

Realisierung, Charakterisierung und Optimierung von μ -Konen- Schottky-Dioden aus laserbearbeiteten Silizium-Nanopartikeln

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

von

Laura Kühnel

aus Duisburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Niels Benson

Gutachter: Prof. Dr. sc. techn. Daniel Erni

Tag der mündlichen Prüfung: 19.01.2022

„Träume dir dein Leben schön und mache aus diesen Träumen eine Realität.“

Marie Curie

Kurzzusammenfassung

Druckbare und flexible Elektronik ist aufgrund potentiell geringer Produktionskosten, sowie möglicher hoher Produktionsraten eine der Schlüsselkomponenten im Rahmen des Konzepts des Internets der Dinge (IdD). Dünnschichten aus derzeit verfügbaren Halbleiter-Tinten weisen jedoch limitierte Hochfrequenzeigenschaften auf. Grund hierfür ist die oftmals geringe Ladungsträgerbeweglichkeit, wodurch das Schaltverhalten von entsprechenden Bauelementen eingeschränkt ist. Hinzu kommen eine zumeist begrenzte Lebenserwartung und Verlässlichkeit dieser.

Um diesen Nachteilen entgegen zu wirken, wird im Rahmen dieser Arbeit der Einsatz von druckbarem Silizium (Si) untersucht. Es werden Silizium-Nanopartikel (Si-NP) basierte Tinten verwendet, um im GHz-Bereich schaltenden, potentiell flexible Schottky-Dioden zu realisieren. Si-NP-Dünnschichten stellen für eine solche Anwendung jedoch kein optimales System dar, da die elektronische Leistungsfähigkeit aufgrund der auftretenden Partikel-Partikel-Grenzflächen und der Oxidhülle der Partikel limitiert ist. Abhilfe schafft hierbei die Lasermodifikation des Si-NP-Dünnschicht, durch welche sich selbstorganisiert kegelförmige, kristalline μ -Strukturen (μ -Konen) bilden.

In dieser Arbeit werden die strukturellen Eigenschaften dieser μ -Konen untersucht, diese anschließend in eine Diodenstruktur eingebettet und die resultierenden μ -Konen-Schottky-Dioden elektrisch charakterisiert. Letzteres umfasst die DC- und UHF-Charakterisierung dieses Diodentyps. Das gleichrichtende Verhalten der Bauteile ist in guter Übereinstimmung mit der thermionischen Emissions- und thermionischen Feldemissionstheorie. Zudem zeigen die μ -Konen-Schottky-Dioden Bandbreiten bis 9,2 GHz bei deren Nutzung als Frequenzverdoppler und bis zu 13,8 GHz als Frequenzverdreifacher. Somit reicht die Schaltgeschwindigkeit dieses Diodentyps in den Mikrowellenbereich hinein, sodass die Realisierung flexibler, kostengünstiger Hochfrequenzelektronik in Reichweite rückt. Um die vollständige Druckbarkeit der Dioden zu adressieren, werden zudem gedruckte Silber(Ag)-Leiterbahnen als Topkontakt für die μ -Konen-Diode untersucht.

Abstract

Printed, flexible electronics are a key component within the Internet-of-Things (IoT) concept as they exhibit the potential for high-throughput and cost-effective manufacturing. However, today's printable electronic materials show only limited high frequency performance caused by their low charge carrier mobility, which inhibits high frequency device operation. Furthermore, the lifetime and reliability of such devices are restricted.

To overcome these limitations, printable silicon (Si) is investigated in this work. For this purpose, silicon nanoparticle (Si-NP) based inks are used to realize potentially flexible Schottky diodes with switching speeds in the GHz range. However, Si-NP thin films do not represent an optimal system concerning this application, since the electronic performance is limited by particle-particle interfaces and the oxide shell of the particles. To improve this, the deposited Si-NP thin film is transformed into self-organized crystalline μ -cone shaped structures (μ -cones) using an excimer laser treatment.

In this work, the structural properties of these μ -cones are investigated. The μ -cones are then embedded into a Schottky diode structure, which is electrically characterized by DC and UHF measurements. The rectifying behavior of such devices is in good agreement with thermionic emission and thermionic field emission theory. In addition, the μ -cone Schottky diodes show a bandwidth up to 9.2 GHz when used as frequency doubler and up to 13.8 GHz as frequency tripler. Thereby, the switching speed of the printable Si device concept extends well into the microwave range, placing flexible, low-cost, and high frequency electronics within reach. To further address the full printability of the diode printed silver(Ag)-lines are considered as the top contact for the μ -cone diode.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	V
Abstract	VII
Abkürzungsverzeichnis	XIII
Formelzeichen und Symbole	XV
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	7
2.1 Strukturelle und elektrische Eigenschaften von Silizium	7
2.2 Funktionsweise von Schottky-Dioden	10
2.2.1. Ausbildung einer Potentialbarriere	11
2.2.2 Ladungsträgertransportmechanismen	12
2.2.3 Hochfrequenzeigenschaften von Schottky-Dioden	18
2.2.4 Schottky-Dioden als Frequenzvervielfacher	19
2.3 Konzept der Raumechounterdrückung in Funketiketten	22
3. Mess- und Analysemethoden	25
3.1 Methoden zur Strukturauflösung	25
3.1.1 Raman Spektroskopie	25
3.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie	26
3.2 Elektrische Charakterisierung	26
3.2.1 DC-Charakterisierung	27
3.2.2 Hochfrequenz-Charakterisierung	29
4. Experimentelle Grundlagen	33
4.1 Lasermaterialbearbeitung von Silizium	33
4.2 Versuchsaufbau zur Excimer Laser Bearbeitung	35
4.3 Herstellung der μ -Konen aus Silizium-Nanopartikel basierten Tinten	36
4.3.1 Nanopartikelherstellung	36
4.3.2 Herstellung der Nanopartikeldispersion	38
4.3.3 Silizium- μ -Konen-Bildung	39
4.4 Tintenstrahldruck	41
4.4.1 Gedruckte Topkontakte	42

5. Untersuchung der μ -Konen-Bildung aus Silizium-Nanopartikel-Dünnschichten	45
5.1 Einfluss der Substratmetallisierung	45
5.1.1 Aluminium als Substratmetallisierung.....	46
5.1.2 Wolfram als Substratmetallisierung.....	47
5.2 Einfluss der Schichtinhomogenität	50
5.3 Einfluss der Schichtdicke	53
5.4 Einfluss der Laserenergiedichte	55
5.5 Kristallinität der μ -Konenstruktur	58
5.6 Prozessfenster zur Herstellung von μ -Konen-Schottky-Dioden	60
6. Diodenprozessierung	63
6.1 Probenaufbau für die DC-Charakterisierung	63
6.2 Probenaufbau für die Hochfrequenz-Charakterisierung.....	65
6.2.1 Aus Probenaufbau resultierende Prozessanforderungen.....	67
7. DC-Charakterisierung der μ -Konen-Schottky-Dioden	71
7.1 Einfluss der Dotierstoffkonzentration der Nanopartikel.....	71
7.2 Einfluss der Substratmetallisierung	77
7.3 Einfluss der Einbettungshöhe der μ -Konen.....	78
7.4 Schlussfolgerungen hinsichtlich der Generation von Harmonischen.....	84
8. Verwendung der μ -Konen-Schottky-Dioden als Frequenzvervielfacher.....	91
8.1 Generation von Harmonischen.....	91
8.1.1 Erste Funkkettenversuche	99
8.2 Möglichkeiten zur Optimierung des Diodenaufbaus.....	103
9. Druckbarkeit des Topkontakts.....	107
9.1 Einfluss der SU-8-Schichtdicke	108
9.2 Einfluss der Temperatur	112
9.3 Leitfähigkeit der gedruckten Silber-Linien	115
10. Zusammenfassung.....	119
10.1 Ausblick.....	121
Danksagung.....	123
Literaturverzeichnis.....	125
Eigene Veröffentlichungen	131

