breite der Raumladungszone nicht genau bekannt ist [14, S. 171].

Bei polymeren Werkstoffen kommt es aufgrund der statistischen Verteilung der Molekülkettenlänge zu einer statistischen Verbreiterung der Eigenschaften im Temperatur- oder Zeitbzw. Frequenzregime. Eine Zusammenstellung der möglichen Modellierung der Relaxationszeitenverteilung nach Cole-Cole, Cole-Davidson sowie Havrilik und Negami befindet sich im Anhang A.1.

4.3.6.2 "Brick-Layer-Modell"

Impedanzspektren von porösen, polykristallinen Materialien können mit dem "Brick-Layer-Modell" beschrieben werden. Das "Brick-Layer-Modell" wird aus zwei Grundmodellen entwickelt: dem seriellen- und dem parallel-Lagen-Modell. Bei diesen Grundmodellen wird davon ausgegangen, dass zwei verschiedene Materialien in dünnen Lagen abwechselnd übereinander gestapelt werden. Im parallelen-Lagen-Modell verwischen makroskopische elektrische Eigenschaften, wie Leitfähigkeit oder Kapazität, so dass die Eigenschaften der einzelnen Schichten nicht zu differenzieren sind, siehe Abbildung 4.12-b. Die Schichten der beiden Materialien können je durch ein paralleles RC-Glied beschrieben werden, die ebenfalls parallel zueinander geschaltet sind. Die Folge davon ist, dass die beiden Kapazitäten und die Leitwerte der Widerstände sich addieren und makroskopisch nur ein RC-Glied messbar ist [20, S. 194]. Anders hingegen im seriellen-Lagen-Modell, wo eine Differenzierung der einzelnen Schichten erfolgen kann, siehe Abbildung 4.12-a. Dieses Modell verhält sich wie ein Ersatzschaltbild aus zwei parallelen RC-Gliedern in Reihenschaltung, so dass z.B. im Nyquist-Diagramm der Impedanz zwei Halbkreise zu erkennen sind.

Das "Brick-Layer-Modell" ist eine Kombination aus beiden Grundmodellen, bei dem zwei mögliche Strompfade durch das Material hindurch existieren, siehe Abbildung 4.12-c. Der Parameter x_{kg} entspricht dabei dem Volumenanteil der Korngrenzen am Gesamtvolumen, σ_k und σ_{kg} beschreiben die Leitfähigkeit von Korn und Korngrenze.

Für den Fall (1) $\sigma_k \ll \sigma_{kg}$ fließt der Strom entlang der Korngrenzen. Für die Leitfähigkeit σ_{gesamt} gilt [20, S. 195]:

$$\sigma_{gesamt} = \sigma_k + \frac{2}{3} x_{kg} \sigma_{kg}$$

Für den Fall (2) $\sigma_k \gg \sigma_{kg}$ fließt der Strom durch die Körner und Korngrenzen hindurch. Für die Leitfähigkeit σ_{gesamt} gilt [20, S. 195]:

$$\sigma_{gesamt} = \frac{1}{\sigma_{korn}} + \frac{1}{3} x_{kg} \frac{1}{\sigma_{kg}}$$

In Abhängigkeit von den elektrischen Eigenschaften der beiden Strompfade werden diese mehr oder weniger "bevorzugt" - im Extremfall fließt der elektrische Strom nur über einen der beiden Strompfade. Fließt der Strom bevorzugt über die Korngrenzen, geht das "Brick-Layer-Modell" in das parallele-Lagen-Modell über. Im anderen Extremfall beschreibt das "Brick-Layer-Modell" das serielle-Lagen-Modell [20, S. 195]. Für den allgemeinen Fall wird die Leitfähigkeit durch die folgende Gleichung beschrieben [20, S. 195]:

$$\sigma_{gesamt} = \frac{1}{\left(\sigma_k^{-1} + \frac{x_{kg}}{3}\sigma_{kg}^{-1}\right)} + \frac{2}{3}x_{kg}\sigma_{kg}.$$

Bis auf den Extremfall, dass der Strom stark bevorzugt über die Korngrenzen fließt, kann das "Brick-Layer-Modell" durch eine Reihenschaltung von zwei parallelen RC-Gliedern beschrieben werden [20, S. 195]. Ein RC-Glied entspricht dabei dem elektrischen Verhalten der Korngrenzen, das andere dem der Körner, so dass bei Kenntnis der Materialeigenschaften,

wie der Leitfähigkeit und der Permittiviät, sogar ein Rückschluss auf den Volumenanteil der Korngrenzen möglich ist [20, S. 196].



Abb. 4.12: Lagen-Modelle mit Ersatzschaltbildern: a) serielle-Lagen-Modell, b) parallele-Lagen-Modell, c) "Brick-Layer-Modell" mit dem Strompfaden (1) und (2)

Ein weiteres Modell zur Beschreibung polykristalliner Materialien ist das Effektive-Medium-Modell, auch Maxwell-Wagner-Modell genannt. Dieses Modell beschreibt das makroskopische Verhalten eines Mediums, in dem ein anderes Medium dispergiert ist. Obwohl die räumliche Verteilung beider Medien anders als im "Brick-Layer-Modell" beschrieben ist, konnte das Effektive-Medium-Modell auf das "Brick-Layer-Modell" zurückgeführt werden [20, S. 201]. Beide Modelle können daher mit einfachen RC-Gliedern berschrieben werden.

4.4 Spannungsabhängige Strom- und Kapazitätsmessungen

Mit Hilfe von spannungsabhängigen Strom- und Kapazitätsmessungen können wichtige Parameter des Metall-Halbleiterkontaktes und des Halbleiters bestimmt werden. Diese Parameter bestimmen maßgeblich das Verhalten der UV-Photodiode; so beeinflußt z.B. die Dotierungshöhe die Breite der Raumladungszone und somit die Quanteneffizienz und Reaktionsgeschwindigkeit der UV-Photodiode.

4.4.1 Versuchsaufbau

Zur Charakterisierung von UV-Photodioden wird ein Messplatz aufgebaut, siehe Abbildung 4.13-a, mit dem es möglich ist, die Kapazität der UV-Photodiode und den resultierenden Strom in Abhängigkeit von der angelegten Spannung zu bestimmen. Ein schematischer Schaltplan des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 4.13-b dargestellt.



Abb. 4.13: Versuchsaufbau spannungsabhängige Charakterisierung von UV-Photodioden: a) oben "Source-Meter 2400", unten LCR-Messbrücke HP4275a; b) schematischer Schaltplan des Versuchsaufbaus

Die fertigen Bauelemente werden in einen Probenhalter eingespannt, der auch für die Impedanzmessung verwendet wird. Dieser Probenhalter verfügt über kurze Zuleitungen, ist lichtdicht und gegen elektromagnetische Strahlung abgeschirmt. Der Probenhalter wird direkt an die Messeingänge des verwendeten LCR-Meters HP4275a angeschlossen, Abbildung 4.13-a unten. Das LCR-Messgerät ermöglicht die Messung der Kapazität von Proben und Bauteilen in einem Frequenzbereich von 10 kHz bis 10 MHz. Rückseitig verfügt das Messgerät über einen Eingang für eine Gleichstrom-Vorspannung (engl. Bias), die sich mit der Wechselspannung der jeweiligen Messfrequenz überlagert. Wie auch bei der Impedanzmessung wird die Signalamplitude der Messfrequenz auf 20 mV eingestellt, um nichtlineare Effekte durch zu hohe Feldstärken zu vermeiden.

Als externe Spannungsquelle wird das "Source-Meter 2400" der Firma Keithley verwendet, siehe Abbildung 4.13-a oben, mit dem eine Gleichspannung von bis zu 200 V in $5 \,\mu V$ Schritten eingestellt werden kann. Das "Source-Meter" ist nicht nur eine Spannungsquelle, es ist auch ein Messgerät, mit dem es möglich ist, eine konstante Spannung zu erzeugen und den dabei resultierenden Strom mit einer Genauigkeit von ca. 10 pA zu messen.

Durch die Kombination beider Messgeräte ist es möglich, sowohl die strom- als auch die kapazitätsabhängigen Messungen in einem Messvorgang durchzuführen, ohne den Probenhalter zu wechseln.

Beide Messgeräte verfügen über eine GP-IB Schnittstelle, so dass die Messgeräte über einen Computer ausgelesen und konfiguriert werden können. Die Messdatenerfassung wird durch ein Programm in der graphischen Programmiersprache HP-Vee realisiert. In der Benutzeroberfläche des Programms kann der Benutzer sowohl die Spannungsschritte als auch die obere und die untere Spannungsgrenze festlegen. Zusätzlich ermöglicht die Festlegung einer Pausenzeit zwischen den einzelnen Spannungsintervallen die Messung von Strom und Kapazität unter konstanten und reproduzierbaren Bedingungen. Vor Beginn der Messung wird eine Datei bestimmt, in der die Messdaten abgespeichert werden. Die einzelnen Messpunkte sind durch einen Zeilenumbruch getrennt, wobei innerhalb einer Zeile die Daten in folgender Reihenfolge abgespeichert werden: • Strom [A]; Spannung [V]; Kapazität [F]

Zur Kontrolle werden während der Messung jeweils die Strom- und Kapazitätsmessdaten über der Spannung aufgetragen.

In der aktuellen Version der Software erfolgt die Messung der Kapazität nur bei einer Messfrequenz von 1MHz, in einer zukünftigen Erweiterung der Software könnte die Kapazitätsmessung der Proben über den gesamten Frequenzbereich der LCR-Messbrücke integriert werden.

4.4.2 Strom-Spannungskennlinien

Mit Hilfe von Strom-Spannungskennlinien ist es möglich, unter anderem pn-Übergänge und Metallhalbleiter-Kontakte zu charakterisieren. Ein Ohmscher-Widerstand hat eine lineare Strom-Spannungskennlinie, die durch das Ohmsche-Gesetz beschrieben wird. Das nichtlineare Verhalten der Strom-Spannungskennlinien von Dioden wurde erstmals 1938 durch Shockley beschrieben. Shockley führt dazu eine Potentialbarriere an der Grenzfläche eines Metall-Halbleiterkontaktes als Resultat einer Raumladungszone ein, die thermisch überwunden werden kann [8, S. 6].

Der resultierende Strom an einem Metall-Halbleiterkontakt berechnet sich aus der Summe der Ströme in beiden Richtungen über die Potentialbarriere. Der Strom vom Metall in Richtung des Halbleiters $I_{M \to HL}$ wird durch die Barrierehöhe Φ_B begrenzt und ist unabhängig von einer externen Spannung V_{ext} [19, S. 59]:

$$I_{M \to HL} = K N_c \exp\left[-\frac{e\Phi_B}{kT}\right] \,,$$

wobei K eine Konstante, N_c die Zustandsdichte im Leitungsband des Halbleiters, e die Elementarladung, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur ist. Die Potentialbarriere Φ_B ergibt sich, wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, als Differenz zwischen der Austrittsarbeit des Metalls Φ_M und der Elektronenaffinität χ_{HL} des Halbleiters.

In der entgegengesetzten Richtung, vom Halbleiter zum Metall, ist der Strom $I_{HL\to M}$ zusätzlich von der Ladungsträgerkonzentration im Halbleiter abhängig, die durch eine externe Spannung V_{ext} beeinflusst werden kann:

$$I(V_{ext})_{HL \to M} = KN_c \exp\left[-\frac{e(\Phi_B - V_{ext})}{kT}\right]$$

Über die Strombilanz an der Grenzschicht

$$I(V_{ext}) = |I_{M \to HL}| - |I(V_{ext})_{HL \to M}|$$

erhält man nach Umformung die folgende Gleichung:

$$I(V_{ext}) = KN_c \exp\left(-\frac{e\Phi_B}{KT}\right) \left[\exp\left(\frac{eV_{ext}}{kT}\right) - 1\right].$$
(4.12)

Diese Gleichung beschreibt das nichtlineare Verhalten der Strom-Spannungskennlinie eines Metall-Halbleiterkontaktes.

Durch Einführen des Sättigungsstroms

$$I_S = A^* T^2 A \exp\left(-\frac{e\Phi_B}{kT}\right) \,, \tag{4.13}$$

bezogen auf die aktive Querschnittsfläche A der Diode mit der effektiven-Richardson-Konstante

$$A^* = \frac{KN_c}{T^2} \,,$$

die für die meisten Halbleiter bekannt ist [8, S. 8], erhält man mit der Gleichung (4.12) für die Strombilanz die Shockley-Gleichung:

$$I(V_{ext}) = I_S \left[\exp\left(\frac{eV_{ext}}{kT}\right) - 1 \right] \,. \tag{4.14}$$

Mit Hilfe der Shockley-Gleichung können nur thermisch aktivierte Ströme in Flussrichtung beschrieben werden. Reale Messdaten können durch die Einführung eines Diodenfaktors η_d beschrieben werden, da die gemessenen Ströme von weiteren Ursachen, wie z.B. Tunnelströmen abhängen [8, S. 8].

Nach [7, S. 25] liegen die Werte des Diodenfaktors zwischen 1 und 2 für thermisch aktivierte Prozesse und können durch die Struktur beeinflusst werden. So konnte in[7, S. 80] nachgewiesen werden, dass im Falle von porösen Kontakten der Diodenfaktor von 2,3 auf 3,5 gegenüber glatten Kontakten ansteigt, was in diesem Fall als eine Zunahme des Tunnelstroms interpretiert wird. In dem Artikel von [17, S. 11058] wird der Diodenfaktor mit 2,5 für nanoporöse Titandioxidschichten mit einem Platin Schottky-Kontakt angegeben.

Der Diodenfaktor kann anhand der Strom-Spannungskennlinien graphisch oder durch eine Kurvenanpassung in Flussrichtung bestimmt werden. Die Ermittelung des Diodenfaktors muss bei kleinen Spannungen erfolgen, da hier die Wirkung des Widerstands durch den Kontakt noch gering ist.

Die Shokley-Gleichung (4.14) beschreibt das ideale Diodenverhalten ohne Anschlusswiderstände und parallele Verlustströme, so dass evtl. eine Ergänzung der Shokley-Gleichung erforderlich ist. Bei größeren Spannungen wird der Diodenstrom durch den Kontaktwiderstand dominiert, da dieser in Reihe zur eigentlichen Diode geschaltet ist und den Strom begrenzt. Der Serienwiderstand kann direkt aus den Strom-Spannungskennlinien in Flussrichtung bei höheren Spannungen bestimmt werden, da sich die Diode für $V_{ext} \gg 0$ wie ein Ohmscher-Widerstand mit einer linearen Strom-Spannungskennlinie verhält.

Der Parallelwiderstand resultiert aus Leckströmen innerhalb des Halbleiters, ähnlich wie es in Abschnitt 2.5.7 für den realen Kondensator beschrieben wurde, und dominiert den Sperrsättigungsstrom [13, S. 42]. Der Sperrsättigungsstrom wird für den Fall $V_{ext} = 0$ grafisch durch eine Extrapolation der Messwerte in Flussrichtung oder durch eine Kurvenanpassung ermittelt. Aus dem Sperrsättigungsstrom kann bei bekannter Temperatur und bekannter effektiver-Richardson-Konstante die Barrierehöhe des Metall-Halbleiterkontaktes mit Gleichung (4.13) berechnet werden.