Konferenzbeiträge	131
Forschungsaufenthalte.....	132
Ausgründung auf Basis dieser Arbeit	132
Anhang A: Prozesslaufkarten.....	133
A.1 Schottky-Dioden – IU-Charakterisierung	133
A.2 Schottky-Dioden – Hochfrequenz-Charakterisierung	134
A.3 Drucken der Ag-Linien.....	136
Anhang B: Automatisierte Analyse von REM-Bildern	137
B.1 Auswertung Konendichte und Einbettungshöhe.....	137
Anhang C: Verwendung von flexiblen Substraten.....	139
C.1 Konenbildung auf flexiblen Substraten.....	139
Anhang D: Gedruckte Silizium-Nanopartikel	141
Abbildungsverzeichnis	143
Tabellenverzeichnis.....	151

Abkürzungsverzeichnis

Ag	Silber
Al	Aluminium
ALD	Atomlagenabscheidung (<i>engl.</i> atomic layer deposition)
As	Arsen
a-Si	amorphes Silizium
B	Bor
BtB	Back-to-Back
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DOD	Tropfen-auf-Nachfrage-Prinzip (<i>engl.</i> Drop-on-Demand)
e	Elektron
EDX	energiedispersive Röntenspektroskopie
fcc	kubisch-flächenzentriert
FE	Feldemission
FIB	fokussierter Ionenstrahl (<i>engl.</i> Focused Ion Beam)
FWHM	Full Width at Half Maximum
Ga	Gallium
GaAs	Galliumarsenid
h	Loch
HF	Hochfrequenz Flusssäure
HL	Halbleiter
HP	Hochpassfilter
HWR	Heißwandreaktor
ICAN	Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale
IGZO	Indium-Gallium-Zink-Oxid
IdD	Internet der Dinge (<i>engl.</i> Internet of Things (IoT))
In	Indium
IUTA	Institut für Energie und Umwelttechnik
IVG	Institut für Verbrennung und Gasdynamik
kFE	keine Filtereinflüsse
KrF	Kryptonfluorid
LEI-Detektor	tiefere liegender Sekundärelektronendetektor
LIMO	Lissotschenko Mikrooptik GmbH
LPDA	Logarithmisch periodisches Dipolarray
M	Metall
MWR	Mikrowellenreaktor
nc-Si	nanokristallines Silizium
NP	Nanopartikel
P	Phosphor
PLD	gepulste Laserdeposition (<i>engl.</i> pulsed laser deposition)

Pt	Platin
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (engl. physical vapor deposition)
REM (<i>engl.</i> SEM)	Rasterelektronenmikroskop (<i>engl.</i> Scanning Electron Microscope)
RFID	(<i>engl.</i> Radio-frequency identification)
Si	Silizium
SMA	Sub-Miniature Version A
Sn	Antimon
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop
TE	thermionische Emission
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFE	thermionische Feldemission
Ti	Titan
TO	transversal optisch
TP	Tiefpassfilter
UHF	Ultrahochfrequenz
W	Wolfram
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid
ZnO	Zinkoxid
μc-Si	mikrokristallines Silizium

Formelzeichen und Symbole

a	Gitterkonstante
A	effektive Diodenfläche
A_{Ag}	Querschnittfläche der gedruckten Silber-Linie
A^*	materialabhängige Richardson Konstante
c	Lichtgeschwindigkeit
C_j	Sperrschichtkapazität
d	Schichtdicke
D	Durchmesser
D_e	Diffusionskonstante für Elektronen im n-Halbleiter
D_{th}	thermische Diffusivität (Temperaturleitfähigkeit)
E	elektrisches Feld
E_0	definiert durch Formel (10)
E_{00}	charakteristische Tunnelenergie
E_g	Bandlücke
$E_{Fn,dif}$	Fermienergie Diffusionstheorie
$E_{Fn,therm}$	Fermienergie thermionische Emissionstheorie
E_L	Leitungsband
E_m	maximale elektrische Feldstärke
E_V	Valenzband
f_c	Grenzfrequenz
f_{-3dB}	-3 dB – Grenzfrequenz
$f_{c-Schottky}$	Grenzfrequenz bestimmt aus dem Kleinsignalersatzschaltbild
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum ($h/2\pi$)
I	Strom
$I_{L,0}$	Laserintensität am Ort $x = 0$
I_L	Laserintensität
I_n	Fourierkoeffizient
I_n^*	in Fourierkoeffizient enthaltener Vorfaktor
$I_{S,D}$	Sättigungsstrom Diffusionstheorie
$I_{S,TE}$	Sättigungsstrom thermionische Emissionstheorie
$I_{S,TFE}$	Sättigungsstrom thermionische Feldemission
k	Boltzmann Konstante
l_{th}	thermische Diffusionslänge
m_0	freie Elektronenmasse
m^*	effektive Masse
n	Elektronenkonzentration
n_i	intrinsische oder Eigenleitungskonzentration
N_A	Akzeptordotierstoffkonzentration
N_D	Donatordotierstoffkonzentration

N_C	effektive Zustandsdichte im Leitungsband
p	Löcherkonzentration p-Halbleiter
P	Druck
P_{in}	Eingangsleistung
P_{out}	Ausgangsleistung
q	Elementarladung
R	elektrischer Widerstand
R_b	Widerstand der Schottky-Barriere
R_s	Serienwiderstand
T	Temperatur
t	Zeit
t_{Puls}	Pulsdauer
U	Spannung
U_{SS}	Gleichspannungsanteil
U_{th}	thermische Energie
v	Geschwindigkeit
W	Länge der Raumladungszone
W_{ph}	Photonenenergie
X_C	Reaktanz der Kapazität
α	Absorptionskoeffizient
α^{-1}	Absorptionstiefe
γ^{LF}	Grenzflächenenergie flüssig-gasförmig
γ^{SL}	Grenzflächenenergie fest-flüssig
γ^{SF}	Grenzflächenenergie fest-gasförmig
ΔU_{SS}	Amplitude der Wechsellspannung
ΔW_A	Ionisierungsenergie Akzeptoren
ΔW_D	Ionisierungsenergie Donatoren
$\Delta\phi$	Reduzierung der Barrierehöhe durch den Schottky-Effekt
ϵ_0	Permittivitätszahl im Vakuum
ϵ_m	maximales elektrisches Feld
ϵ_S	Permittivität des Halbleiters
θ	Phasenwinkel
θ_{eq}	Gleichgewichtskontaktwinkel
λ	Wellenlänge
μ_e	Ladungsträgerbeweglichkeit Elektronen
μ_h	Ladungsträgerbeweglichkeit Löcher
ξ	Differenz zwischen Fermienergie und Leitungsbandminimum
ρ	Spezifischer Widerstand
σ	Leitfähigkeit
$\Phi_{B,n}$	Barrierehöhe n-Halbleiter
$\Phi_{B,n}^0$	Barrierehöhe n-Halbleiter (idealisiertes Modell)
$\Phi_{B,p}^0$	Barrierehöhe p-Halbleiter (idealisiertes Modell)
Φ_M	Austrittsarbeit Metall

ϕ_n	Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsband (n-Halbleiter)
χ_{HL}	Elektronenaffinität Halbleiter
ψ_{bi}	Built-in-Potential
ω	Kreisfrequenz

1. Einleitung

Im letzten Jahrzehnt ist das Interesse an drahtloser Kommunikation und der Vernetzung von Personen mit physischen Objekten und dieser untereinander stetig gestiegen. Ziel dabei ist es die Objekte in ein Informationsnetzwerk zu integrieren und einen kontaktlosen Datenaustausch zu ermöglichen, was unter dem Begriff Internet der Dinge (IdD) (*engl.* Internet of Things (IoT)) zusammengefasst ist. Aus technischer Sicht basiert das IdD weitestgehend auf der RFID-Technologie (*engl.* Radio-frequency identification), folglich der kontaktlosen Identifizierung mittels elektromagnetischer Wellen.^[1] Grundsätzlich bestehen RFID-Systeme aus zwei Komponenten: dem Lesegerät, zum Auslesen der Daten sowie der Funketikette, welche gespeicherte Informationen sprich den elektronischen Code zur Identifizierung der Objekte enthält. Die Funketikette wird auf die Objekte aufgebracht und besteht zumeist aus Kopplungselementen wie beispielsweise Antennen und Schaltkreisen zur Signalverarbeitung.^[1,2] Aktive Funketiketten besitzen zudem eine Batterie zur Energieversorgung, wohingegen passive Funketiketten die Energie über das eingestrahlte RF-Signal erhalten.

Potenzielle Anwendungsgebiete solcher RFID-Systeme sind die vollständige Identifizierung, Rückverfolgbarkeit und Überwachung von Objekten z.B. im Logistiksektor (Lagerbestände, Warentransport) oder in der Sicherheitsbranche (Fälschungsschutz), sowie die Kundeninteraktion. Vorteile, beispielsweise gegenüber dem oft verwendeten Barcode, liegen in der automatischen Detektion der Funketiketten, der Detektion trotz Abschattung durch Hindernisse (*engl.* non-line of sight operation) und den größeren Ausleseabständen.^[1,3] Um diese Vielzahl von Anwendungsfeldern adressieren zu können, muss der Preis der Funketikette allerdings möglichst gering sein. Derzeitig verfügbare Funketiketten weisen mit 1-10 \$-Cent einen im Vergleich zum Barcode (< 0,1 \$-Cent) hohen Preis auf, was zumeist auf die Integration eines Logikchips zur Informationsspeicherung und den damit verbundenen Herstellungskosten zurückzuführen ist. Durch die Verwendung von chiplosen, passiven Funketiketten, welche durch einen kostengünstigen Druckprozess hergestellt werden können, kann daher eine Reduzierung des Funketikettenpreises erwartet werden.^[3-6]

Durch die Umsetzung solch eines Funketikettentyps ergeben sich allerdings auch Anforderungen an die elektronischen Komponenten der Funketiketten. Diese sollten somit sowohl kostengünstig herstellbar und somit druckbar, als auch für den Hochfrequenzbetrieb geeignet sein.

Die elektronische Komponente, deren Realisierung unter Beachtung der genannten Anforderungen im Fokus dieser Arbeit steht, ist die Diode. Diese kann beispielsweise dazu genutzt werden um Energie aus einem eingestrahlteten RF-Signal zu gewinnen (*engl.* energy harvesting) und den Schaltkreis der Funketikette damit zu speisen (passive Funketikette).^[7,8] Des Weiteren können Dioden als Frequenzvervielfacher zur Raumechounterdrückung in chiplosen Funketiketten eingesetzt werden, wie es im Rahmen dieser Arbeit angedacht ist.^[9,10] Um den oben genannten Anforderungen der kostengünstigen Produktion und Druckbarkeit zu entsprechen, rücken für die Diodenherstellung Druckverfahren auf flexiblen Substraten wie Polymeren oder Papier immer weiter in den Fokus der Forschung.^[11] Druckprozesse stechen dabei durch ihre Skalierbarkeit, ihr Preis-Leistungsverhältnis, ihre Effizienz und durch hohe realisierbare Produktionsraten hervor. Derzeit ist diese Technologie allerdings durch die moderate elektronische Leistungsfähigkeit der aus den verfügbaren Halbleitertinten hergestellten Dünnschichten limitiert. Diese Halbleitertinten basieren überwiegend auf organischen Halbleitern oder Metalloxidhalbleitern.

Organische Halbleiter zeichnen sich durch eine hohe Verträglichkeit mit lösungsbasierten Herstellungsverfahren wie Druckprozessen, sowie einer guten Skalierbarkeit aus. Sie sind flexibel, dehnbar und haben nur ein geringes Eigengewicht. Auch werden in der Regel keine hohen Prozesstemperaturen benötigt, sodass die Verwendung von flexiblen und temperaturempfindlichen Substraten möglich ist.^[11,12] Aufgrund ihres im Vergleich zu anorganischen Halbleitern abweichenden Ladungstransports durch thermisch unterstütztes Tunneln (*engl.* hopping), weisen organische Halbleiter aber eine vergleichsweise geringe Ladungsträgerbeweglichkeit auf. Dies führt dazu, dass gedruckte organische Dioden größtenteils Schaltfrequenzen von lediglich ~13,56 MHz erreichen.^[12,13] Als vielversprechender Kandidat für die Realisierung höherer Schaltfrequenzen ist Pentacen zu nennen. Durch thermisches Aufdampfen statt eines lösemittelbasierten Prozesses aufgebracht konnte eine Schaltfrequenz von ~1,24 GHz nachgewiesen werden.^[12,14] Ein Nachteil von organischen Halbleitern ist allerdings, dass diese bei Kontakt mit Wasser, Luft und Licht zur Degradation neigen, was zu Einschränkungen der Diodenfunktionalität führt.

Metalloxide hingegen weisen eine hohe chemische Stabilität auf. Allerdings limitieren die Anwesenheit von Korngrenzen in den Schichten und eine geringe bei Druckprozessen auftretende Schichthomogenität der Metalloxid-Dünnschichten deren Hochfrequenzanwendung im industriellen Maßstab.^[11,12] Die elektronische Leistungsfähigkeit und somit auch die erreichbaren Schaltfrequenzen hängen stark von dem verwendeten Herstellungsprozess der Metalloxidschichten ab. Derzeit werden zumeist kostspielige und technisch aufwendige Herstellungsprozesse wie die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD, *engl.* physical vapor deposition),

gepulste Laserdeposition (PLD, *engl.* pulsed laser deposition) und Atomlagenabscheidung (ALD, *engl.* atomic layer deposition) genutzt, um Schaltfrequenzen entsprechender Dioden im GHz-Bereich zu erreichen.^[15,16] Die wesentliche Herausforderung für die Herstellung von Metalloxid-Dioden aus der Flüssigphase sind die gleichzeitige Reduzierung des Serienwiderstands und der Kapazität trotz niedriger Prozesstemperaturen. Ein Ansatz dazu wurde kürzlich von Georgiadou *et al.* durch ihr entwickeltes Niedrigtemperatur-Verfahren zur Herstellung von Zinkoxid(ZnO)-Schottky-Dioden geliefert.^[16] Das Kernelement dieser Methode ist die Adhäsions-Lithografie, durch welche eine co-planare Anordnung der Elektroden mit einem Elektrodenabstand von lediglich wenigen nm realisiert werden kann. Das ZnO wird mittels Rotationsbeschichtung auf die Elektroden aufgebracht. Durch diesen Diodenaufbau können extrinsische Schaltfrequenzen von bis zu 7,5 GHz (intrinsische Schaltfrequenzen von schätzungsweise bis zu 100 GHz) erreicht werden. Dies ist allerdings auf die gewählte Anordnung der Elektroden und deren geringen Abstand und nicht auf das genutzte Halbleitermaterial zurückzuführen.