4.4.3 Kapazität-Spannungsmessung – Mott-Schottky-Analyse

Die Mott-Schottky-Analyse ist ein Standardverfahren zur Untersuchung von Halbleitermaterialien, mit der vorhandene Störstellen analysiert werden können und damit die Qualität des Materials und der Dotierung überprüft werden kann ("CV-Profiling") [11, S. 99].

Das Messprinzip der Mott-Schottky-Analyse beruht darauf, dass die Kapazität der Raumladungszone eines Schottky-Kontaktes von der äußeren Spannung abhängig ist - die Kapazität gewöhnlicher Kondensatoren hingegen wird nicht durch die anliegende Spannung beeinflusst. Durch eine externe Spannung in Sperrrichtung werden dem Halbleitermaterial freie Ladungsträger entzogen, wodurch die Raumladungszone vergrößert und die Kapazität verringert wird. Wird die Kapazität mit einer externen Spannung in Flussrichtung gemessen, verringert sich die Breite der Raumladungszone. Allgemein kann die Kapazität der Raumladungszone C_{RLZ} in Abhängigkeit von externen Spannung V_{ext} mit Hilfe der Mott-Schottky-Gleichung beschrieben werden [11, S. 98]:

$$\frac{A_{RLZ}^2}{C_{RLZ}^2} = \frac{2}{\epsilon_a \epsilon_r e N_D} \left(V_{ext} - V_{bi} - \frac{kT}{e} \right) \,. \tag{4.15}$$

Durch Auftragung von A_{RLZ}^2/C_{RLZ}^2 über der angelegten Spannung erhält man für einen idealen Halbleiter eine Gerade, deren Steigung Antiproportional zur Dotierungsdichte N_D des Halbleitermaterials ist. Durch Differentiation der Mott-Schottky-Gleichung kann die Steigung und damit die Dotierungsdichte des Halbleitermaterials berechnet werden:

$$\frac{\partial (A_{RLZ}^2/C_{RLZ}^2)}{\partial V} = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_a e N_D}$$

Ersetzt man das partielle Differential durch den messtechnisch leicht erfassbaren Differenzenquotienten, so erhält man nach Umformen die Dotierungsdichte N_D :

$$N_D = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_a e} \frac{\Delta V}{\Delta (A_{RLZ}^2 / C_{RLZ}^2)}$$

Das Vorzeichen der Geradensteigung macht eine Aussage über die Dotierungsart des Halbleiters: Bei n-dotierten Halbleitern ist die Geradensteigung positiv, bei p-dotierten Halbleitern negativ. Mit Hilfe der Mott-Schottky-Gleichung (4.15) kann die eingebaute Spannung V_{bi} durch Bestimmung des Schnittpunktes der Geraden mit der Spannungsachse ermittelt werden. Durch den vernachlässigbaren Term kT/e, geht der Ausdruck A_{RLZ}^2/C_{RLZ}^2 aus Gleichung (5.1) gegen Null für den Fall $V_{ext} = V_{bi}$.

Die Linearität des Mott-Schottky-Plots wird durch den Schichtaufbau, das Dotierungsprofil und Oberflächenzustände beeinflusst. Existieren Oberflächenzustände oder ist das Dotierungsprofil inhomogen, beschreiben die Messdaten im Mott-Schottky-Plot keine Gerade mehr [11, S. 101].

4.5 TSC und TSL

Die Messverfahren der thermisch stimulierten Lumineszenz, eng. thermally stimulated luminescence (TSL), und der thermisch stimulierten Ströme, eng. thermally stimulated currents (TSC), werden zur Bestimmung von Störstellen in Isolatoren und Halbleitern eingesetzt. Der Nachweis von thermisch stimulierter Lumineszenz oder Strömen in vorher angeregeten Materialien ist der offensichtlichste Beweis für Elektronen-Störstellen [2, S. 35].

In dieser Arbeit sollen die beiden Messverfahren eingesetzt werden, um die Störstellen in Titandioxid-Funktionsschichten zu charakterisieren und deren Einfluss auf die "visible blindness" und das zeitliche Ansprechverhalten von UV-Photodioden zu deuten.

4.5.1 Messprinzip

Die Messverfahren TSL und TSC unterscheiden sich ausschließlich in der zu messenden Größe - der Ablauf beider Messungen ist identisch. Geeignete Proben erlauben die simultane Messung von Thermolumineszenz und thermisch stimulierten Strömen.

Die zu untersuchende Probe wird zunächst abgekühlt, z.B. auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff (77K), um die Probe bei dieser Temperatur mit Hilfe einer starken Lichquelle anzuregen. Ein Teil der durch Photonenabsorption generierten Ladungsträger rekombiniert spontan, so dass die Probe nach Abschalten der Lichtquelle in das thermische Gleichgewicht kommt. Ein Teil der generierten Ladungsträger wird von Störstellen eingefangen und kann aufgrund der geringen thermischen Energie $E_{th} \propto kT$ nicht wieder in die Bänder emittiert werden - die Ladungsträger sind eingefroren. Um sicherzustellen, dass alle vorhandenen Störstellen mit Ladungsträgern besetzt sind, wird die Anregungszeit möglichst lang gewählt, ca. 30 Minuten. Nach dem Abschalten der anregenden Lichtquelle wird die Probe mit einer linearen Heizrate $q_{heiz} = dT/dt$ aufgeheizt, um die eingefrorenen Ladungsträger wieder aus den Störstellen zu befreien. In der Abbildung 4.14 ist der zeitliche Versuchsablauf einer TSC-, bzw. TSL-Messung, mit Anregungs- und Messphase, schematisch dargestellt.



Abb. 4.14: Versuchsablauf – TSC- und TSL-Messung

Durch die kontinuierliche Erwärmung der Probe nimmt die thermische Energie stetig zu, so dass die Wahrscheinlichkeit der Ladungsträgeremission aus den Störstellen zunimmt. Die befreiten Ladungsträger verursachen einen Strom I_{TSC} , der im Fall der TSC-Messung

registriert werden kann. Rekombinieren die befreiten Ladungsträger unter Aussendung von Photonen miteinander, so lässt sich dies mit Hilfe eines Photomultipliers messen. Der gemessene Photonenstrom I_{photon} entspricht dabei dem TSL-Signal und wird über der Temperatur aufgetragen.

4.5.2 Messwerte, Modellierung und Messwertdarstellung

Die direkten Messwerte, sowohl der Photonenstrom I_{photon} aus der TSL-Messung als auch der Strom der TSC-Messung I_{TSC} , werden zur Messwertdarstellung über der Probentemperatur T_{Probe} aufgetragen. Existiert nur eine messbare, ideale Störstelle in dem untersuchten Temperaturbereich, hat die Messkurve nur ein Maximum, das sogenannte Debye-Maximum.

Durch eine weitere, mathematische Auswertung der Messkurve ist es möglich, die Störstellenniveaus innerhalb der Bandlücke zu charakterisieren und deren Parameter Aktivierungsenergien E_A , Relaxationszeiten τ_{rel} und Anzahl $n_{stör}$ zu bestimmen [2, S. 70].

Im Folgenden wird der Zusammenhang zwischen den Störstellenparametern, den Versuchsparametern und den gemessenen Strömen zur Auswertung der Messdaten hergeleitet.

Die zeitabhängige Polarisation P(t) mit der Relaxationszeit τ_{rel} wird durch die Debye-Gleichung beschrieben:

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau_{rel}}.$$
(4.16)

Durch Einsetzen der inversen Heizrate

$$s = \frac{dt}{dT}$$

in Gleichung (4.16) kann diese in eine von der Temperatur abhängige Gleichung umgeformt werden:

$$\frac{dP(T)}{sdT} = -\frac{P(T)}{\tau_{rel}} \,. \tag{4.17}$$

Mit Einführung der Relaxationsfrequen
z $\alpha_{rel}=1/\tau_{rel}$ und der Annahme einer Arrhenius-Temperaturabhängigkeit

$$\alpha_{rel} = \alpha_{\infty} \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) \,, \tag{4.18}$$

der Relaxationsfrequenz kann Gleichung (4.17) wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{1}{P(T)}dP(T) = -s\alpha_{\infty}\exp\left(-\frac{A}{kT}\right)dT.$$
(4.19)

Der Parameter α_{∞} entspricht dabei der Relaxationsfrequenz der Störstelle, die diese bei sehr hohen Temperaturen hätte.

Durch Integration der Gleichung (4.19) in den Temperaturgrenzen von T_0 bis T' erhält man:

$$\ln\left(P(T')\right) - \ln\left(P(T_0)\right) = -s\alpha_{\infty} \int_{T_0}^{T'} \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) dT,$$

bzw.

bzw.

$$P(T') = -P(T_0) \exp\left[-s\alpha_{\infty} \int_{T_0}^{T'} \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) dT\right].$$
(4.20)

Die zeitliche Änderung der Polarisation kann, wie in Gleichung (4.16) beschrieben, über den Zusammenhang

$$J = \frac{P(T)}{\tau_{rel}},$$

$$J = \alpha_{rel} P(T)$$
(4.21)

in die Stromdichte J umgerechnet werden. Durch Einsetzen der Gleichung (4.20) in Gleichung (4.21) erhält man mit der Stromdichte J eine messbare Größe, die proportional zur Polarisation ist:

$$J = \alpha_{rel} P(T_0) \exp\left[-s\alpha_{\infty} \int_{T_0}^{T'} \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) dT\right] \,,$$

bzw.

$$J = \alpha_{\infty} \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) P(T_0) \exp\left[-s\alpha_{\infty} \int_{T_0}^{T'} \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) dT\right].$$
 (4.22)

Über die Gleichung (4.22) und den Zusammenhang $I = J/A_{Probe}$, mit der stromdurchflossenen Fläche A_{Probe} , können die TSC-Messdaten modelliert werden - für TSL-Messdaten kann zumindest ein proportionaler Photomultiplierstrom angenommen werden. Durch die Modellierung der Messdaten können die Aktivierierungsenergie A, Anzahl der Störstellen $n_{störr} \propto P(T_0)$ und die Relaxationsfrequenz α_{rel} , bzw. Relaxationszeit τ_{rel} der untersuchten Probe bestimmt werden.

Eine Verbreiterung des Debye-Maximums kann durch eine statistische Verteilung der Aktivierungsenergien und/oder der Relaxationszeiten der Störstellen verursacht werden. Nach [2, S. 154] können verschiedene Modelle zur Beschreibung der statistischen Verteilung angewendet werden, wie z.B. dass in Abschnitt 4.3.6.2 beschriebene Cole-Cole-Modell.

Eine weitere übliche Auftragung der Messwerte kann in dem sogenannten Bucci-Plot erfolgen, in dem die Messwerte I_{TSC} , bzw. I_{photon} logarithmisch über dem Kehrwert der Temperatur aufgetragen werden. Der Vorteil der Darstellung im Bucci-Plot ist, dass direkt aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie E_A der Störstelle abgelesen werden kann. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die Relaxationszeit durch eine Arrhenius-Gleichung, wie z.B. (4.18), beschrieben werden kann. Dieses Vorgehen zur Auswertung wird auch als "Initial-Rise-Method" bezeichnet und im Folgenden hergeleitet.

Durch Logarithmieren der Gleichung (4.21) erhält man den folgenden Ausdruck:

$$\ln (J(T)) = \ln (\alpha_{rel}(T)) + \ln (P(T)) .$$
(4.23)

Wenn die Relaxationsfrequenz α_{rel} durch die Arrhenius-Gleichung (4.18) beschrieben wird, kann diese wie folgt in Gleichung (4.23) eingesetzt werden:

$$\ln\left(J(T)\right) = \ln\left(\alpha_{\infty}\right) - \frac{A}{kT} + \ln\left(P(T)\right) \,. \tag{4.24}$$

Wird bei Temperaturen deutlich unterhalb der Debye-Maxima-Temperatur T_{max} , $T \ll T_{max}$, die Abnahme der Polarisation P(T) vernachlässigt und diese mit der Polarisation P_0 bei der Temperatur T_0 gleichgesetzt, vereinfacht sich Gleichung (4.24) zu:

$$\ln\left(J(T)\right) = \ln\left(\alpha_{\infty}\right) - \frac{A}{kT} + \ln\left(P_{0}\right) \,. \tag{4.25}$$

Durch Auftragen der logarithmierten Stromdichte über dem 1000-fachen des Kehrwertes der Temperatur beschreibt Gleichung (4.25) eine Geradengleichung mit der Steigung $m = -A/10^3k$:

$$\ln (J(T)) = -\frac{A}{10^3 k} \frac{10^3}{T} + \ln (\alpha_{\infty}) + \ln (P_0) .$$

4.5.3 Versuchsaufbau – TSC und TSL Messung

Der schematische Versuchsaufbau mit allen wesentlichen Komponenten ist in Abbildung 4.15 dargestellt und zeigt den Versuchsaufbau während der Messung. In der Anregungsphase ist der Photomultiplier durch die Quecksilberhochdrucklampe auszutauschen und direkt vor dem Quarzglasfenster zu positionieren.



Abb. 4.15: Versuchsaufbau – TSC- und TSL Messung

In dem aktuellen Versuchsaufbau ist keine simultane TSC- und TSL-Messung möglich, da für die Messung des Photostroms des Photomultipliers und die Messung des Probenstroms nur ein Elektrometer zu Verfügung steht, siehe Abschnitt 4.5.4.2.

4.5.3.1 Temperaturregelung

Das zentrale Element des Versuchsaufbaus ist der temperierbare Probenhalter aus Kupfer, über den die zu untersuchende Probe in einem Bereich von 77,35K (-195,8°C) bis ca. 673K (400°C) temperiert werden kann. Der Temperaturbereich wird nach unten begrenzt durch den Siedepunkt des Sickstoffs, nach oben durch Wärmeverluste und die Heizleistung des Mantelheizelements. Das Heizelement hat eine maximale Heizleistung von 100W und ist fest mit dem Probenhalter verlötet. Der Ohmsche-Widerstand beträgt ca. 16 Ω , so dass mit dem verwendeten Labornetzgerät TNG-245 bei maximaler Spannung von 40V ein Heizstrom von ca. 2,5A fließt.

Dicht unterhalb der Oberfläche des Probenhalters befindet sich ein mäanderförmiger Kühlkanal, der eine gleichmäßige Temperaturverteilung an der Oberfläche des Probenhalters gewährleistet. Der flüssige Stickstoff wird aus einem Dewar-Gefäß mit Hilfe eines elektrischen Stickstoffhebers durch den Kühlkanal gefördert. Der Verbindungsschlauch zwischen dem Stickstoffheber und dem Kühlkanal ist so kurz wie möglich gehalten und thermisch isoliert, um unnötige Verluste zu vermeiden. Der Stickstoffheber wird in das Dewar-Gefäß getaucht und mit Hilfe von zwei Befestigungsschrauben fest an das Dewar-Gefäß gepresst. Damit die Verbindung dicht ist, werden zwei Distanzstücke aus Gummi und ein Dichtungsring zwischen den Heber und das Dewar-Gefäß gebracht. Fließt durch die Heizspirale des Stickstoffhebers ein Strom, heizt diese sich auf und verdampft dadurch flüssigen Stickstoff, woraufhin der Druck im Dewar-Gefäß steigt. Aufgrund des steigenden Druckes wird flüssiger Stickstoff durch die Anschlussleitung in den Kühlkanal gedrückt, siehe Abbildung 4.15. Um Druck im Dewar-Gefäß aufbauen zu können, muss ein elektrisches Ventil am Stickstoffheber geschlossen werden. Durch Öffnen des elektrisch betätigten Ventils kann der entstandene Druck im Dewar-Gefäß abgelassen werden. Die elektrische Heizspirale des Stickstoffhebers hat einen elektrischen Widerstand von ca. 7 Ω und wird ebenfalls mit dem Labornetzgerät TNG-245 versorgt. Die resultierende Kühlleistung hat sich in der Praxis als zu groß erwiesen, so dass bereits ein kurzzeitiges Einschalten der Heizspirale zu starken Temperaturschwingungen führt. Aus diesem Grund wird zusätzlich ein Hochleistungs-Widerstand mit 10 Ω in Reihe mit der Heizspirale geschaltet, so dass ein Teil der elektrischen Leistung bereits an diesem Hochleistungs-Widerstand abfällt und dadurch der Heizstrom verringert wird.

Die Ist-Temperatur des Probenhalters wird mit einem Mantelthermoelement Typ-K gemessen und mit einem Temperaturregler vom Typ 2408 der Firma Eurotherm geregelt. Über eine zusätzliche Platine wird der analoge Ausgang des Temperaturreglers mit dem Labornetzgerät TNG-245 verbunden, welches als Leistungsstellglied sowohl zum Heizen als auch zum Kühlen verwendet wird. Aufgrund der günstigen Konstruktion des Probenhalters reagiert dieser innerhalb von ca. 1 s auf eine Änderung der Heiz- oder Kühlleistung. Die Temperaturdynamik des Probenhalters und eine zulässige Regeldifferenz ermöglicht eine Reglereinstellung ausschließlich mit dem Proportionalwert pb - die Intergarations- und Differentiationszeitkonstanten, ti und td werden auf Null gesetzt. Die Ermittlung des Proportionalbeiwertes erfolgt über die Aufnahme der Sprungantwort mit einer Heizleistung von 25 % und wird auf pb = 3 %/K festgelegt.

Über die integrierte serielle Schnittstelle lässt sich der Temperaturregler einfach ansteuern und ermöglicht ein komfortables Auslesen der Temperaturwerte. Zusätzlich bietet die Programmfunktion des Temperaturreglers die Möglichkeit aufwendige Temperaturprogramme zu erstellen und die Messung teilweise zu automatisieren.

4.5.3.2 Anregungslichtquelle

Die Anregung der Proben erfolgt mit Hilfe einer leistungsstarken Quecksilberhochdrucklampe vom Typ HBO-200 mit einer elektrischen Leistung von 200 W. Das Lampenglas ist bis in den UV-Bereich transparent, so dass die Quecksilberlinien im UV-Bereich für die Anregung genutzt werden können.

Die Anregungslichtquelle kann nicht direkt an das Stromnetz angeschlossen werden und wird über ein Vorschaltgerät betrieben. Die Quecksilberhochdrucklampe ist in einem Lampengehäuse aus Blech montiert, das mit Stativmaterial am Versuchsaufbau befestigt ist. Durch Lösen einer Flügelschraube lässt sich das Lampengehäuse leicht ausrichten, so dass die Quecksilberhochdrucklampe während der Anregungsphase direkt über dem Rezipienten positioniert werden kann.

4.5.3.3 Hochvakuumprüfstand

Aufgrund der empfindlichen Messungen und der z.T. sehr langen Messdauer im Bereich von Stunden ist ein stabiler Messaufbau mit einer konstanten Umgebung im Hochvakuum erforderlich. Durch Erzeugen des Hochvakuums lässt sich zum einen die Wärmeisolierung verbessern und zum anderen der Einfluss geladener Teilchen in der Umgebungsatmosphäre auf die hoch empfindliche Strommessung verringern. Zusätzlich wird durch das Vakuum der Einfluss von Luftfeuchtigkeit und Kondenswasser, insbesondere bei tiefen Temperaturen, auf die Messungen verhindert.

Der Hochvakuumprüfstand besteht im Wesentlichen aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe, die als Vorvakuumpumpe dient, einer Öl-Diffusionspumpe zur Erzeugnung des Hochvakuums, und einer Vakuumkammer dem sog. Rezipienten. Mit Hilfe der beiden Pumpen lässt sich der Rezipient auf ein gutes Hochvakuum von ca. $2 \cdot 10^{-6} mbar$ evakuieren. Über ein von Hand betätigtes Ventil, das sog. Programmventil, kann die Öl-Diffusionspumpe vom Rezipienten getrennt werden, so dass ein Probenwechsel ohne Ausschalten der Hochvakuumpumpe möglich ist. Das zeitaufwendige, erforderliche Abkühlen und wieder Aufheizen der Öl-Diffusionspumpe beim Ein- und Ausschalten kann dadurch entfallen.

Mit Hilfe von zwei Pirani-Vorvakuummessgeräten wird das Vorvakuum im Rezipienten und im Auslass der Hochvakuumpumpe gemessen werden, die Messung des Hochvakuums erfolgt ausschließlich am Rezipienten mit einem Penning-Hochvakuummessgerät.

Zur elektrischen Kontaktierung der Probe befinden sich am Rezipienten zwei Kabeldurchführungen mit TNC-Anschlussbuchsen. Über eine dritte Durchführung werden sechs Mantelthermoelemente in den Rezipienten geführt. Der Deckel des Rezipienten hat ein Fenster aus Quarzglas, das in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 2500nm transparent ist [35]. Über dieses Quarzglasfenster kann die Probe mit einer starken Lichtquelle angeregt werden und die Messung des Photonenstroms während der TSL-Messung erfolgen.

4.5.4 Probenpräparation

Die zu untersuchende Probe wird mittig auf dem temperierbaren Probenhalter positioniert und mit einer Haltevorrichtung auf dem Probenhalter fixiert. Aufgrund der temperaturabhängigen Messung und der erforderlichen linearen Heizraten ist eine gute thermische Anbindung der Probe an den Probenhalter erforderlich. Diese kann durch Auftragen von Kuperfpulver¹ zwischen Probe und Probenhalter und das Anpressen der Probe erreicht werden. Die Abbildung 4.16 zeigt den erforderlichen Schichtaufbau einer Probenpräparation für die TSC- und TSL-Messung.

Für die TSL-Messung ist keine elektrische Kontaktierung und Isolierung der Probe erforderlich. Das zu untersuchende Material darf nicht durch elektrische Kontakte verdeckt sein. Für die Messung der Probentemperatur kann das Mantel-Thermoelement Typ-L direkt auf die Probenoberfläche gedrückt werden. Die von der Firma sglux auf Substratglas hergestellten Titandioxidschichten können ohne weitere Präparation mit einer TSL-Messung untersucht werden.

Die für die TSC-Messung erforderliche elektrische Isolierung kann durch eine zusätzliche, dünne Schicht Glimmer erreicht werden. Die Glimmerschicht hat eine gute Wärme- und eine schlechte elektrische Leitfähigkeit. Sind die Proben auf einem Glassubstrat präpariert, wird keine Glimmerfolie zur elektrischen Isolierung benötigt. Für die Messung der Probentemperatur ist auf eine elektrische Isolierung des Mantelthermoelementes zu achten. Deshalb wird eine dünne Glimmerschicht zwischen die Probe und das Thermoelement gelegt.



Abb. 4.16: Probenpräparation; a) TSC-Messung, b) TSL-Messung

Zur Untersuchung von Titandioxid-Funktionsschichten mit dem TSC-Versuch, ist es erforderlich, das Material mit elektrischen Kontakten zu versehen. Sinnvoll ist das Auftragen der

 $^{^1\}mathrm{Kupferpulver}$ ist stark Krebs erregend! Unbedingt Handschuhe und Atemschutz tragen!

Kontakte in einer Plattenkondensator-Anordnung mit der Titandioxid-Funktionsschicht als Dielektrikum, da diese Anordnung ein homogenes elektrisches Feld gewährleistet. Mögliche Elektrodengeometrien sind in der Abbildung 4.17 dargestellt.



Abb. 4.17: Elektrodengeometrien für die TSC-Messung: a) kreisförmige Elektroden in Schutzringanordnung, b) gekreuzte Elektroden, c) rechteckige Elektrode

Bei der Probenpräparation für die TSC-Messung ist darauf zu achten, dass der elektrische Widerstand der Probe groß genug ist, um eine hochaufgelöste Strommessung zu gewährleisten. Proben mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit, bzw. geringem Widerstand können aufgrund der Spannungsbürde des Elektrometers nur bedingt untersucht werden. Die Spannungsbürde des Elektrometers von ca. 5 mV verursacht bei Proben mit einem Widerstand von ca. 5 $M\Omega$ einen Strom von ca. 1 nA- was deutlich über den erwarteten TSC-Strömen im pA-Bereich liegt.

Eine Möglichkeit den Probenwiderstand zu erhöhen besteht darin, die Probe mit einem Schottky-Kontakt zu präparieren, wodurch sich eine Raumladungszone mit geringer Leitfähigkeit bildet [38, S. 42]. Da die verwendeten UV-Photodioden der Firma sglux bereits über einen Schottky-Kontakt verfügen, kann die TSC-Untersuchung der Titandioxid-Funktionsschichten an diesen UV-Photodioden erfolgen. Für die TSC-Untersuchung werden UV-Photodioden auf einem Substratglas präpariert, um eine gute thermische Anbindung zu erreichen. Eine weitere Möglichkeit bereits gehäuste UV-Photodioden zu vermessen, wird durch eine Halterung aus Kupferblechen erreicht.

4.5.4.1 TSC – Hochauflösende Strommessung

Die zu untersuchenden Ströme in einer TSC-Messung liegen oftmals im pA-Bereich, was eine hochauflösende Strommessung erforderlich macht. Erst in Kombination mit einem stabilen Messplatz, einem empfindlichen Messgerät und einer geeigneten Probe können Ströme im pA-Bereich oder kleiner gemessen werden. Die elektrische Kontaktierung der Probe sollte im Idealfall wie in Abschnitt 4.5.4 erfolgen.

Das verwendete Messgerät ist ein Elektrometer der Firma Keithley vom Typ 617, mit dem Ströme bis zu 0,1 fA gemessen werden können [15, S. 30]. Die Integrationszeit des Elektrometers beträgt 330 ms, so dass keine zeitlich hochauflösenden Messungen durchgeführt werden können. In dem Versuchsaufbau wird das Elektrometer auf dem kürzesten Weg und starr mit der "heißen" Elektrode der Probe verbunden, um Messfehler

durch piezoelektrische- und tribologische Ströme zu vermeiden. Aus diesem Grund wird das Elektrometer auf einer angefertigten Schweißkonstruktion befestigt, so dass der Eingang des Elektrometers den kürzesten Abstand zum Anschluss an dem Rezipienten hat. Ein zusätzliches Versteifungsblech an der Rückseite des Elektrometers hat sich als vorteilhaft erwiesen, um die Steckverbindung zwischen Elektrometer und Rezipienten mechanisch zu stabilisieren.

Die Probe, sämtliche Zuleitungen, Thermoelemente und das Mantelheizelement sind vollständig abgeschirmt, um systematische Messfehler durch elektromagnetische Felder zu vermeiden. Zur weiteren Erhöhung der Messgenauigkeit befindet sich die Probe unter Hochvakuum, um die Wechselwirkung der Probe mit Ionen zu verringern.

Mit dieser Messanordnung können, bei ge
eigneten Proben, Dunkelströme von ca. 10 $f{\cal A}$ gemessen werden.

4.5.4.2 TSL – Photonenstrom Messung

Die Rekombination von den aus Störstellen befreiten Ladungsträgern erfolgt teilweise unter Emission von Photonen, die mit einem empfindlichen Photomultiplier detektiert werden können. Der Versuchsaufbau der TSL-Messung ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Der Photomultiplier wird mit Hilfe von Stativmaterial direkt auf das Quarzfenster gepresst, um ein versehentliches Entfernen zu vermeiden. Eine schwarze Folie, die mit dem Photomultipliergehäuse fest verbunden ist, schirmt die Schnittstelle zwischen Rezipientendeckel und Photomultiplier sicher gegen Fremdlicht von außen ab. Um möglichst viele Photonen mit dem Photomultiplier zu detektieren sollte die zu untersuchende Probe möglichst großflächig sein und mittig unter dem Quarzfenster positioniert werden.

Der hier verwendete Photomultiplier vom Typ R928 der Firma Hamamatsu hat eine breite spektrale Empfindlichkeit im Bereich von ca. 200-800nm, so dass Photonen mit Energien von ca. 1,6-6,2 eV registriert werden können. Der Dunkelstrom des Photomultipliers ist bei einer Versorgungsspannung von 1000V mit 5-50 nA angegeben [10, S. 1] - der tatsächlich gemessene Dunkelstrom beträgt ca. 1-5 nA, bei einer Versorgungsspannung von 1000V. Die Versorgungsspannung wird von einer Hochspannungsquelle der Firma Thorn Emi erzeugt und kann stufenlos bis zu 3000 V eingestellt werden.

Der Photostrom des Photomultipliers wird mit dem Elektrometer aus dem TSC-Versuchsaufbau gemessen, durch diese Messanordnung können Photomultiplierströme vom Dunkelstrom bis zum maximal zulässigen Strom von $0,1 \ mA$ zuverlässig gemessen werden. Die Verwendung des Elektrometers für die Messung des Photomultiplierstromes verhindert jedoch eine simultane TSC-Messung, so dass zukünftig ein zweites Elektrometer oder ein geeigneter Verstärker in den Versuchsaufbau integriert werden sollte.

4.5.4.3 Software

Die Ansteuerung der Messgeräte und die Aufzeichnung der Messdaten erfolgt über ein mit der Programmiersoftware HP-Vee entwickeltes Programm. In der graphischen Oberfläche existieren nur wenige Einstellmöglichkeiten, wie z.B. die Anzahl der zu mittelnden Messwerte, um die Anzahl der Datenpunkte zu reduzieren. Nach Start des Programms wird das Elektrometer einmalig initialisiert und die Datei festgelegt, in der die Daten gespeichert werden. Die beiden Multimeter vom Typ 34401A der Firma HP müssen nicht extra initialisiert werden, da für dieses Gerät ein Treiber existiert. Nach der Eingabe des Dateinamens startet die Messung automatisch.

Ursprünglich war vorgesehen, dass die TSC-Messung mit dem Elektrometer und die TSL-Messung simultan mit einem Multimeter erfolgen sollen. Wie in Abschnitt 4.5.4.2 bereits erwähnt, erfolgt die TSL-Messung aufgrund des zu hohen Rauschens ebenfalls mit dem Elektrometer, so dass die Daten des Multimeters momentan nicht genutzt werden.

Für jeden gespeicherten Datenpunkt werden mehrere Messwerte des Elektrometers und des Multimeters gemittelt - und zwar so viele, wie in der graphischen Oberfläche festgelegt worden sind. Zu jedem Datenpunkt werden sowohl die Temperatur des Reglers als auch die Thermoelementspannung der Probentemperatur ausgelesen und abgespeichert. Die Thermoelementspannungen werden mit einem zusätzlichen HP-Vee Programm nach DIN 43710 anschließend in die dazugehörige Temperatur umgerechnet.