Ein weiterer Ansatz, um die genannten Limitierungen durch derzeit verfügbare Halbleitertinten zu umgehen, ist ein klassisches Halbleitersystem wie Silizium (Si) druckbar zu machen und so trotz eines Druckprozesses eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit der Dünnschichten und somit hohe Schaltfrequenzen zu erzielen. Dies kann z.B. durch den Einsatz von Silan basierten Tinten erreicht werden, welche als Präcursor zur Bildung von hochreinen amorphen (a-Si) und mikro-/nanokristallinen Si ($\mu\text{-Si}$ / nc-Si) Dünnschichten genutzt werden.^[17] Die pyrolytische Transformation von Silan erfordert allerdings hohe Temperaturen, was die Verwendung der meisten flexiblen Substrate ausschließt. Zudem entsteht während der Reaktion gesundheitsschädliches Monosilangas und aufgrund des selbstentzündlichen (pyrophoren) Charakters flüssiger Silane ist eine Schutzgasatmosphäre vonnöten.^[12,18] Ein weiteres vielversprechenderes Konzept Si druckbar zu machen wurde von Sani *et al.* vorgestellt.^[19,20] Hier werden Si- μ -Partikel über ein Siebdruckverfahren abgeschieden und in eine Isolatormatrix gepresst, sodass aus diesen eine flexible Schottky-Diode realisiert werden kann, welche Schaltfrequenzen von bis zu 1,8 GHz aufweist. Eine weitere Steigerung der elektronischen Leistungsfähigkeit und somit der Schaltfrequenzen ist vermutlich jedoch aufgrund der auftretenden Partikel-Partikel-Grenzflächen und der Oxidhülle der Partikel limitiert, da diese die Ladungsträgerbeweglichkeit reduzieren.

Auch im Rahmen dieser Arbeit wird der Ansatz von gedrucktem Si verfolgt. Anders als bei den zuvor genannten Ansätzen beruht das in dieser Arbeit genutzte Konzept allerdings auf der Verwendung von Si-Nanopartikel(Si-NP)-Tinten. Diese bestehen aus in Ethanol dispergierten Si-NP, wobei der Dotierstofftyp und die Dotierstoffkonzentration der NP während deren Synthese kontrolliert und eingestellt

werden kann. Um die Limitierung der elektrischen Leistungsfähigkeit durch Partikel-Partikel-Grenzflächen zu umgehen, wird der aufgebrauchte Si-NP-Dünnsfilm anschließend mithilfe eines Lasers modifiziert, sodass sich selbstorganisiert kegelförmige, in dieser Arbeit als μ -Konen bezeichnete, kristalline μ -Strukturen bilden. Eingebettet in eine Isolatormatrix, können so im GHz-Bereich schaltende Schottky-Dioden hergestellt werden. Da die einzelnen Konen untereinander nur durch den Isolator und die Kontakte verbunden sind und aufgrund ihrer geringen Grundfläche mit einem Durchmesser von $\sim 1 \mu\text{m}$, ist die Diodenstruktur zudem potentiell mechanisch flexibel.

Als Hauptziel dieser Arbeit wird die Realisierung dieses neuartigen Si- μ -Konen-Schottky-Dioden Konzepts festgelegt. Gefördert wurde die zugrunde liegende Forschung im Rahmen des INTERREG V Projekts „Druckbare RFID-Tags für Massenmärkte (DruIDe)“, dessen positive Ergebnisse zur Ausgründung der airCode UG geführt haben.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 2 wird zunächst auf die theoretischen Grundlagen bezüglich der morphologischen und elektrischen Eigenschaften von Si und auf die Funktionsweise von Schottky-Dioden eingegangen. Ein Augenmerk wird hier unter anderem auf die Generation von höheren Harmonischen durch die Dioden gelegt, da die μ -Konen-Schottky-Dioden, wie bereits erwähnt, als Frequenzvervielfacher zur Raumechounterdrückung in Funketiketten eingesetzt werden sollen. Gefolgt wird dies von der Vorstellung der genutzten Mess- und Analysemethoden in Kapitel 3. In Kapitel 4 werden dann die experimentellen Grundlagen der Laserbearbeitung von Si und der Herstellung von μ -Konen aus Si-NP basierten Tinten erläutert. Auch wird das Verfahren des Tintenstrahldruckens zur Herstellung von Ag-Elektroden/-Leitungen vorgestellt.

Um die Si- μ -Konenstruktur optimal auf deren Anwendung in Schottky-Dioden anpassen zu können, wird in Kapitel 5 die Bildung der Si- μ -Konen bezüglich des Einflusses der Substratmetallisierung, der Si-NP-Schichthomogenität und Si-NP-Schichtdicke sowie der verwendeten Laserenergiedichte untersucht und die Kristallinität der Si- μ -Konen nachgewiesen. Unter Zuhilfenahme dieser Analysen wird in Kapitel 6 die Diodenprozessierung vorgestellt. Anschließend werden in Kapitel 7 die Si- μ -Konen-Dioden hinsichtlich ihrer Funktionsweise elektrisch charakterisiert. Untersucht wird hierbei der Einfluss der Dotierstoffkonzentration der verwendeten Si-NP, sowie der Einfluss der Substratwahl und der Einbettungshöhe der μ -Konen auf die IU-Charakteristik der Dioden. Abgeschlossen wird dieses Kapitel damit, dass die Generation der höheren Harmonischen hinsichtlich des Einflusses der zuvor untersuchten Strukturparameter und der Dotierstoffkonzentration aus der Betrachtung der IU-Kennlinien und deren Ableitungen abgeschätzt wird. Dies

resultiert in Handlungsempfehlungen bezüglich des Diodenaufbaus für die HF-Messungen. In Kapitel 8 wird dann die Ausgangsleistung der 2. und 3. Harmonischen frequenzabhängig gemessen und eine erste vereinfachte Funketikette realisiert. Des Weiteren werden in Kapitel 9 gedruckte Ag-Elektroden/-Leitungen als Topkontakt für die Si- μ -Konen-Diode untersucht. Im Fokus stehen hier die Abhängigkeit des Druckprozesses von der Isolator Schichtdicke und Temperatur des auf den Druckprozess folgenden Heizschritts. Abschließend folgen eine Zusammenfassung und ein Ausblick in Kapitel 10.

2. Theoretische Grundlagen

In dem folgenden Kapitel sollen die Grundlagen für das dieser Arbeit zugrunde liegende μ -Konen-Schottky-Dioden Konzept geliefert werden. Dazu wird zunächst das verwendete Halbleitermaterial Si genauer betrachtet, indem auf dessen strukturelle und elektrische Eigenschaften eingegangen wird. Anschließend wird dann die Funktionsweise von Schottky-Dioden erläutert. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf die Hochfrequenzeigenschaften sowie den Einsatz dieses Diodentyps als Frequenzvervielfacher gelegt. Wie in der Einleitung bereits angesprochen wurde, soll durch die Frequenzvervielfachung dieses Diodentyps eine Raumechounterdrückung für chiplose Funketiketten realisiert werden, was abschließend vorgestellt wird.

2.1 Strukturelle und elektrische Eigenschaften von Silizium

Si, eines der am besten erforschten Materialien, ist das dominante Halbleitermaterial in der modernen Mikroelektronik. Es ist als Ausgangsmaterial für Halbleiterbauelemente, wie der hier thematisierten Schottky-Diode, und für integrierte Schaltungen von großer Bedeutung. Da es auf den Massenanteil bezogen, nach Sauerstoff, das zweithäufigste Element in der Erdkruste ist, steht es nahezu unbegrenzt zur Verfügung. Somit ist Si ein kostengünstiger Rohstoff, dessen Preis erst durch die Reinigung und Weiterverarbeitung zu kristallinem Si (c-Si) bestimmt wird.^[21]

Si bildet als Kristallstruktur das Diamantgitter aus (Abbildung 2.1a)). Dieses besteht aus zwei um $\frac{1}{4}$ der raumdiagonalen gegeneinander verschobenen kubisch-flächenzentrierten (*engl.* face centered cubic, fcc) Gittern mit einer Gitterkonstante von $a = 5,4307 \text{ \AA}$ bei 300 K.^[22,23]

Der Ladungstransport in c-Si kann über das Bändermodell erklärt werden. In einem Si-Kristall wechselwirken aufgrund ihrer Anordnung eine Vielzahl von Atomen miteinander ($\sim 10^{23}$), sodass die diskreten Energiezustände von den Elektronen der wechselwirkenden Einzelatome aufgrund des Pauli-Prinzips jeweils in energetisch eng benachbarte Energieniveaus aufspalten. Die Anzahl der Energieniveaus pro Ursprungsniveau entspricht dabei der Anzahl der wechselwirkenden Atome. Die aufgespaltenen Niveaus liegen energetisch dicht beieinander, sodass sie als quasi-kontinuierlicher Energiebereich angesehen werden können, was als Band bezeichnet wird. Der energetische Unterschied zwischen minimaler und maximaler Energie eines Bandes, sprich die Bandbreite, hängt dabei von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Atomen und somit von dem Abstand der Atome und der

Wahrscheinlichkeit des Elektronenaustausches zwischen diesen ab.^[22,24] Für die Leitfähigkeit des Materials sind zwei Bänder von besonderer Bedeutung. Zum einen das Valenzband, welches das höchste von Elektronen besetzte Band bei 0 K ist, und zum anderen das Leitungsband, welches das niedrigste unbesetzte Band bei 0 K darstellt.^[22,25,26] Der energetische Abstand zwischen dem Valenzbandmaximum (E_V) und dem Leitungsbandminimum (E_L), welcher als Bandlücke (E_g) bezeichnet wird, beträgt für Si 1,12 eV.^[23] Da in Si das E_V und das E_L nicht bei dem gleichen Wellenzahlvektor liegen, handelt es sich bei Si um einen indirekten Halbleiter (Abbildung 2.1b)). Der direkte Bandübergang in Si ist bedeutend größer und beträgt 3,40 eV.^[27]

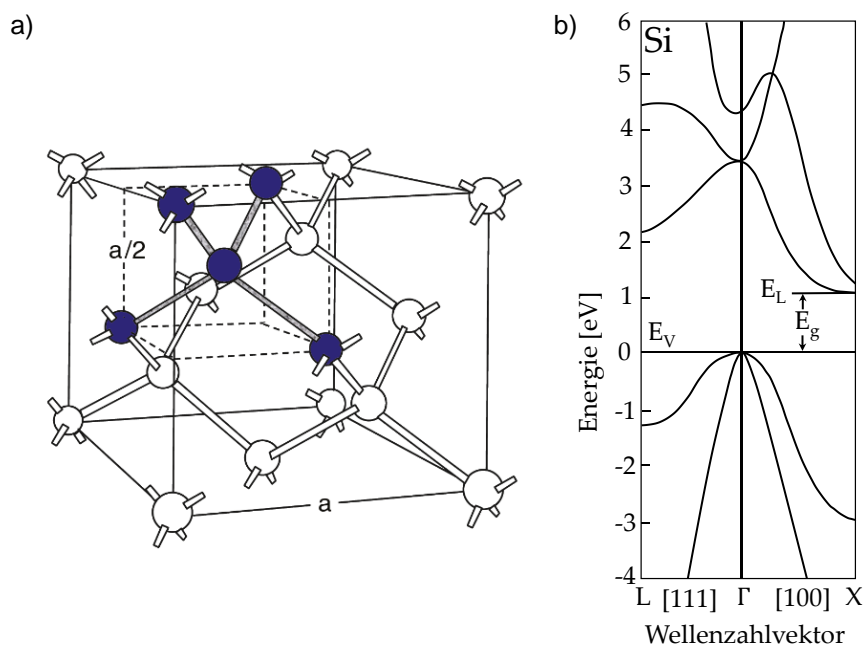


Abbildung 2.1: a) Dreidimensionale Darstellung des Diamantgitters eines Silizium-Kristalls aus ^[22]. Die dunklen Atome repräsentieren die Einheitszelle. Die Gitterkonstante beträgt $a = 5,4307 \text{ \AA}$. b) Bänderdiagramm von Silizium nach ^[23].

Für Si gilt bei 0 K, dass das Valenzband voll besetzt ist, während in dem Leitungsband keine Elektronen zu finden sind, sodass sich der Si-Kristall wie ein Isolator verhält. Wird die Temperatur erhöht, so werden vermehrt Elektronen durch die eingebrachte thermische Energie in das Leitungsband angehoben. Dort können sich diese quasi-frei bewegen und somit zur Leitfähigkeit beitragen. Im Valenzband bleiben somit Leerstellen zurück, welche als Löcher bezeichnet werden und ebenfalls zur Leitfähigkeit beitragen. Elektronen und Löcher werden demnach immer als Paar erzeugt, sodass deren Konzentrationen n (Elektronen) und p (Löcher) gleich sind:

$$n = p = n_i \quad (1)$$

n_i wird als intrinsische oder Eigenleitungskonzentration des Halbleiters bezeichnet. Bei 300 K weist reines Si eine intrinsische Ladungsträgerkonzentration

von $\sim 1,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ auf, wobei die Ladungsträgerbeweglichkeiten für Elektronen (e) und Löcher (h) bei $\mu_e = 1350 - 1400 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ und $\mu_h = 450 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ liegen.^[22,28,29] Für Si ergibt sich folglich eine Eigenleitfähigkeit von lediglich $\sim 4 \text{ } \mu\text{Scm}^{-1}$ (Formel (2) unter Berücksichtigung der Gültigkeit von Formel (1)).

$$\sigma = q(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2)$$

σ ist die Leitfähigkeit und q die Elementarladung.

Für technische Anwendungen wird Si somit zumeist dotiert, wodurch sich die Leitfähigkeit des Materials um mehrere Größenordnungen steigern lässt. Dazu werden dem Si, welches vier Valenzelektronen besitzt, Elemente aus der III. Hauptgruppe (Bor, Aluminium, Gallium, Indium) oder der V. Hauptgruppe (Phosphor, Arsen, Antimon) zugefügt. Von technischer Bedeutung sind allerdings nur Bor (B), Phosphor (P) und Arsen (As). Die technische Anwendung von Aluminium (Al), Gallium (Ga) und Indium (In) hingegen ist aufgrund ihrer begrenzten Löslichkeit in Si und ihres zudem großen Diffusionskoeffizienten beschränkt. Ähnlich wie Antimon (Sn), welches sich aufgrund seiner geringen Löslichkeit in Si nur für schwache Dotierungen eignet.^[21]