Das Programm speichert die Datenpunkte in einer ascii-Datei, in der die einzelnen Messwerte durch ein Semikolon und die Datenpunkte durch einen Zeilenumbruch getrennt werden. Die Reihenfolge der Messwerte innerhalb einer Zeile ist wie folgt festgelegt:

- 1. Strom Elektrometer in Ampere (TSC-Messung, bzw. TSL-Messung)
- 2. Spannung Multimeter HP34401A in Volt (TSL-Messung, bzw. nicht genutzt)
- 3. Probent emperatur in $^{\circ}C$
- 4. Thermospannung aufgrund der Probentemperatur in Volt
- 5. Temperatur des Reglers in °C
- 6. Zeit [HH:MM:SS]

Während der Messung werden vier verschiedene Grafiken auf dem Bildschirm angezeigt:

- 1. Temperatur über der Zeit
- 2. Elektrometerstrom über der Zeit
- 3. Elektrometerstrom über der Temperatur (TSC-Messung, bzw. TSL-Messung)
- 4. Spannung Multimeter über der Temperatur (TSL-Messung, bzw. nicht genutzt)

Anhand der Anzeige der Probentemperatur über der Zeit kann man erkennen, ob z.B. der Temperaturanstieg linear ist oder nicht. Die Stromwerte des Elektrometers werden sowohl über der Zeit als auch über der Temperatur aufgezeichnet, so dass evtl. Debye-Maxima oder Fehler bereits während der Messung beobachtet werden können. Zusätzlich wird die aktuelle Reglertemperatur ausgegeben.

5 Experimenteller Teil

5.1 Vorgehensweise

In dem experimentellen Teil dieser Arbeit werden UV-Photodioden einer Produktionscharge der Firma sglux untersucht. Innerhalb der Produktionscharge wurden ausschließlich die Anzahl der Dipvorgänge und der molaren Zusammensetzung der Diplösung variiert. Die sonstigen Prozessparameter entsprechen denen der Serienfertigung, so dass davon auszugehen ist, dass funktionsfähige UV-Photodioden mit reproduzierbaren Eigenschaften hergestellt werden können. Insgesamt werden zwei bis vier UV-Photodioden von drei verschiedenen Prozessvariationen untersucht. Die Schichtdicken der Titandioxid-Funktionsschichten mit diesen Prozessparametern wurden von Frau Hoffmann und Herrn Ksenzov mit Hilfe ellipsometrischer-Messungen bestimmt.

Die UV-Photodioden sind auf einem Glassubstrat präpariert und zur Messung elektrischer Größen beidseitig mit jeweils zwei Anschlüssen versehen.

In der Tabelle 5.1 sind die Prozessvariationen sowie die geschätzten Schichtdicken der jeweiligen Versuchsreihen aufgeführt.

Reihe	Anzahl Dipvorgänge	Diplösungen $[Mol]$	Schichtdicke $[nm]$
20	3	0,4 / 0,4 / 0,4	160
21	3	$0,2 \ / \ 0,2 \ / \ 0,2$	36
31	2	0,2 / 0,4	75

Tab. 5.1: Prozessvariationen bei der Herstellung von UV-Photodioden

5.2 Photostromtransientenmessung

Das zeitliche Ansprechverhalten der UV-Photodioden wird bei verschiedenen Lichtintensitäten in einem Bereich von ca. 2000 bis 400.000 nW/cm^2 untersucht. Die Periodendauer der Lochscheibe wird während des gesamten Versuchsablaufs konstant gehalten und beträgt ca. 300 ms +/- 10%. Die Lochscheibe ist so eingestellt, dass das Verhältnis von Belichtungszu Dunkelphase 1 zu 5 beträgt, d.h. die Probe wird ca. 50 ms belichtet und ist danach ca. 250ms unbelichtet.

Zu Beginn jeder Messung wird die UV-Leuchtdiode mit einer geringen Intensität betrieben und die UV-Photodiode mit Hilfe der Justierspindeln zur UV-Leuchtdiode ausgerichtet. Der Diodenstrom der UV-Leuchtdiode wird anschließend so lange erhöht, bis sich der gemessene Photostrom der UV-Photodiode nicht weiter erhöht.



Abb. 5.1: Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13

Anhand der gemessenen Photostromtransienten werden mit Hilfe des Oszilloskops direkt die Anstiegs- und Abfallzeiten berechnet, wobei die Schwellwerte auf 5% und 95% vom Signalmaximum eingestellt werden. Die Zuverlässigkeit der Messwerte wird durch eine fließende Mittelung der letzten 20 Messungen erhöht. In Abbildung 5.1 werden die Photostromtransienten von einer schnellen und einer langsamen Diode gegenübergestellt.

In der Abbildung 5.2 werden die ermittelten Abfallzeiten der UV-Photodioden über der Lichtintensität aufgetragen. Auffällig ist, dass bis auf eine Ausnahme alle UV-Photodioden der Reihe 20 ein deutlich trägeres Abfallverhalten aufweisen als die UV-Photodioden der beiden anderen Reihen. Die Dioden der Reihe 31 sind geringfügig langsamer als die der Reihe 21.

Zusätzlich ist bei allen UV-Photodioden eine leichte Abhängigkeit der Abfallzeit von der Lichtintensität zu erkennen, so dass das Reaktionsvermögen der Dioden bei geringer Lichtintensität abnimmt.



Abb. 5.2: Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden.

In der Abbildung 5.3 werden sowohl die Anstiegs- als auch die Abfallzeiten der einzelnen UV-Photodioden über alle Messwerte gemittelt und in einem Balkendiagramm dargestellt. Deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen UV-Photodioden sind jedoch nur bei den Abfallzeiten zu erkennen.



Abb. 5.3: Mittelwerte der Abfallzeiten (links) und der Anstiegszeiten (rechts) des Photostroms.
5.3 Spektrale Empfindlichkeit

Die Daten zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit der UV-Photodioden stammen sowohl aus dem eigenen Versuchsaufbau, wie er in Abschnitt 4.2.1 beschrieben wurde als auch von der Firma sglux. Der Messaufbau ermöglicht Messungen von 200-600 *nm* Wellenlänge und verfügt über eine Xenon-Lampe mit einem kontinuierlichem Emissionsspektrum als Lichtquelle. Ein Vorteil des Messaufbaus der Firma sglux ist, dass die aktuelle Intensität stets durch eine Referenzdiode kontrolliert und protokolliert wird.

Die UV-Photodioden werden bei einer Wellenlänge von ca. 380 nm vor dem Austrittspalt des Gittermonochromators ausgerichtet und danach zwei mal vermessen. Bei der ersten Messung wird kein Filterglass verwendet, so dass die Proben in einem Wellenlängenbereich von 340 nm bis 450 nm vermessen werden. In einem zweiten Durchgang wird ein Filterglass in den Strahlengang integriert, um die zweite Beugungsordnung zu unterdrücken, so dass der Bereich von ca. 450-800 nm gemessen werden kann. Die so ermittelten Messwerte werden mit denen der Firma sglux zusammengefasst und ausgewertet.

Die "visible-blindness" der UV-Photodioden wird, wie in Abschnitt 4.2.5 beschrieben, bestimmt und die Ergebnisse in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Probe	20c13	20c14	20c15	20d3	21f4	21f5	21g8	31b6	31c3
VB	108	132	125	131	455	520	449	202	179

Reihe	20	21	31
Mittelwerte VB	124	475	191

Tab. 5.2: "visible-blindness" der UV-Photodioden

Anhand der Daten ist deutlich zu erkennen, dass die "visible-blindness" der Reihe 21 viermal so groß ist wie die von Reihe 20 und mehr als doppelt so hoch wie die von Reihe 31.

Die Bestimmung der Bandlücke erfolgte durch eine Ausgleichsgerade, die an die Messwerte, wie in Abschnitt 4.2.5 beschrieben, angepasst wird. Da die Beziehung wie in Gleichung (4.1) beschrieben nur für Photonenenergien nahe der Bandlücke gelten, werden die Messwerte kurz oberhalb der vermuteten Bandlücke von 3,2-3,8 eV linearisiert. Die Auswertung der Bandlücke wird stellvertretend für alle Dioden an der Diode 21f4 in Abbildung 5.4 gezeigt. Wie in der Abbildung 5.4 zu erkennen ist, hängt das Ergebnis der Bandlückenbestimmung geringfügig von der Wahl der Ausgleichsgeraden ab.

Die Ergebnisse der Bandlückenbestimmung werden in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Probe	20c13	20c14	20c15	20d3	21f4	21f5	21g8	31b6	31c3
E_{gap}	3,07	3,09	3,06	$3,\!12$	$3,\!19$	$3,\!05$	$3,\!11$	3,07	3,09

Tab. 5.3: Bandlückenenergien der UV-Photodioden

Mit Ausnahme von UV-Photodiode 21f4 liegen die Werte für die Bandlückenenergien der restlichen UV-Photodioden in etwa bei $E_{gap} \approx 3, 1 eV$. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Literaturwerten für Rutil $E_{gap} \approx 3 - 3, 1 eV$ und Anatase $E_{gap} \approx 3, 2 - 3, 4 eV$, so handelt es sich offensichtlich um Titandioxid in der Rutilmodifikation oder eine Mischung aus beiden. Nur die Diode 21f4 lässt, den Literaturwerten entsprechend, Titandioxid in Anatasmodifikation vermuten.

In einer Untersuchung durch das Institut für Halbleiterphysik (IHP) in Frankfurt/Oder wurde mit Hilfe einer Röntgenbeugungsuntersuchung die Anatase-Modifikation an Titandioxid-Funktionsschichten nachgewiesen. Die untersuchten Titandioxid-Funktionsschichten stammen von der Firma sglux und wurden ebenfalls im Sol-Gel-Verfahren hergestellt.



Abb. 5.4: Ermittlung der Bandlückenenergie durch Kurvenanpassung

Werden die Photostromwerte logarithmisch über der Photonenenergie aufgetragen, werden die Urbach-Ausläufer unterhalb der Bandlückenenergie sichtbar. Durch eine Kurvenanpassung der Urbach-Ausläufer mit Gleichung (4.2) können die Aktivierungsenergien der Störstellen, bzw. Urbach-Energien innerhalb der Bandlücke ermittelt werden. In Abbildung 5.5 wird das Vorgehen der Auswertung beispielhaft an den UV-Photodioden 20c14 und 21f4 gezeigt.

In der Abbildung 5.5-oben sind unterhalb der Bandlückenenergie drei exponentielle Urbach-Ausläufer erkennbar. Die Aktivierungsenergie des Urbach-Ausläufers, der sich direkt an die Bandlückenenergie anschließt, beträgt bei allen Dioden ca. $E_{ur1} \approx 0,072 \, eV$ und stimmt mit den Literaturwerten für mikro- und nanoporöses Titandioxid überein, siehe Tabelle 4.2. Auffällig ist, dass die Dioden der Reihen 21 insgesamt nur zwei Urbach-Ausläufer im betrachteten Energiebereich haben; die Dioden der Reihen 20 und 31 hingegen drei. Die

Dioden der Reihe 21 scheinen nur zwei dominierende Störstellenniveaus im Messbereich zu haben, ein dritter Urbach-Ausläufer deutet sich jedoch bereits an, siehe Abbildung 5.5-unten. Der zweite und dritte Urbach-Ausläufer der Dioden aus Reihe 31 haben ein ähnliches Energieniveau und bedürfen einer weiteren Untersuchung. Auffällig ist, dass das Energieniveau der Dioden aus Reihe 20, mit einer Aktivierungsenergie von etwa $E_{ur3} \approx 0, 18 \, eV$, bei keiner der anderen Dioden gemessen wurde. In der unten stehenden Tabelle werden die ermittelten Aktivierungsenergien aller Urbach-Ausläufer der UV-Photodioden zusammengestellt.

Probe	20c13	20c14	20c15	20d3	21f4	21f5	21g8	31b6	31c3
$E_{ur1} \ [eV]$	0,08	$0,\!07$	0,09	0,06	$0,\!07$	$0,\!08$	$0,\!06$	$0,\!08$	$0,\!06$
$E_{ur2} \ [eV]$	0,23	0,24	0,27	$0,\!25$	$0,\!26$	$0,\!23$	$0,\!25$	$0,\!37$	$0,\!28$
$E_{ur3} \ [eV]$	$0,\!17$	$0,\!19$	$0,\!19$	$0,\!18$	-	-	-	0,4	$0,\!25$

Tab. 5.4: Aktivierungsenergien der Urbach-Ausläufer



Abb. 5.5: Auswertung der Urbach-Energien; oben: UV-Photodiode 20c14, unten: UV-Photodiode 21f4

5.4 Strom - Spannungskennlinien

Die Strom - Spannungskennlinien der UV-Photodioden werden bei einer Umgebungstemperatur von ca. $22^{\circ}C$ aufgenommen. Während des Versuchs sind die UV-Photodioden lichtdicht und gegen elektromagnetische Störung geschützt in einem Probenhalter befestigt. Das "source-meter" wird so eingestellt, dass an der Diode eine konstante Spannung anliegt und die resultierenden Ströme misst. Die Spannung wird in Schritten von 20 mV verringert, beginnend bei einer Spannung von 1,5 V, bis eine Spannung von -3 V erreicht ist. Zwischen den einzelnen Spannungsstufen wird nach einer Pausenzeit von 5 s der resultierende Strom gemessen.

Die Stromwerte werden bei der Auswertung sowohl in linearer als auch in logarithmischer Darstellung über der Spannung aufgetragen. Anhand der Messkurven in logarithmischer Darstellung werden die Parameter Sättigungsstrom I_s und Diodenfaktor η_d durch eine Kurvenanpassung mit der Shockley-Gleichung (4.14) bestimmt. In der Abbildung 5.6 sind die Messdaten für eine UV-Photodiode sowie eine berechnete Kennlinie zur Bestimmung des Sättigungsstroms dargestellt.



Abb. 5.6: Logarithmische Darstellung der Strom-Spannungskennlinien von Diode 20c14, mit Kurvenanpassung nach der Shockley-Gleichung.

Um den Einfluss des Serienwiderstands vernachlässigen zu können, wird eine Kurvenanpassung der Messwerte nur bei kleinen Spannungen in Vorwärtsrichtung von 0 bis 0,24 V durchgeführt. Desweiteren wird die Barrierehöhe des Schottky-Kontaktes Φ_b mit Hilfe der effektiven-Richardson-Konstante A* berechnet. Der Wert der effektiven Richardson-Konstante für Titandioxid wird aus [16, S. 50] entnommen und beträgt $A* = 670 A cm^{-2} K^{-2}$.

In	der Tabe	lle 5.5 we	erden	die ber	echneten	Werte	für	den	Sättig	ungsstrom	und	Diode	nfaktor
sov	vie die B	arrierehö	öhe de	r Diode	en zusan	nmenge	stell	lt.					

Probe	20c13	20c14	20c15	20d3	21f4	21f5	21g8	31b6	31c3
$I_s [A]$	1,8e-9	2,6e-8	1,5e-8	1,7e-8	2,4e-8	2,4e-8	2,5e-8	5, 1e-9	7,4e-9
η_d	3,3	3,4	3,4	3,2	2,2	2,2	$1,\!9$	3,1	2,5
$\Phi_b \ [eV]$	1,0	0,96	$0,\!98$	$0,\!97$	0,96	0,96	$0,\!96$	$0,\!99$	$1,\!0$

Tab. 5.5: Sättigungsstrom, Diodenfaktor und Barrierehöhe des Schottky-Kontaktes

Die berechneten Werte für die Barrierehöhe der Dioden unterscheiden sich kaum und liegen in etwa bei 0,98 eV. Die Barrierehöhe des Schottky-Kontaktes ist, wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, im Wesentlichen von der Materialpaarung abhängig, wodurch keine deutlichen Unterschiede zu erwarten waren. Auffällig ist, dass die durchschnittlichen Diodenfaktoren von Reihe 20 mit 3,3 und Reihe 21 mit 2,1 sich deutlich unterscheiden. Die Diodenfaktoren der Reihe 31 liegen mit durchschnittlich 2,8 zwischen denen der anderen beiden Reihen. Damit liegen die Diodenfaktoren im Bereich des Literaturwertes von 2,5 [17, S. 11058] für einen Schottky-Kontakt aus nanoporösem Titandioxid mit Platin. In der Arbeit [7, S. 80] wird ein Zusammenhang zwischen Diodenfaktor und Struktur hergestellt, wobei der Schottky-Kontakt aus Titandioxid und Cadmiumtellurid hergestellt wurde. Die dort verwendeten Dioden mit einem planaren Cadmiumtellurid-Kontakt haben einen Diodenfaktor von 2,3, gegenüber 3,5 von Dioden mit einem porösen Kontakt. Ausgehend von dem Zusammenhang zwischen Struktur und Diodenfaktor liegt die Vermutung nahe, dass die Porösität der Titandioxidschicht von Reihe 21 deutlich geringer ist als die von Reihe 20.

In der linearen Messwertdarstellung werden die Parameter Serienwiderstand R_s und Parallelwiderstand R_p durch Kurvenanpassung ermittelt, wie in Abbildung 5.7 gezeigt.



Abb. 5.7: Lineare Darstellung der Strom – Spanungskennlinien, zur Auswertung der Dioden bezüglich des Serien- und Parallelwiderstands

Die Ergebnisse der Kurvenanpassung werden in der Tabelle 5.6 zusammengefasst. Deutlich zu erkennen ist, dass sich sowohl Serien- als auch Parallelwiderstand der einzelnen Dioden-Reihen deutlich unterscheiden. Der Serienwiderstand der Reihe 20 ist mit ca. 2,9 $k\Omega$ mehr als doppelt so groß, wie der von Reihe 21 mit durchschnittlich 1,2 $k\Omega$. Der deutlich höhere Serienwiderstand von Reihe 20 kann mit einer schlechten Anbindung des Ohmschen-Rückkontaktes zur Titandioxidschicht oder der Leitsilberkontaktierung erklärt werden.

Der Parallelwiderstand von Reihe 21 ist mit mehr als 50 $M\Omega$ deutlich größer als der von Reihe 20 und 31 mit kleiner als 25 $M\Omega$, bzw. 10 $M\Omega$. Ursachen für die Unterschiede im Parallel Widerstand kann durch die unterschiedliche Dotierung und/oder mit Leckströmen durch das Halbleitermaterial erklärt werden.

Probe	20c13	20c14	20c15	20d3	21f4	21f5	21g8	31b6	31c3
$R_s \ [k\Omega]$	2,9	2,9	2,8	$2,\!9$	1,2	1,2	$1,\!3$	1,5	1,5
$R_P \left[M \Omega \right]$	21,3	$21,\!3$	4,4	21,1	61,3	$52,\!9$	$212,\!6$	2,5	5,3

Tab. 5.6: Serien- und Parallelwiderstand der UV-Photodioden.

5.5 Kapazitäts-Spannungsmessung – Mott-Schottky-Analyse

Die Dioden werden zur Kapazitäts-Spannungsmessung bei Raumtemperatur in dem gleichen Probenhalter befestigt wie zur Bestimmung der Strom - Spannungskennlinien. Als Spannungsquelle wird das "source-meter" so eingestellt, dass an der Diode eine konstante Spannung anliegt. Die Kapazität wird mit der LCR-Messbrücke bei einer Messfrequenz von 1MHz gemessen; die Amplitude der Messfrequenz beträgt 20mV. Die Spannung wird in Schritten von 20mV verringert, ausgehend von ca. 1,5V, bis eine Spannung von ca. -3V erreicht ist. Zwischen den einzelnen Spannungsstufen wird jeweils nach einer Pausenzeit von 5s die Kapazität gemessen.

Die Mott-Schottky-Gleichung (5.1) wird zur Auswertung umgestellt und der Term kT/e ist vernachlässigbar:

$$\frac{A_{RLZ}^2}{C_{RLZ}^2} \frac{\epsilon_a \epsilon_r e}{2} = \frac{1}{N_D} \left(V_{ext} - V_{bi} \right) \,. \tag{5.1}$$

Durch Auftragen der linken Seite der Gleichung über der externen Spannung V_{ext} erhält man das Mott-Schottky-Diagramm. Mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden, die an die Messdaten angelegt wird, kann aus dem Kehrwert der Geradensteigung die Dotierungsdichte N_d und aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Abzisse die eingebaute Spannung V_{bi} bestimmt werden.

Die Abbildung 5.8 zeigt ein Mott-Schottky-Diagramm für die Diode 21f4, mit einer Querschnittsfläche der Raumladungszone von $A_{RLZ} = 16 mm^2$. Die relative Permittivität von Titandioxid bei 1 *MHz* orientiert sich dabei an der relativen Permittivität für optische Frequenzen, da für 1 *MHz* keine genauen Daten vorliegen. Die relative Permittivität wird zur Auswertung $\epsilon_r = 8$ festgelegt.



Abb. 5.8: Mott-Schottky-Diagramm der Diode 21f4 bei 1MHz

Durch die Auswertung der Mott-Schottky-Diagramme konnten die Dotierungsdichten N_D und die eingebauten Spannungen V_{bi} für alle Dioden bestimmt und in Tabelle 5.7 zusammengefasst werden.

Reihe	20	21	31
$N_D \ [1/cm^3]$	$7,9\cdot 10^6$	$4, 3 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{6}$
$V_{bi} \ [V]$	-31,2	-20,6	-26,3

Tab. 5.7: Dotierungsdichte und eingebaute Spannung der UV-Photodioden

Die mittlere Dotierungsdichte der Reihe 20 ist fast 20fach so hoch wie die von Reihe 21, bzw. 10 mal so hoch wie von Reihe 31. Die Größenordnung der Dotierung kann mit einer Unterstöchiometrie von Titandioxid erklärt werden, die proportional zu der Anzahl an Sauerstofffehlstellen ist.

Die Eingebauten Spannungen nehmen für alle Dioden unrealistische Werte an. Die zu erwarteten Spannungen liegen in einem Bereich nahe Null Volt. Diese Abweichung wird mit der hohen Kapazität der Dioden erklärt, die nicht durch die externe Spannung beeinflussbar ist.

Die Breite der Raumladungszone wird von der Dotierungsdichte sowie der eingebauten Spannung beeinflusst. Je höher die Dotierungsdichte und je kleiner die eingebaute Spannung ist, desto schmaler ist die Raumladungszone. Eine Berechnung der Raumladungszone kann erst erfolgen, wenn die nicht durch Spannung beeinflussbare Kapazität der UV-Photodiode berücksichtigt wurde.

Die Geradensteigung ist für alle Dioden positiv, woraus folgt, dass die Titandioxidschichten n-dotiert sind. Diese Beobachtung stimmt mit den Angaben in der Literatur [36, S. 121],[29, S. 13] überein, in denen die n-Dotierung mit freien Elektronen an den Sauerstofffehlstellen erklärt wird, siehe Abschnitt2.3.

Wie in Abbildung 5.8 zu sehen ist, beschreiben die Messwerte keine Gerade, so dass von einer inhomogenen Dotierung innerhalb der Titandioxidschicht auszugehen ist. Das Dotierungsprofil durch die gesamte Titandioxidschicht hindurch kann jedoch nicht bestimmt werden, da das verwendete "source-meter" eine Strombegrenzung von ca. 0,1 mA hat. Die Anschaffung eines weiteren "source-meters" mit einem höherem zulässigen Strom zur Erfassung des Dotierungsprofils könnte Auskunft über die Gleichmäßigkeit der Dotierung der aus mehreren Einzelschichten zusammengesetzten Titandioxidschicht geben. Unter Umständen kann eine ungleichmäßige Dotierung erwünscht sein: Eine hohe Dotierung am Rückkontakt zur Realisierung eines guten Ohmschen-Kontaktes und eine niedrige Dotierung am Schottky-Kontakt, um eine breite Raumladungszone zu gewährleisten.

5.6 TSC

Für die TSC-Untersuchungen werden die UV-Photodioden auf dem temperierbaren Probenhalter im Rezipienten, wie in Abschnitt 4.5.3 beschrieben, befestigt.

Die TSC-Untersuchung der Titandioxid-Funktionsschichten soll an UV-Photodioden erfolgen, da die Leitfähigkeit des Materials, hier Titandioxid, in der Raumladungszone reduziert wird. In der Praxis hat sich jedoch herausgestellt, dass die Leitfähigkeit der Raumladungszone dennoch zu hoch ist, um sinnvolle TSC-Messungen durchzuführen. Zur Abschätzung des minimal messbaren Stroms werden die Werte für den Parallelwiderstand aus Abschnitt 5.4 herangezogen. Die Parallelwiderstände der UV-Photodioden liegen zwischen 2,5 und 60 $M\Omega$, wobei die UV-Photodiode 21g8 mit einem Parallelwiderstand von ca. 212 $M\Omega$ eine Ausnahme darstellt. Über das Ohmsche-Gesetz können die minimal zu messenden Ströme bei Raumtemperatur und einer Spannungsbürde des Elektrometers von ca. 5 mV abgeschätzt werden. Die Werte liegen zwischen 83 pA und 2 nA, mit Ausnahme von UV-Photodiode 21g8, deren Dunkelstrom mit ca. 23,5 pA deutlich geringer ist. Aus diesem Grund wird der TSC-Versuch ausschließlich an der UV-Photodiode 21g8 durchgeführt.

Im Anschluss an die elektrische Kontaktierung wird der Rezipient bis auf einen Umgebungsdruck von ca. 2^{-6} mbar evakuiert. Der Probenhalter wird mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von ca. 90 K abgekühlt und anschließend bei dieser Temperatur konstant gehalten. Die UV-Photodiode wird bei einer Temperatur von ca. 140 K mit der Quecksilberhochdrucklampe für ca. 30 min angeregt. Die Temperaturdifferenz von 50 K zwischen Probe und Probenhalter deutet auf eine schlechte thermische Anbindung hin. Im Anschluss an die Anregungsphase wird der Probenhalter mit einer Heizrate von 2 K/min aufgeheizt, dabei wird alle 2 Sekunden der TSC-Strom gemessen.

In Abbildung 5.9 wird der gemessene TSC-Strom I_{TSC} über der Probentemperatur in Kelvin aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Signal oberhalb von 273 K stark

verrauscht ist, was auf eine Zunahme des Dunkelstroms zurückzuführen ist. Die Auswertung der Messkurven kann jedoch nicht ohne weiteres erfolgen, da die Auftragung der inversen Heizrate über der Temperatur, siehe Abbildung 5.10, zeigt, dass diese nicht konstant ist. Vergleicht man beide Abbildungen miteinander, decken sich die sprunghaften Veränderungen beider Diagramme bei ca. 230 K; auch der Ansatz eines Strommaximums bei ca. 140 K kann mit der inversen Heizrate erklärt werden. Das Maximum bei ca. 218 K scheint in erster Näherung die Folge einer Störstelle zu sein und kann mit Einschränkungen an die Genauigkeit ausgewertet werden.

Da aufgrund des zu geringen Parallelwiderstands und der daraus resultierenden Messfehler keine Werte anderer Proben vorliegen, können keine vergleichenden Schlüsse zwischen Prozessparameter und Störstellenparameter gemacht werden.

Wie in Abbildung 5.10 zu erkennen ist, ist die inverse Heizrate nicht konstant, was auf eine schlechte thermische Anbindung der Probe an den Probenhalter und eine schwierige Regelung der Stickstoffkühlung zurückzuführen ist. Da die thermische Anbindung bei eingehäusten UV-Photodioden trotz des angefertigten Probenhalter noch schwieriger ist, können diese nicht mit Hilfe des TSC-Verfahrens untersucht werden.



Abb. 5.9: TSC-Strom der UV-Photodiode 31g8 nach einer 30 minütigen Anregung mit einer Quecksilberhochdrucklampe bei 140 K.



Abb. 5.10: Inverse Heizrate der Probentemperatur von UV-Photodiode 31g8 aufgetragen über der Temperatur.

5.7 TSL

Die TSL-Versuche können nicht direkt an UV-Photodioden durchgeführt werden, da unklar ist, von welcher Schicht die Photonenemission stammt. Daher wird eine Titandioxid-Funktionsschicht auf Substratglas untersucht, die bei der Firma sglux durch dreimaliges Dipen des Substratglases in eine 0,4 molare Lösung hergestellt wurde. Nach jedem einzelnen Dipvorgang wurde die Titandioxid-Funktionsschicht bei ca. $450^{\circ}C$ getempert.

Aufgrund der einfachen Probengeometrie und der nicht erforderlichen elektrischen Kontaktierung ist die Probenpräparation deutlich leichter durchzuführen. Die Probe wird mit Hilfe von zwei stabilen Kupferblechen fest auf den Probenhalter gedrückt, wodurch ein gute thermische Anbindung gewährleistet ist. Die nicht abgedeckte Fläche der Probe, von der aus eine Photonenemission registriert werden kann, beträgt ca. 13 mm x 13 mm.

Im Anschluss an die Probenpräparation wird der Rezipient auf einen Druck von 2^{-6} mbar evakuiert und der Probenhalter mit flüssigem Stickstoff auf ca. 80 K abgekühlt. Die Probe wird ca. 30 Minuten mit einer Quecksilberhochdrucklampe belichtet, die Probentemperatur beträgt während dieser Zeit ca. 120 K. Gegenüber der TSC-Messung konnte die thermische Anbindung verbessert werden, so dass die Temperaturdifferenz nur noch 40 K beträgt. Nach der Anregung wird der Photomultiplier oberhalb der Probe auf dem Quarzglas positioniert und mit dem Messgerät und der Hochspannungsquelle verbunden. Während der Probenhalter mit einer Heizrate von 2 K/min aufgeheizt wird, wird alle zwei Sekunden der Photomultiplierstrom gemessen. In der Abbildung 5.11 wird die Temperatur von Probe und Probenhalter über der Zeit aufgetragen. Die Heizrate des Probenhalters mit ca. 1,98 K/min entspricht in etwa der eingestellten Heizrate von 2 K/min. Die Heizrate der Probe ist mit 1,7 K/min etwas geringer und bei tiefen Temperaturen deutlich abgeflacht. Bei ca. -80°C haben beide Kurven eine kleine Abweichung von der linearen Heizrate; dies konnte mehrfach reproduziert werden und ist mit einem kurzfristigem Druckanstieg auf ca. 5^{-6} mbar verbunden.



Abb. 5.11: Heizrate von Probe und Probenhalter während des TSL-Versuches.