Elemente der V. Hauptgruppe besitzen fünf Valenzelektronen. Werden sie anstelle eines Si-Atoms in das Kristallgitter eingebaut, so bilden vier der fünf Valenzelektronen kovalente Bindungen zum Si aus. Das fünfte Elektron hingegen ist nur schwach gebunden. Dieses kann somit zur Leitfähigkeit beitragen und diese steigern. Im Bändermodell kann dies durch ein zusätzliches Niveau (Dotierstoffniveau) knapp unterhalb von E_L beschrieben werden. Der Abstand zwischen Dotierstoffniveau und E_L wird als Ionisierungsenergie bezeichnet und beträgt $\Delta W_D = 0,044 - 0,067 \text{ eV}$. Bei 0 K ist jedes Dotierstoffniveau zunächst mit einem Elektron besetzt. Dieses Elektron kann durch thermische Energie von dem Dotierstoffniveau in das Leitungsband angehoben werden und dort zur Leitfähigkeit beitragen.^[22] Die Dotierstoffatome werden folglich als Donatoren bezeichnet. Da die Ionisierungsenergie sehr viel geringer ist als die Bandlückenenergie, lässt sich so die Elektronenkonzentration im Leitungsband im Vergleich zum intrinsischen Halbleiter und somit auch die Leitfähigkeit steigern. Da die Elektronenkonzentration in diesem Fall um mehrere Größenordnungen größer ausfällt als die Löcherkonzentration ($n \gg p$), sind die Elektronen die Majoritätsladungsträger und es wird von einer n-typ Dotierung gesprochen. In Si sind bereits bei $\sim 100 \text{ K}$ alle Dotierstoffniveaus ionisiert, sodass ab dieser Temperatur die Elektronenkonzentration (n) gleich der Dotierstoffkonzentration (N_D) ist.^[22]

Elemente der III. Hauptgruppe hingegen besitzen lediglich drei Valenzelektronen. Werden sie anstelle eines Si-Atoms in das Kristallgitter eingebaut, so können nur drei der vier kovalenten Bindungen ausgebildet werden. Folglich entsteht ein quasi-freies

Loch, welches zur Leitfähigkeit beiträgt. Im Bändermodell wird dies durch ein Energieniveau knapp oberhalb des E_V dargestellt. Die Ionisierungsenergie (Abstand zwischen E_V und Dotierstoffniveau) beträgt $\Delta W_A = 0,044 - 0,160$ eV. Das Dotierstoffniveau kann mit einem thermisch angeregten Elektron aus dem Valenzband besetzt werden, sodass in dem Valenzband ein Loch entsteht, welches zur Steigerung der Leitfähigkeit des Materials beiträgt.^[23] Die Dotierstoffatome werden demnach auch als Akzeptoren bezeichnet. Folglich ist nun p um mehrere Größenordnungen größer als n ($p \gg n$), sodass die Löcher die Majoritätsladungsträger darstellen. In diesem Fall wird von einer p-typ Dotierung gesprochen. Sind alle Dotierstoffatome ionisiert (~ 100 K für Si)^[22], so ist die Löcherkonzentration (p) gleich der Dotierstoffkonzentration (N_A).

Die Steigerung der Leitfähigkeit durch das Einbringen von Dotierstoffatomen ist anhand des elektrischen Widerstands, welcher der inversen elektrischen Leitfähigkeit entspricht, in Abbildung 2.2 beispielhaft für die Dotierung mit Bor und Phosphor gezeigt. Diese Dotierstoffe werden im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

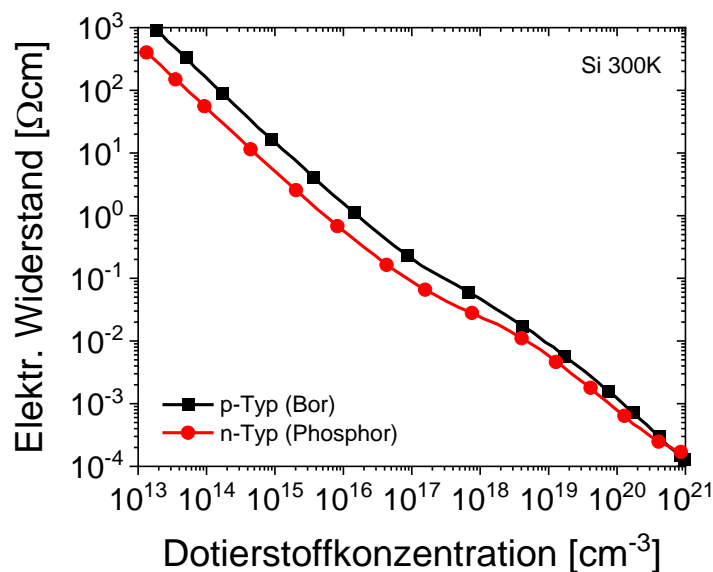


Abbildung 2.2: Elektrischer Widerstand vs. Dotierstoffkonzentration bei $T = 300$ K für Silizium aus ^[23,30].

2.2 Funktionsweise von Schottky-Dioden

Wesentlicher Bestandteil der Schottky-Diode ist der Metall-Halbleiterkontakt. Grundsätzlich wird hierbei zwischen zwei Kontaktarten unterschieden, den ohmschen (sperrfreien) Kontakten und den Schottky-Kontakten (sperrende Kontakte). Der ohmsche Kontakt besitzt eine lineare Strom-Spannungs(IU)-Charakteristik und wird in Schottky-Dioden als Stromzuführung genutzt. Der Schottky-Kontakt hingegen weist eine stark nicht-lineare, gleichrichtende IU-Charakteristik auf, welche durch die Ausbildung einer Potentialbarriere an der Metall-Halbleitergrenzfläche hervorgerufen

wird. Folglich kann der Schottky-Kontakt als Träger der Bauelementfunktion der Schottky-Diode verstanden werden.

2.2.1. Ausbildung einer Potentialbarriere

In einem einfachen, idealisierten Modell ohne die Betrachtung von Oberflächenzuständen und anderen Anomalien, kann die Ausbildung einer Potentialbarriere zwischen einem Metall und einem Halbleiter über den Unterschied ihrer Austrittsarbeiten erklärt werden.

Werden beispielsweise ein Metall mit einer großen Austrittsarbeit (ϕ_M) und ein n-Halbleiter mit einer vergleichsweise niedrigeren Austrittsarbeit ($\chi_{HL} + \phi_n$) (als separiertes System in Abbildung 2.3a) gezeigt) in Kontakt gebracht, so wird sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ausbilden, indem Elektronen aus dem Halbleiter zum Metall fließen. Durch diesen Vorgang gleichen sich die Ferminiveaus der Materialien an und es entsteht eine Potentialbarriere an deren Grenzfläche (Abbildung 2.3b)). Da Metalle eine hohe Elektronenkonzentration aufweisen, kann der Spannungsabfall und die Eindringtiefe des Feldes im Metall vernachlässigt werden. Demnach fällt das gesamte Potential näherungsweise im Halbleiter über die Länge W ab. Innerhalb der Länge W ist die Anzahl der Majoritätsladungsträger, in diesem Fall Elektronen, verarmt und es verbleiben positive Donatorrümpfe im Halbleiter. Dies ist als Bandverbiegung im Bändermodell sichtbar und wird als Raumladungszone bezeichnet. Bereits 1938 postulierte W. Schottky, dass die Potentialbarriere durch diese ortsfesten Ladungen im Halbleiter zustande kommt.^[31] Aus diesem Grund wird dieses vereinfachte Modell Schottky-Barriere genannt.