Die Probe musste zweimal untersucht werden, da das zu messende TSL-Signal vom Dunkelstrom des Photomultipliers verdeckt wird. Die Messung des Photomultiplierstroms über den Spannungsabfall an einem Widerstand ist hierfür nicht genau genug. Die Abbildung 5.12 zeigt das TSL-Signal, wie es über den Spannungsabfall an einem 81 $k\Omega$ Widerstand des Photomultiplier gemessen wurde. Das gemessene Dunkelstromrauschen liegt bei dieser Messanordnung in etwa bei 8,5 nA.



Abb. 5.12: TSL-Signal, Photomultiplierstrom gemessen über den Spannungsabfall an einem Widerstand.

Wird der Photomultiplierstrom direkt mit dem Elektrometer gemessen, ist es möglich den Dunkelstrom des Photomultipliers von ca. 4 nA zu messen. In der Abbildung 5.13 wird das TSL-Signal, gemessen mit dem Elektrometer, dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, wird der Dunkelstrom des Photomultipliers in etwa bei Raumtemperatur der Probe erreicht.



Abb. 5.13: TSL-Signal, Photomultiplierstrom gemessen mit dem Elektrometer "Keithley 617".

Trotz wiederholter Messung konnte das Maximum aus der TSC-Messung bei ca. 218 K hier nicht gefunden werden, so dass zu vermuten ist, dass aus diesem Störstellenniveau keine Photonenemission erfolgt. Zu tiefen Temperaturen hin ist ein Anstieg zu erkennen, der auf eine thermisch aktivierte Störstellenemission von Photonen schließen läßt. Da die Maximumtemperatur nicht bekannt ist, kann keine vollständige Charakterisierung des Störstellenniveaus erfolgen. Mit Hilfe des Bucci-Diagramms, Abbildung 5.14, und der "initial-rise-Methode" kann jedoch die Aktivierungsenergie dieses Störstelleniveaus bestimmt werden.



Abb. 5.14: Bucci-Darstellung der TSL-Messung mit graphischer Ermittlung der Aktivierungsenergie des Störstellenniveaus.

Die Aktivierungsenergie der Störstelle beträgt $E_A \approx 0,06 \, eV$, dieser Wert stimmt in etwa mit den Ergebnissen für die erste Urbach-Energie, siehe Abschnitt 5.3, überein. Bei der Auswertung der spektralen Empfindlichkeit konnte die erste Urbach-Energie mit durchschnittlich $E_{ur} \approx 0,07 \, eV$ bestimmt werden.

5.8 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektren der UV-Photodioden werden bei einer Umgebungstemperatur von ca. $22^{\circ}C$ aufgenommen. Die Untersuchung der UV-Photodioden erfolgt an den beiden LCR-Messbrücken zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Während der beiden Messungen sind die UV-Photodioden lichtdicht und gegen elektromagnetische Störung geschützt in einem Probenhalter befestigt.

Die Einstellungen und Vorgehensweise ist bei beiden Messgeräten identisch, so dass die Versuchsdurchführung hier nur einmal beschrieben wird. Vor Versuchsbeginn wird für den Probenhalter inklusive aller Zuleitungen die "open" und "short" Korrektur des Messgerätes durchgeführt. Die Amplitude der Wechselspannung wird fest auf 20 mV eingestellt, um nichtlineare Effekte bei der Messung vernachlässigen zu können. Alle Messungen werden ohne Vorspannung bei kleinen Frequenzen beginnend durchgeführt und enden bei der höchsten Frequenz. In dem Messbereich von 20 Hz bis 10 MHz werden insgesamt 93 Messpunkte, ca. 15 pro Dekade, gemessen. Die Messwerte werden als Kapazität und Tangens der

Phasenverschiebung abgespeichert. Die Berechnung des Imaginärteils der Kapazität sowie der Impedanz und Admittanz erfolgt im Nachhinein, wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben.

Werden die Messwerte im Nyquist-Diagramm aufgetragen, so ist ein deutlicher Unterschied zwischen den einzelnen Dioden Reihen erkennbar. Die Reihen 21 und 31 bilden einen deutlichen Halbkreis, der in der erster Betrachtung ein Debye-Prozess beschreiben könnte. Auffällig ist, dass die Dioden der Reihe 20 keinen Halbkreis bilden und deren Kapazitätswerte sowohl für Real- als auch für Imaginärteil deutlich kleiner ausfallen. Stellvertretend werden die Kapazitätswerte für zwei UV-Photodioden in Abbildung 5.15 dargestellt.



Abb. 5.15: Nyquist-Diagramm für die UV-Photodioden 21f4 und 20c15

In dem vergrößerten Nyquist-Diagramm der UV-Photodiode 20c13 ist bei hohen und mittleren Frequenzen ein linearer Verlauf der Messdaten zu erkennen, siehe Abbildung 5.16. Dieser lineare Verlauf tritt auch bei den anderen Dioden der Reihe 20 auf und kann nur mit einem konstanten-Phasenelement oder einer Warburg-Impedanz erklärt werden.



Abb. 5.16: Nyquist-Diagramm UV-Photodiode 20c13

Werden die Daten in Admittanzwerte umgerechnet und im Bode-Diagramm dargestellt, so zeichnet sich bei den UV-Photodioden der Reihe 31 ein deutlich verbreitertes Maximum des Imaginärteils ab. Diese Verbreiterung lässt auf mindestens einen weiteren Relaxationsprozess schließen. Die Messwerte für UV-Photodiode 31b6 werden in Abbildung 5.17 dargestellt. In dieser Abbildung werden zusätzlich die berechneten Werte für diese Diode, des im folgenden erläuterten Modells, dargestellt.



Abb. 5.17: Admittanz der UV-Photodiode 31b6 im Bode-Diagramm, ohne Phasengang.

Für die Modellierung der Impedanzspektren wird ein Ersatzschaltbild für die UV-Photodioden aufgestellt. Für das Ersatzschaltbild werden folgende Überlegungen gemacht und berücksichtigt:

- Die UV-Photodiode verfügt über eine Raumladungszone durch den Schottky-Kontakt mit hoher Kapazität und geringer Leitfähigkeit.
- Aufgrund von Kontaktschwierigkeiten ist mit einem seriellen Widerstand zu rechnen. Dieser serielle Widerstand könnte jedoch auch die Güte des Ohmschen-Rückkontaktes beschreiben.
- Das verwendete Halbleitermaterial hat eine nanoporöse Struktur, so dass das "Brick-Layer-Modell" verwendet wird. Die poröse Struktur der Titandioxid-Funktionsschicht wird mit zwei RC-Gliedern beschrieben, indem ein RC-Glied die elektrischen Eigenschaften der Körner und das andere die der Korngrenzen beschreibt. Die Verwendung von zwei RC-Gliedern zur Beschreibung der Impedanzspektren wird unter anderem durch das zweite Maximum, welches bei der Reihe 31 zu beobachten ist, gestützt.
- Die Beobachtung einer Geraden im Nyquist-Diagramm für die Dioden der Reihe 20 führt zu der Integration einer Warburg-Impedanz mit einem parallelen Widerstand. Die Ursache für die Warburg-Impedanz ist noch nicht eindeutig geklärt und wird später noch diskutiert.

Unter Berücksichtigung der genannten Punkte wird ein Ersatzschaltbild erstellt und in der Abbildung 5.18 dargestellt. Mit Hilfe von diesem Ersatzschaltbild werden die UV-Photodioden der Reihe 20, 21 und 31 modelliert.



Abb. 5.18: Ersatzschaltbild für UV-Photodioden mit Titandioxid-Funktionsschicht

Die Berechnung der einzelnen Parameter: Widerstände, Kapazitäten und Warburg-Parameter für dieses Ersatzschaltbildes erfolgt mit der Software "EIS Spectrum Analyser"¹. In Tabelle 5.8 sind die Werte für die Parameter der einzelnen UV-Photodioden zusammengefasst, mit denen die Impedanzspektren der UV-Photodioden berechnet werden können.

¹Freie Version erhältlich unter: http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/

					<u>^</u>
Probe	21f4	21f5	21g8	31b6	31c3
C1[nF]	325	335	325	245	247
C2[nF]	106	136	98,3	117	127
C3[nF]	21,7	36	18,7	31,1	33
R1 $[M\Omega]$	1,38	1,23	1,5	$1,\!62$	$2,\!24$
R2 $[\Omega]$	16,5	$15,\!8$	$19,\!15$	11,8	12
R3 $\left[\Omega\right]$	7,9	$7,\!8$	7,3	4,9	$6,\!4$
R4 $\left[\Omega\right]$	25,8	$17,\!8$	16,2	26,3	19,1
$W[\Omega\sqrt{1/s}]$	1322	1221	1554	568	553
R5 $[\Omega]$	$4 \cdot 10^{8}$	$8,6\cdot 10^6$	$9,9\cdot 10^8$	$1,4\cdot 10^9$	$1,0\cdot 10^7$
Diode	20c13	20c15	20d3		
C1[nF]	77,6	66,7	228		
C2[nF]	386	$55,\!6$	275		
C3[nF]	73,6	76,4	163		
R1 $[M\Omega]$	0,13e6	$0,\!135$	$1,\!4$		
R2 $[\Omega]$	772	2799	555		
R3 $[\Omega]$	176	355,2	60,5		
R4 $[\Omega]$	14,3	13	23		
$W[\Omega\sqrt{1/s}]$	94248	100970	80853		
R5 $[\Omega]$	$4, 6 \cdot 10^{9}$	$9,9\cdot 10^7$	$2,8\cdot 10^3$		
	1				

5 Experimenteller Teil

Tab. 5.8: Parameter des Ersatzschaltbildes für alle getesten UV-Photodioden

In der Tabelle kann man erkennen, dass die Parameter der Reihen 21 und 31 in der selben Größenordnung liegen. Die Parameter der Dioden aus Reihe 20 weichen teilweise erheblich voneinander ab. Auffällig ist, dass der Wert für die Warburg-Impedanz bei Reihe 20 deutlich von den Werten der anderen beiden Reihe abweichen. Die Ursache der Warburg-Impedanz im Ersatzschaltbild ist nicht eindeutig, so dass nur Vermutungen über die Unterschiede zwischen den einzelnen Reihen gemacht werden können.

Als mögliche Ursache für die Warburg-Impedanz kommt der Flächenwiderstand der Platinschicht des Schottky-Kontaktes in Betracht, siehe Abschnitt 4.3.5. Die elektrische Kontaktierung der UV-Photodiode erfolgt einseitig an der Platinschicht, so dass mit zunehmenden Abstand von der Kontaktierung der elektrische Widerstand dieser Schicht zunimmt.

Eine weitere mögliche Ursache für das Auftreten einer Warburg-Impedanz ist die Ladungsträgerdiffusion aufgrund unterschiedlicher Ladungsträgerkonzentration, siehe Abschnitt 2.5.6 und 4.3.5. Unterschiedliche Ladungsträgerkonzentrationen können z.B. zwischen dem Korninneren und der Korngrenze auftreten.

Aus der Kapazität der Raumladungszone kann mit Annahme der relativen Permittivität $\epsilon_r = 8$ deren Dicke d_{RLZ} berechnet werden. Die Ergebnisse der Berechnung werden in Tabelle 5.9 dargestellt. Mit Ausnahme von Diode 20d3, werden die Mittelwerte der Reihen eingetragen. Die Breite der Raumladungszone von Reihe 20 ist ca. drei mal größer als die von Reihe 21, 31 und Diode 20d3.

Reihe	20	21	31	Diode 20d3
$d_{RLZ}[nm]$	15,8	3,4	4,6	6,2

Tab. 5.9: Dicke der Raumladungszone

Durch die oben getroffene Annahme der relativen Permittivität, kann die elektrische Leitfähigkeit der einzelnen RC-Glieder mit Hilfe der Ohmschen-Relaxationszeit berechnet werden, siehe Abschnitt 2.5.7. Treffen die gemachten Annahmen für das Ersatzschaltbild zu, ist es möglich die elektrische Leitfähigkeit von Raumladungszone, Korn und Korngrenze separat zu berechnen. In der Tabelle 5.10 sind die Ohmschen-Relaxationszeiten sowie die elektrischen Leitfähigkeiten von Raumladungszone σ_1 , Korngrenze σ_2 und Korn σ_3 zusammengefasst.

Reihe	20	21	31	Diode 20d3
$ au_1[s]$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$4, 5 \cdot 10^{-1}$	$4,8\cdot 10^{-1}$	$3, 2 \cdot 10^{-1}$
$ au_2[\mathrm{s}]$	$4, 6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1, 5 \cdot 10^{-6}$	$1, 5 \cdot 10^{-4}$
$ au_3[{ m s}]$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8\cdot 10^{-7}$	$9,9\cdot10^{-6}$
$\sigma_1 [\mathrm{S/m}]$	$7,5\cdot 10^{-9}$	$1, 6 \cdot 10^{-10}$	$1, 6 \cdot 10^{-10}$	$2, 2 \cdot 10^{-10}$
$\sigma_2 [\mathrm{S/m}]$	$3, 4 \cdot 10^{-7}$	$3, 7 \cdot 10^{-5}$	$4,9\cdot 10^{-5}$	$4, 7 \cdot 10^{-7}$
$\sigma_3 \mathrm{[S/m]}$	$3, 5 \cdot 10^{-6}$	$3,9\cdot10^{-4}$	$4, 1 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$

Tab. 5.10: Ohmsche-Relaxationszeiten sowie elektrische Leitfähigkeiten von Raumladungszone 1, Korngrenze 2 und Korn 3

Auffällig ist, dass die elektrische Leitfähigkeit des Korns bei allen Reihen ca. um Faktor 10 höher ist, als die der Korngrenzen. Die Leitfähigkeit der Raumladungszone ist bei den Reihen 21 und 31 fünf, bzw. sechs Größenordnungen geringer, als die der Körner, bzw. Korngrenzen. Bei Reihe 20 beträgt dieser Unterschied zwei, bzw. drei Größenordnungen. Auffällig ist auch, dass die Leitfähigkeit der Raumladungszone der Dioden aus Reihe 20 fast 50 mal höher ist, als die der andern beiden Reihen. Eine Ausnahme ist die Diode 20d3, bei der die Leitfähigkeit der Raumladungszone in etwa der von Reihe 21 und 31 entspricht. Die Leitfähigkeit von Korn und Korngrenzen dieser Diode ist dabei vergleichbar mit denen der eigenen Reihe.

Die Impedanz kann, wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben, in Kapazität und Admittanz umgerechnet werden, so dass auch die Darstellung dieser Größen möglich ist. In Abbildung 5.17 ist dargestellt, wie gut das Ersatzschaltbild die frequenzabhängige Admittanz der UV-Photodiode 31b6 beschriebt. In den Abbildungen 5.19 und 5.20 wird die frequenzabhängige Kapazität der UV-Photodioden 21f4 und 20c13 dargestellt. Bei beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass die mit dem Ersatzschaltbild berechneten Daten mit den Messwerten übereinstimmen.



Abb. 5.19: Berechnete und gemessene Kapazität der UV-Photodiode 21f4 im Bode-Diagramm, ohne Phasengang



Abb. 5.20: Berechnete und gemessene Kapazität der UV-Photodiode 20c13 im Bode-Diagramm ohne Phasengang

Die Impedanzen der Diodenreihen unterscheiden sich deutlich, besonders auffällig ist dieser Unterschied bei geringen Frequenzen. Betrachtet man die Impedanz bei einer Frequenz von 100 Hz, so beträgt die Impedanz der Dioden von Reihe 20 ca. 8-10 k Ω . Die Impedanzen der Dioden von Reihe 21 und 31 liegen in etwa bei 100 Ω . Die Diode 20d3 ist eine Ausnahme und hat eine Impedanz von ca. 3 $k\Omega$. Die Werte werden übersichtlich in Tabelle 5.11 dargestellt.

Probe	21f4	21f5	21g8	31b6	31c3
$Z [k\Omega]$	0,12	0,12	0,098	0,091	0,074
		'			'
Probe		20c13	20c15	20d3	
7 [k0]		7.0	10.6	28	

Tab. 5.11: Impedanzwerte der einzelnen UV-Photodioden bei 100 ${\cal H}z$

6 Zusammenfassung

Die Versuchsergebnisse werden unter den Gesichtspunkten ausgewertet, welche Eigenschaften der Titandioxid-Funktionsschichten die Messgeschwindigkeit und die "visible-blindness" der UV-Photodioden beeinflussen. Des Weiteren werden Vorschläge zur Optimierung der UV-Photodioden und Qualitätssicherung der Produktion gemacht.

Die UV-Photodioden wurden mit Zahlreichen Messverfahren untersucht. Die durchgeführten Experimente decken einen großen Teil der Halbleiter-Charakterisierungsmethoden ab. Die breit angelegte experimentelle Untersuchung der UV-Photodioden geht zu Lasten der statistischen Sicherheit. Die Ergebnisse dieser Arbeit können als ein Ansatz für die weitere Forschung gesehen werden, eine allgemeingültige Aussage ist aufgrund der geringen Probenanzahl jedoch nicht möglich.

Die Versuche haben gezeigt, dass die "visible-blindness" durch die Anzahl der vorhandenen Störstellen und Störstellenniveaus beeinflusst wird. Die Anzahl der Störstellenniveaus und deren energetischer Bandabstand konnte durch den spektral aufgelösten Photostrom (spektrale Empfindlichkeit) gemessen werden. Die Dioden der Reihe 21 mit der höchsten "visible-blindness" von durchschnittlich 475 zeigen nur zwei Urbach-Ausläufer in dem betrachteten Wellenlängenbereich. Mit drei gemessenen Urbach-Ausläufern im Photostromspektrum haben die Dioden der Reihen 20 und 31 eine deutlich geringere "visible-blindness" mit 124, bzw. 191. Das erste Urbach-Niveau mit einer Aktivierungsenergie von etwa $E_{Ur1} \approx 0,07 \, eV$ wird bei allen Diodenreihen nachgewiesen. Mit Hilfe der Messung der thermisch stimulierten Lumineszenz einer Titandioxid-Funktionsschicht gelang es ein Störstellenniveau mit einer Aktivierungsenergie bei beiden Messungen in etwa gleich groß ist, ist davon auszugehen, dass es sich in beiden Fällen um das gleiche Störstellenniveau handelt.

Die quantitative Auswertung der Störstellenniveaus mit Hilfe der Messung thermisch stimulierter Ströme gelang nicht. Der Grund hierfür ist der geringe Widerstand der zu untersuchenden UV-Photodioden. Trotz der Raumladungszone liegt der Parallelwiderstand der UV-Photodioden im $M\Omega$ -Bereich. Für eine hochaufgelöste Strommessung wäre ein Probenwiderstand im $G\Omega$ - $T\Omega$ Bereich erforderlich.

Für die Analyse der tiefen Störstellen in Titandioxid-Funktionsschichten könnte zukünftig versucht werden, die Methode DLTS (engl. deep level trap spectroscopy) einzusetzen. Der für dieses Messverfahren erforderliche Schottky-Kontakt, bzw. pn-Übergang, ist bei den UV-Photodioden bereits vorhanden. Für die Analyse der flachen Störstellen ist die TSL-Messung geeignet, jedoch muss die Temperatur der Probe die Temperatur des flüssigen Stickstoffs erreichen, besser tiefer.

Zwischen der Dotierungsdichte aus der Mott-Schottky-Analyse und der "visible -blindness" der Dioden ist ein Zusammenhang erkennbar. Mit zunehmender Dotierungsdichte nimmt

die "visible-blindness" ab. Bei den Dioden der Reihe 21 ist die Dotierungsdichte mit 4, 3. $10^5 \, 1/cm^3$ deutlich geringer als die der Reihen 20 und 31, mit 7, 9·10⁶ 1/cm³, bzw. 1·10⁶ 1/cm³. Die n-Dotierung von Titandioxid wird durch die Sauerstofffehlstellen, insbesondere an den Oberflächen und Korngrenzen erklärt. Je mehr Sauerstofffehlstellen existieren, desto mehr Fremdatome können an diese gebunden werden. In [23, S. 15] wurde die spektrale Empfindlichkeit im sichtbaren Bereich des Lichtes durch die Dotierung von Titandioxid mit Stickstoffatomen erhöht. Überträgt man diesen Sachverhalt auf die UV-Photodiode, würde eine ungewollte Dotierung der Titandioxid-Funktionsschichten mit Stickstoff die "visibleblindness" verringern. Um die Anbindung von Stickstoff an den Sauerstofffehlstellen zu vermeiden, liegt es nah die Titandioxid-Funktionsschichten unter Ausschluss von Stickstoff, in einer Sauerstoff-Argon Atmosphäre zu tempern. Derzeit werden UV-Photodioden bei der Firma sglux hergestellt, deren Titandioxid-Funktionsschichten unter dieser speziellen Atmosphäre getempert werden. Die Mott-Schottky-Analyse und die dadurch gemessene Dotierungsdichte könnte ggf. zur Klassifizierung der "visible-blindness" eingesetzt werden. Hierfür sind jedoch weitere Messungen erforderlich, um die nötige statistische Sicherheit zu gewährleisten.

Die Eigenschaften, elektrische Leitfähigkeit und Kapazität von Raumladungszone, Korn und Korngrenze scheinen keinen messbaren Einfluss auf die "visible-blindness" zu nehmen. Diese Parameter wurden mit Hilfe der Impedanzspektroskopie bestimmt. Die so ermittelten Werte sind bei den Reihen 21 und 31 nahezu identisch, deren "visible-blindness" unterscheidet sich jedoch um mehr als das Doppelte.

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie und einem entsprechenden Ersatzschaltbild zur Modellierung der Messwerte ist es gelungen, die innere Struktur der UV-Photodiode größtenteils aufzuklären. Zusätzlich konnten die elektrischen Eigenschaften der Raumladungszone, der Körner und Korngrenzen bestimmt werden. Die Erkenntnisse aus der Impedanzspektroskopie können dafür genutzt werden, den Einfluss der Struktur auf die Messgeschwindigkeit der UV-Photodiode zu deuten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der UV-Photodioden, insbesondere die Fallzeit des Photostroms, wird maßgeblich durch die Raumladungszone beeinflusst. Die Breite der Raumladungszone wurde ebenfalls mit Hilfe der Impedanzspektroskopie bestimmt. Dioden mit einer schmalen Raumladungszone von ca. 5 nm mit einer Leitfähigkeit von ca. $2 \cdot 10^{-10} S/m$, haben eine Abfallzeit von ca. 50 ms. Die langsamen Dioden, mit einer Abfallzeit von ca. 120 ms, haben eine breitere Raumladungszone, ca. 16 nm und eine 40fach höhere Leitfähigkeit mit 7, $5 \cdot 10^{-9} S/m$. Die elektrische Leitfähigkeit der Körner und Korngrenzen scheint die Reaktionsgeschwindigkeit der Diode nur gering zu beeinflussen. Diese Leitfähigkeiten sind bei den Dioden der Reihen 21 und 31 um Faktor 200 höher als bei den Dioden von Reihe 20. Jedoch zählt die Diode 20d3 mit ca. 60 ms Abfallzeit zu den schnelleren Dioden. Die Eigenschaften der Raumladungszone dieser Diode ähneln jedoch denen der Reihe 21 und 31. Bei allen Dioden ist die elektrische Leitfähigkeit der Körner um den Faktor zehn größer als die der Korngrenzen.

Anhand der Impedanzwerte der Dioden konnte bei kleinen Frequenzen, z.B. 100 Hz, eine Korrelation zwischen dem Betrag der Impedanz und der Signalabfallzeit der Diode hergestellt werden. Die Impedanz der langsamen Dioden von Reihe 20 liegt in etwa bei 8-10 $k\Omega$, die der schnellen Dioden von Reihe 21 und 31 liegen in etwa bei 100 Ω . Die Diode 20d3 mit

einer Abfallzeit von 60mshat eine Impedanz von ca. 3 $k\Omega.$ Die Impedanzspektroskopie könnte daher zur Qualitätssicherung eingesetzt werden.

Bisher ungeklärt ist die Ursache der Warburg-Impedanz im Ersatzschaltbild der UV-Photodiode. Mögliche Erklärungen dafür sind der hohe Schichtwiderstand des dünnen Platin Kontaktes oder die Diffusion von Ladungsträgern.

Der Betrag des Warburg-Parameters der einzelnen Reihen unterscheidet sich deutlich. Im Gegensatz zu den Eigenschaften der Raumladungszone ist der Warburg-Parameter mit ca. 92000 $\Omega\sqrt{1/s}$ für alle Dioden der Reihe 20 deutlich höher als der von Reihe 21 und 31 mit ca. 1370 $\Omega\sqrt{1/s}$, bzw. 560 $\Omega\sqrt{1/s}$. Zur Aufklärung der Ursache der Warburg-Impedanz können verschiedene Versuche unternommen werden. Der naheliegendste Versuch ist die schrittweise Erhöhung der Schichtdicke der Platinschicht. Durch ein verändertes Diodendesign, z.B. mit beidseitiger Kontaktierung der Platinschicht oder rechteckiger Diodengrundfläche, kann der Flächenwiderstand minimiert werden.

Die deutlichen Abweichung der Ergebnisse für die "visible-blindness" und Abfallzeiten der Dioden zeigen, dass die Eigenschaften maßgeblich durch den Dipprozess und die dabei verwendete Diplösung beeinflusst werden können. Die Schichtdicke der Titandioxid-Funktionsschichten, die durch dreimaliges Dipen in 0,2 molarer Lösung hergestellt werden, beträgt ca. 36 nm. Dioden, die mit diesen Schichten hergestellt werden, haben eine gute "visible-blindness" und kurze Abfallzeiten. Je höher die molare Lösung und damit die Schichtdicke ist, desto schlechter werden die Eigenschaften der damit hergestellten Dioden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Dioden scheint dadurch weniger beeinflusst zu werden als die "visible-blindness". Die UV-Photodioden der Reihe 31 mit ca. 75 nm Schichtdicke zeigen eine mit Reihe 21 vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeit. Bei einer Schichtdicke von ca. 160 nm sind beide Eigenschaften deutlich schlechter. Aufgrund der Vermischung der Einflüsse von molarer Zusammensetzung und Schichtdicke kann keine klare Aussage getroffen werden, in welche Richtung der Sol-Gel-Prozess zu optimieren ist. Bei der nächsten Versuchsreihe sollte die Ziehgeschwindigkeit variiert werden. Durch die Variation dieses Prozessparameters kann die Schichtdicke verändert werden, ohne die molare Zusammensetzung und damit die Struktur der Titandioxid-Funktionsschicht zu verändern.

A Anhang

A.1 Relaxationszeitenverteilung

Reale Materialien, insbesondere Polymere, haben in der Regel kein ideales Debye-Verhalten. Grund hierfür ist die Verteilung der Relaxationszeiten. Um experimentelle Daten dennoch zufriedenstellend mathematisch zu beschreiben, wurden geeignete Modelle entwickelt.

Unter Annahme einer exponentiellen Verteilung der Relaxationszeiten erhält man das Cole-Cole-Modell. Mit diesem Modell können experimentelle Daten angenähert werden, bei denen der Halbkreis im Cole-Cole-Plot abgeflacht und symmetrisch ist. Für den Fall $\alpha = 1$ beschreibt das Modell einen idealen Debye-Prozess und wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\underline{\epsilon}(\omega) = \epsilon' + j\epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + j(\omega\tau)^{\alpha}}.$$

Durch Trennen des Real- und Imaginärteils der relativen Permittiviät, erhält man für diese:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha}}$$

und

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty (\omega \tau)^\alpha}{1 + (\omega \tau)^{2\alpha}}.$$



Abb. A.1: Darstellung der Modelle im Nyquist-Diagramm; links: Cole-Cole-Modell, rechts: Cole-Davidson-Modell

Ein weiteres Modell zur Beschreibung von Messdaten ist das Cole-Davidson-Modell. Dieses Modell ist ebenfalls eine Abwandlung des idealen Debye-Prozesses und beschreibt Impedanzverläufe, in denen die Messdaten bei geringen Frequenzen einen Halbkreis beschreiben und bei hohen Frequenzen sich asymptotisch einer Geraden annähern:

$$\underline{\epsilon}(\omega) = \epsilon' + j\epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{(1 + j\omega\tau)^{\beta}}.$$

Trennt man Real- und Imaginärteil der Permittiviät, so erhält man für diese:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{\left[1 + (\omega\tau)^2\right]^{\beta/2}} \cos\left[\arctan(\omega\tau)(-\beta)\right]$$

und

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\left[1 + (\omega\tau)^2\right]^{\beta/2}} \sin\left[\arctan(\omega\tau)(-\beta)\right] \,.$$

Die allgemeinste Form der Modellierung ist die Kombination von Cole-Cole- und Cole-Davidson und wurde durch Havrilik und Negami eingeführt:

$$\underline{\epsilon}(\omega) = \epsilon' + j\epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{(1 + j(\omega\tau)^{\alpha})^{\beta}}.$$

Der Real- und Imaginärteil der Permittiviät wird bei der Modellierung nach Havrilik und Negami durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{[1 + (\omega\tau)^{2\alpha}]^{\beta/2}} \cos\left[\arctan(\omega\tau)(-\beta)\right]$$

und

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\left[1 + (\omega\tau)^{2\alpha}\right]^{\beta/2}} \sin\left[\arctan(\omega\tau)(-\beta)\right] \,.$$

Abkürzungsverzeichnis

CV	capacity voltage
dll	dynamic link library
DLTS	deep level trap spectroscopy
IHP	Institut für Halbleiterphysik
IV	current voltage, Strom Spannung
LCR	inductivity, capacity, resistance
TIPAC	Titan(diisopropoxid)-bis-(2,4-pentandionat)
TSC	thermally stimulated currents
TSL	thermally stimulated luminescence
UV	Ultraviolett
WLF	Williams, Landel und Ferry