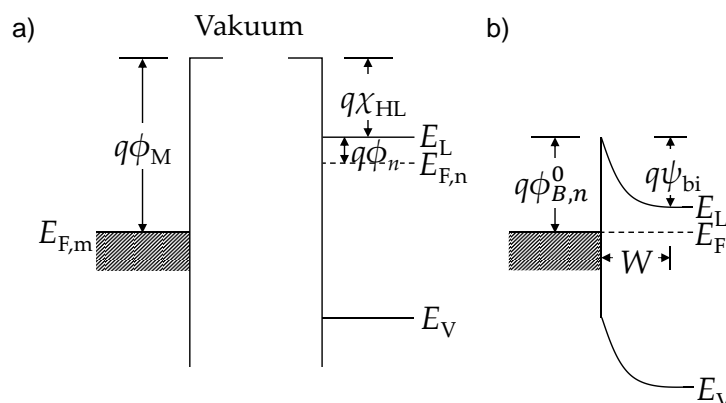


Abbildung 2.3: Banddiagramm eines Metall-Halbleiterkontakts a) als separiertes System und b) im Kontakt nach ^[23].

Die Barrierehöhe $\phi_{B,n}^0$ auf Seiten des Metalls kann für diesen Fall wie folgt berechnet werden:

$$q\phi_{B,n}^0 = q\phi_M - q\chi_{HL} \quad (3)$$

ϕ_M ist die Austrittsarbeit des Metalls, χ_{HL} entspricht der Elektronenaffinität des Halbleiters und q ist die Elementarladung. Auf Seiten des Halbleiters hingegen ergibt sich das so genannte Built-in-Potential ψ_{bi} . Wird anstelle eines n-Halbleiters ein p-Halbleiter betrachtet, so ergibt sich für den Fall, dass das Metall eine kleinere Austrittsarbeit als der p-Halbleiter besitzt, die folgende Barrierehöhe $\phi_{B,p}^0$:

$$q\phi_{B,p}^0 = E_g - q(\phi_M - \chi_{HL}) \quad (4)$$

E_g bezeichnet die Bandlücke des Halbleiters. In der Praxis werden diese Relationen (Formeln (3) und (4)) aber zumeist nicht erreicht, da sich die Ladungsträgerverteilung einer realen Metall-Halbleitergrenzfläche von diesem einfachen, idealisierten Modell unterscheidet. Zwei der Hauptgründe dafür sind unvermeidbare Grenzflächenschichten (z.B. durch die chemische Reaktion der Ausgangsmaterialien oder eine dünne Oxidschicht) und Grenzflächenladungen.^[23] Ist die Ladungsträgerdichte der Grenzflächenladungen sehr hoch, so wird die Bandverbiegung nicht durch die Raumladung im Halbleiter, sondern durch die Umverteilung der Grenzflächenladungen hervorgerufen. Das Fermi-niveau wird folglich durch die Grenzflächenladungen festgesetzt (Fermi-Level-Pinning) und die Barrierehöhe ist weitestgehend unabhängig von der Wahl des Metalls und dessen Austrittsarbeit.^[32]

2.2.2 Ladungsträgertransportmechanismen

Wird eine Spannung in Durchlassrichtung ($U > 0$) an eine n-Typ Schottky-Diode angelegt, führt dies zu einer Reduzierung der Barriere auf Seiten des Halbleiters um qU (Abbildung 2.4). Daraus ist bereits ersichtlich, dass die Elektronen mit steigender Spannung eine immer geringere Barriere überwinden müssen. Erreicht die angelegte Spannung die Größe des Built-in-Potentials ψ_{bi} , so ist die Barriere vollständig abgebaut und es kommt zu einem schlagartigen Anstieg des Stroms. Diese Spannung wird auch als Schwellspannung oder Einschaltspannung der Diode bezeichnet. Beim Anlegen einer Spannung in Sperrrichtung ($U < 0$) wird die Barriere auf Seiten des Halbleiters hingegen um qU erhöht. Da die Majoritätsladungsträger in diesem Fall allerdings vom Metall in den Halbleiter fließen, ist hier die Barrierehöhe $\phi_{B,n}$ von Bedeutung, welche somit für das sperrende Verhalten verantwortlich ist. Diese ergibt sich zu $\phi_{B,n} = \phi_{B,n}^0 - \Delta\phi$, wobei $\Delta\phi$ die spannungsabhängige Reduzierung der Barrierehöhe beschreibt, welche durch die Anwesenheit eines durch induzierte Spiegelladungen hervorgerufen elektrischen Feldes zu Stande kommt (Schottky-Effekt oder Image-Force Lowering) (Abbildung 2.4a)).^[23,33]

Die in einer Schottky-Diode in Durchlassrichtung auftretenden Haupttransportmechanismen sind in Abbildung 2.4b) für den Fall einer n-Halbleiter Schottky-Diode dargestellt (die umgekehrten Prozesse finden in Sperrrichtung statt):^[23,33]

- (1) Emission von Majoritätsladungsträgern über die Barriere vom Halbleiter in das Metall
- (2) Quantenmechanisches Tunneln der Majoritätsladungsträger
- (3) Minoritätsladungsträgerinjektion vom Metall in den Halbleiter

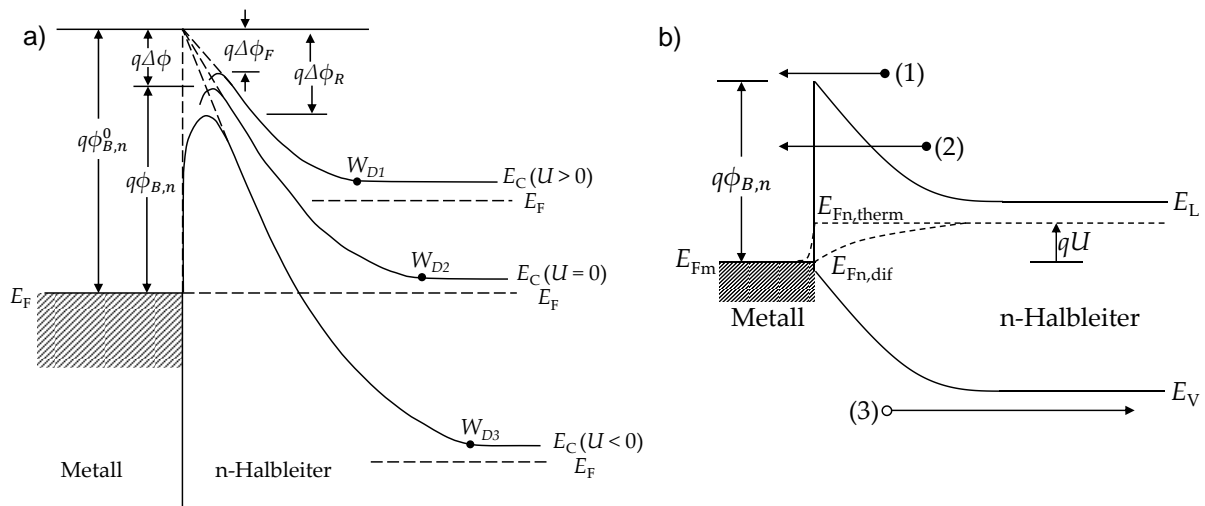


Abbildung 2.4: a) Mit der angelegten Spannung variierendes Banddiagramm eines Metall-Halbleiterkontakts unter Berücksichtigung des Schottky-Effekts nach ^[23]. b) Haupttransportmechanismen in einer n-Halbleiter Schottky-Diode bei angelegter Spannung U in Flussrichtung nach ^[23].

In Schottky-Dioden findet der Ladungstransport hauptsächlich über die Majoritätsladungsträger statt, sodass die Prozesse (1) und (2) die dominierenden Transportmechanismen darstellen. Während die Emission über die Barriere für moderat dotierte Halbleiter überwiegt, gewinnt quantenmechanisches Tunneln für hoch dotierte Halbleiter an Bedeutung.