Literaturverzeichnis

- BOCKMEYER, Matthias: Structure and densification of thin films prepared from soluble precursor powders by sol-gel processing, Julius Maximilians Universität Würzburg, Dissertation, 2007
- [2] BRÄUNLICH, P.; BRÄUNLICH, P. (Hrsg.): Thermally Stimulated Relaxation in Solids. Springer, 1979
- [3] BUHR, Stefan de: Untersuchung zur Eignung von TiO2 zur photokatalytischen Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen, Universität Hannover, Dissertation, 2005
- [4] BUTTLER, M. A.: Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO3. In: Journal of Applied Physics 48 (1977), Januar, Nr. 5, S. 1914–1920
- [5] CARL, Robert: Versuch SSol-Gel und Dip-Coating". 2004
- [6] EICHNER, Tobias: Titandioxid (Anatas, Rutil)... 2009
- [7] ERNST, Katja: Die eta-Solarzelle: Ein neues Solarzellenkonzept mit extrem d
 ünnem Absorber auf der Basis einer strukturierten TiO2/Cd/Te-Grenzfl
 äche, FU-Berlin, Dissertation, 2001
- [8] GELLER, M.: Kapazitäts- und Strommessungen an Metall/Halbleiter-Kontakten. 2006
- [9] GUTFLEISCH, Martin: Oberflächenanalytische Untersuchungen an nasschemisch, photochemisch und photothermisch modifizierten Titandioxid-Oberfla?chen, RWTH Aachen, Dissertation, 2004
- [10] Hamamatsu Photonics (Veranst.): Hamamatsu Photomultiplier Tubes R928, R955.
 1997
- [11] HEBESTREIT, Niels: Elektroaktive Hybridmaterialien auf der Basis von Metalloxidpartikeln und leitfähigen Polymerschichten, TU Dresden, Dissertation, 2004
- [12] HECHT, Eugene: Optik. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2005
- [13] JEONG, Doo S.: Resistive switching in Pt/TiO2/Pt, RWTH Aachen, Dissertation, 2008
- [14] JONSCHER, A.K.: dielectric relaxation in solids. Chelsea Dielectric Press, 1983
- [15] Keithley Instruments (Veranst.): Model 617 Programmable Electrometer. Rev. G. 1984
- [16] KRON, Gregor: Ladungsträgertransport in farbstoffsensibilisierten Solarzellen auf Basis von nanoporösem TiO2, Universität Stuttgart, Dissertation, 2003
- [17] KÖNENKAMP, R.: Carrier transport in nanoporous TiO2 films. In: *Physical Review B* 61 (2000), April, Nr. 16, S. 11057–11065
- [18] LEVY, H. Tang K. Prasad R. Sanjines P.E. Schmid F.: Ellectrical and optical properties of Ti02 anatase thin films. In: *Journal of Applied Physics* 75 (1994), February, Nr. 4, S. 2042–2048

- [19] LUTZ, Gerhard: Semiconductor Radiation Detectors. Springer, 1999
- [20] MACDONALD, J. R.: Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems. John Wiley & Sons, Inc, 1987
- [21] MALLAK, Matthias: Beschichtung planarer Substrate durch Flüssigphasenabscheidung von Titandioxid, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Dissertation, 2006
- [22] MEYER, B. K.: Praktikumsanleitung Impedanzspektroskopie. 2006
- [23] MEYERBRÖKER, Nikolaus: Photoaktivierung von Titandioxid. 2006
- [24] NOCK, Christian: Optimierung von UV-Photodioden durch dielektrische Schichtenstapel, TFH-Wildau, Diplomarbeit, 2006
- [25] RAIS, Thomas J.: Transporteigenschaften und spinabhängige Leitfähigkeit in organischen/anorganischen Halbleiterschichtsystem: GaAs/PTCDA, Universität Stuttgart, Dissertation, 2001
- [26] SACHLARA, Ourania: Impedanzspektroskopie an SnO2-Dickschicht-Sensoren, Eberhard-Karls-Universität-Tübingen, Dissertation, 2005
- [27] SCHMIDT, Helmut: Das Sol-Gel-Verfahren. In: Chemie in unserer Zeit 3 (2001)
- [28] SMYTH, Joseph: Mineral Structure Data. 2009. URL http://ruby.colorado.edu/ ~smyth/min/minerals.html
- [29] SPRINGER, Simon: Free carriers in nanocrystalline titanium dioxide thin films, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Dissertation, 2004
- [30] SZE, S. M.: Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, Inc, 1981
- [31] TAKEUCHI, M.: Photoconductive Properties of Sputtered TiO2 Films. In: phys. stat. sol. (a) 55 (1979), S. 653–660
- [32] THANNBERGER, Franz S.: Zur Eignung der Impedanzspektroskopie für die Charakterisierung von polymeren Langmuir-Blodgett-Schichten, TU München, Dissertation, 2002
- [33] TU Darmstadt (Veranst.): Dielektrische Relaxationsspektroskopie an Polymeren. 2007
- [34] WIKIPEDIA: Fotodiode Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. 2009. URL http://de. wikipedia.org/w/index.php?title=Fotodiode&oldid=60586587. – Online Stand 20. Juni 2009
- [35] WIKIPEDIA: Quarzglas Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. 2009. URL http: //de.wikipedia.org/wiki/Quarzglas. – Online; Stand 11. September 2009
- [36] WÜRFEL, Peter: Physik der Solarzellen. 2. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, 2000
- [37] ZAUS, Edgar S.: *Eintwicklung und Charakterisierung von organischen Photodetektoren*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2007
- [38] ZYCHOWITZ, Gert: Ein Beitrag zum Nachweis tiefer Störstellen in halbisolierendem GaAs mittels PICTS, TU Bergakademie Freiberg, Dissertation, 2006

Abbildungsverzeichnis

2.1	Einheitszelle - TiO_6 -Oktaeder, Titanatome grau, Sauerstoffatome rot [23] .	4
2.2	Titandioxid Kristallmodifikationen: a) Rutil, b) Anatase [28]	4
2.3	Benetzungsverhalten von "superhydrophilen" Titandioxidschichten; links -	
	ohne UV-Licht, rechts - Bestrahlung mit UV-Licht[23, S. 18]	6
2.4	Einfluss von Stickstoffdotierung auf das Absorptionsverhalten von Titandioxid	
	[23, S. 15]	7
2.5	Strukturformel des Titandioxid-Prekursors und Reaktionsformel zu Titandioxid	8
2.6	Gelbildung während des Ziehvorganges eines Substrates aus einem Sol [27, S.	
	177]	9
2.7	a) Bändermodell von Halbleitern und Isolatoren; b) Erzeugung von Elektronen-	
	Loch-Paaren durch Anregung mit Photonen	11
2.8	Bändermodell a) direkter Halbleiter; b) indirekter Halbleiter	12
2.9	Dotierung von Halbleitern im Bändermodell; a) n-dotiert, b) p-dotiert	15
2.10	"Traps" im Bändermodell; a1-a4) Einfang von Elektronen aus dem Lei-	
	tungsband mit zeitlich versetzter Reemission; b1-b4) Photonenabsorption	
	über "Traps" mit zeitlich versetzter Elektronen-Lochpaar Generierung, mit	
	Verringerung der Bandlückenenergie.	16
2.11	Rekombinationsmechanismen: a) Band-zu-Band-Rekombination, b) Rekom-	
	bination über Störstellen	17
2.12	Modell realer Kondensator, aus der Parallelschaltung eines Widerstandes	
	und eines idealen Kondensators	19
2.13	Aufbau Photodiode; 1: Substratglas AF45, 2: Titanrückkontakt, 3: TiO_2 -	
	Schicht (Sol-Gel-Verfahren), 4: TiO_x thermisch aufgedampft und getempert,	
	5: Platin Frontkontakt, 6: SiO_2 Passivierungsschicht, 7: Gold Bondpads [24,	
~	S. 57]	20
2.14	UV-Photodiode mit Titandioxid-Funktionsschichten im Bändermodell	22
4.1	Schematischer Versuchsaufbau – Photostromtransientenmessung	29
4.2	a) Versuchsaufbau Photostromtransientenmessung, b) verstellbarer Licht-	
	Chopper	29
4.3	Schematischer Versuchsaufbau spektrale Empfindlichkeit, ohne Verstärker	
	und Messgerät.	31
4.4	Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung der Gitterkonstanten	32
4.5	Gemessenes Spektrum der Quecksilberdampflampe über der Wellenlänge	
	aufgetragen	33
4.6	Impedanzmessbrücken: a) HP4275a 10 kHz bis 10 MHz (unteres Messgerät),	
	b) HP4284a 20 Hz bis 1 MHz	37

4.7	Links: Probe in Kondensatorform mit einem Material der relativen Permitti-	
	vität ϵ_r , rechts: gedachte Probe ohne Material $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	40
4.8	Ersatzschaltbilder: a) Parallelschaltung, sog. "leaky capacitor", b) Reihen-	
	schaltung, Debye-Verhalten, c) Zwei RC-Glieder in Reihe, einfaches Modell	
	für eine Schottky-Diode	43
4.9	Modell und Ersatzschaltbilder der Warburg-Impedanz; a) Kondensator bei	
	dem eine Elektrode einen hohen Flächenwiderstand aufweist, b) Ersatzschalt-	
	bild Übertragungsleitung mit parallelem Widerstand	44
4.10	Bodediagramm einer Reihenschaltung mit Debye-Verhalten	45
4.11	Darstellung im Nyquist-Diagramm, oben: Impedanz einer Parallelschaltung,	
	sog. "leaky capacitor", unten: Komplexe Kapazität der Reihenschaltung mit	
	Debve-Verhalten aus Abbildung 4.10.	46
4.12	Lagen-Modelle mit Ersatzschaltbildern: a) serielle-Lagen-Modell, b) parallele-	
	Lagen-Modell, c) "Brick-Layer-Modell" mit dem Strompfaden (1) und (2) .	49
4.13	Versuchsaufbau spannungsabhängige Charakterisierung von UV-Photodioden:	
	a) oben "Source-Meter 2400", unten LCR-Messbrücke HP4275a; b) schema-	
	tischer Schaltplan des Versuchsaufbaus	50
4.14	Versuchsablauf – TSC- und TSL-Messung	54
4.15	Versuchsaufbau – TSC- und TSL Messung	57
4.16	Probenpräparation; a) TSC-Messung, b) TSL-Messung	60
4.17	Elektrodengeometrien für die TSC-Messung: a) kreisförmige Elektroden in	
	Schutzringanordnung, b) gekreuzte Elektroden, c) rechteckige Elektrode	61
F 1		05
5.1	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13	65
$5.1 \\ 5.2$	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die	65
5.1 5.2	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13	65 66
$5.1 \\ 5.2 \\ 5.3$	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66
5.1 5.2 5.3	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 66
5.1 5.2 5.3 5.4	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 66 68
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 66 68
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 66 68 70
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 66 68 70
 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 68 70 71
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 68 70 71
 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 68 70 71 73
 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 5.0 	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 68 70 71 73 75
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 5.9	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 68 70 71 73 75
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 5.9	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 68 70 71 73 75 77
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 5.9 5.10	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 68 70 71 73 75 77
$5.1 \\ 5.2 \\ 5.3 \\ 5.4 \\ 5.5 \\ 5.6 \\ 5.7 \\ 5.8 \\ 5.9 \\ 5.10 \\ 5.10 \\ 5.11 $	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 68 70 71 73 75 77 78
$5.1 \\ 5.2 \\ 5.3 \\ 5.4 \\ 5.5 \\ 5.6 \\ 5.7 \\ 5.8 \\ 5.9 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.11 \\ 5.12 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.10 \\ 5.$	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 68 70 71 73 75 77 78 79
$5.1 \\ 5.2 \\ 5.3 \\ 5.4 \\ 5.5 \\ 5.6 \\ 5.7 \\ 5.8 \\ 5.9 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.12 \\$	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 68 70 71 73 75 77 78 79
$5.1 \\ 5.2 \\ 5.3 \\ 5.4 \\ 5.5 \\ 5.6 \\ 5.7 \\ 5.8 \\ 5.9 \\ 5.10 \\ 5.11 \\ 5.12 \\ 5.$	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13 Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-Photodioden	65 66 68 70 71 73 75 77 78 79 80
5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 5.9 5.10 5.11 5.12 5.13	Photostromtransienten, von UV-Photodiode 21f4 und 20c13Abfallzeit des Photostroms in Abhängigkeit von der Lichtintensität für die untersuchten UV-PhotodiodenMittelwerte der Abfallzeiten (links) und der Anstiegszeiten (rechts) des PhotostromsErmittlung der Bandlückenenergie durch KurvenanpassungAuswertung der Urbach-Energien; oben: UV-Photodiode 20c14, unten: UV- Photodiode 21f4Logarithmische Darstellung der Strom-Spannungskennlinien von Diode 20c14, mit Kurvenanpassung nach der Shockley-GleichungLineare Darstellung der Strom – Spanungskennlinien, zur Auswertung der Dioden bezüglich des Serien- und ParallelwiderstandsMott-Schottky-Diagramm der Diode 21f4 bei 1 MHz TSC-Strom der UV-Photodiode 31g8 nach einer 30 minütigen Anregung mit einer Quecksilberhochdrucklampe bei 140 K Inverse Heizrate der Probentemperatur von UV-Photodiode 31g8 aufgetragen über der TemperaturTSL-Signal, Photomultiplierstrom gemessen über den Spannungsabfall an einem WiderstandTSL-Signal, Photomultiplierstrom gemessen mit dem Elektrometer "Keithley 6172"	65 66 68 70 71 73 75 77 78 79 80

5.14	Bucci-Darstellung der TSL-Messung mit graphischer Ermittlung der Aktivie-	
	rungsenergie des Störstellenniveaus	82
5.15	Nyquist-Diagramm für die UV-Photodioden 21f4 und 20c15	83
5.16	Nyquist-Diagramm UV-Photodiode 20c13	84
5.17	Admittanz der UV-Photodiode 31b6 im Bode-Diagramm, ohne Phasengang.	85
5.18	Ersatzschaltbild für UV-Photodioden mit Titandioxid-Funktionsschicht	86
5.19	Berechnete und gemessene Kapazität der UV-Photodiode 21f4 im Bode-	
	Diagramm, ohne Phasengang	89
5.20	Berechnete und gemessene Kapazität der UV-Photodiode 20c13 im Bode-	
	Diagramm ohne Phasengang	89
A 1	Darstellung der Modelle im Nyquist-Diagramm: links: Cole-Cole-Modell	
	rechts: Cole-Davidson-Modell	94
		<u> </u>

Tabellenverzeichnis

4.1	Bestimmung der Gitterkonstanten - Daten	32
4.2	$\label{eq:experimental} Experimentell nachgewiesene Urbach-Energien für Titandioxid aus der Literatur$	36
5.1	Prozessvariationen hei der Herstellung von UV-Photodioden	64
5.2	"visible-blindness" der UV-Photodioden	67
5.3	Bandlückenenergien der UV-Photodioden	67
5.4	Aktivierungsenergien der Urbach-Ausläufer	69
5.5	Sättigungsstrom, Diodenfaktor und Barrierehöhe des Schottky-Kontaktes .	72
5.6	Serien- und Parallelwiderstand der UV-Photodioden	73
5.7	Dotierungsdichte und eingebaute Spannung der UV-Photodioden	75
5.8	Parameter des Ersatzschaltbildes für alle getesten UV-Photodioden	87
5.9	Dicke der Raumladungszone	88
5.10	Ohmsche-Relaxationszeiten sowie elektrische Leitfähigkeiten von Raumla-	
	dungszone 1, Korngrenze 2 und Korn 3	88
5.11	Impedanzwerte der einzelnen UV-Photodioden bei 100 Hz	90