Im Folgenden soll zunächst auf Punkt (1), die Emission von Majoritätsladungsträgern über die Barriere, eingegangen werden. Bevor es allerdings zu solch einer Emission von Elektronen über die Barriere kommen kann, müssen diese vom Inneren des Halbleiters zur Metall-Halbleiter-Grenzfläche gelangen. Dieser Transportprozess wird in der Raumladungszone durch Diffusion und den durch das elektrische Feld hervorgerufenen Drift bestimmt. Da sich dieser Transportprozess in Serie zum Emissionsprozess über die Barriere befindet, wird der Stromfluss durch den Prozess limitiert, welcher das größere Hindernis für den Elektronentransport darstellt.

Laut der Diffusionstheorie von Wagner^[34], Schottky und Spence^[35], welche die aus historischer Sicht zuerst zu nennende Theorie darstellt, ist der Strom durch die Diffusion und den Drift in der Raumladungszone begrenzt. Die Konzentration der

Ladungsträger im Halbleiter unmittelbar an der Grenzfläche zum Metall verändert sich, gemäß dieser Theorie, durch eine angelegte Spannung nicht. Dies ist gleichbedeutend damit, dass das Quasi-Fermilevel in der Raumladungszone des Halbleiters abfällt und an der Grenzfläche zum Metall mit dem Quasi-Fermilevel des Metalls übereinstimmt (Abbildung 2.4, $E_{Fn,dif}$). Unter dieser Annahme kann der Strom einer n-Halbleiter Schottky-Diode wie folgt beschrieben werden:

$$I = Aq \left(n\mu_e E + D_e \frac{dn}{dx} \right) \quad (5)$$

A ist die effektive Diodenfläche, n die Elektronenkonzentration im n-Halbleiter und μ_e deren Ladungsträgerbeweglichkeit. E beschreibt das elektrische Feld der Barriere und D_e ist die Diffusionskonstante für Elektronen im n-Halbleiter. Durch das Anwenden dieser allgemeinen Formel auf den hier vorliegenden Fall einer Schottky-Barriere ergibt sich Gleichung (6), wobei Umformungen, Randbedingungen und Annahmen in der Literatur zu finden sind:^[23,33]

$$I = Aq\mu_e N_C E_m \exp\left(-\frac{q\Phi_{B,n}}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right] = I_{S,D} \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right] \quad (6)$$

N_C ist die effektive Zustandsdichte im Leitungsband des Halbleiters, E_m die maximale elektrische Feldstärke, welche spannungsabhängig ist, $\Phi_{B,n}$ beschreibt die Barrierehöhe und $I_{S,D}$ den Sättigungsstrom.

Dem gegenüber steht die thermionische Emissionstheorie (TE) von Bethe, bei welcher die Emission über die Barriere den Strom-limitierenden Faktor darstellt.^[36] Hierbei wird angenommen, dass das Quasi-Fermilevel der Majoritäten über die gesamte Raumladungszone konstant bleibt (Abbildung 2.4, $E_{Fn,therm}$). Somit ergibt sich der Strom vom Halbleiter (HL) in das Metall (M) zu:^[23]

$$I_{HL \rightarrow M} = A \int_{E_{Fn,therm} + q\Phi_{B,n}}^{\infty} qv_x dn \quad (7)$$

$E_{Fn,therm} + q\Phi_{B,n}$ stellt die minimal benötigte Energie zum Überwinden der Barriere dar und v_x ist die Geschwindigkeit der Ladungsträger in Transportrichtung. Unter der Annahme, dass die Elektronen im Leitungsband nur kinetische Energie besitzen (Umformungen, Annahmen und Randbedingungen siehe Literatur ^[23,24,33]), ergibt sich:^[23]

$$I_{HL \rightarrow M} = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{B,n}}{kT}\right) \exp\left(\frac{qU}{kT}\right) \quad (8)$$

A^* bezeichnet hierbei die materialabhängige effektive Richardson Konstante. Diese beträgt ca. $112 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ für n-typ und ca. $32 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ für p-typ Si.^[37] T ist die Temperatur und k die Boltzmann Konstante. Unter Berücksichtigung des ebenfalls

auftretenden Stromflusses vom Metall in den Halbleiter, welcher sich aus Formel (8) für den Fall einer von der Spannung unbeeinflussten Barrierenhöhe ergibt ($V = 0$), kann der Gesamtstrom wie folgt berechnet werden:

$$I = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{B,n}}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right] = I_{S,TE} \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right] \quad (9)$$

$I_{S,TE}$ beschreibt den Sättigungsstrom.

Die Diffusions- und die Emissionstheorie beschreiben somit zwei Extremfälle, deren jeweilige Formeln zur Berechnung des Stroms sich im Grunde aber sehr ähneln (Formeln (6) und (9)). Der Unterschied zwischen den Theorien ist in dem Sättigungsstrom zu finden, welcher für die Diffusionstheorie ($I_{S,D}$) von der Spannung abhängt und weniger stark von der Temperatur als $I_{S,TE}$ im Falle der Emissionstheorie.^[23] Im Vergleich mit Experimenten hat sich gezeigt, dass für moderate Durchlassspannungen und Dotierstoffkonzentrationen der Ladungsträgertransport in Materialien mit vergleichsweise hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten wie dem in dieser Arbeit verwendeten Si mittels der thermionischen Emissionstheorie beschrieben werden kann.^[23]

Wird allerdings die Dotierstoffkonzentration in Si erhöht, so tragen neben der thermionischen Emission auch Tunnelprozesse zum Stromfluss bei (Prozess (2) in Abbildung 2.4), sodass die thermische Emissionstheorie angepasst werden muss. Dies ist anhand eines entarteten n-Halbleiters in Abbildung 2.5 gezeigt.

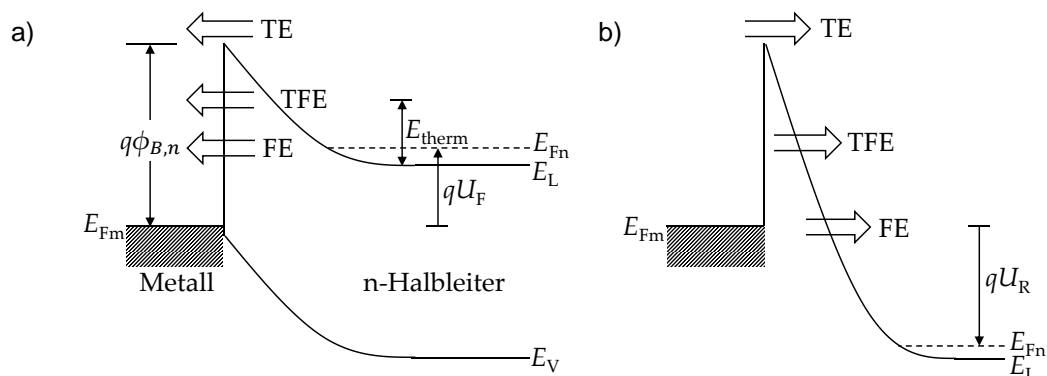


Abbildung 2.5: Energetisches Banddiagramm eines Schottky-Kontakts (entarteter n-Halbleiter) und die zugehörigen Ladungsträgerströme in a) Durchlassrichtung (angelegte Spannung U_F) und b) Sperrrichtung (angelegte Spannung U_R) nach ^[23]. Die Ladungsträgerströme sind mit TE für thermionische Emission, TFE für thermionische Feldemission und FE für Feldemission gekennzeichnet.

Für den Fall eines hochdotierten (entarteten) Halbleiters kommt der Stromfluss bei geringen Temperaturen allein durch den Tunnelprozess von Elektronen durch die Barriere mit Energien nahe der Fermienergie des Halbleiters (E_{Fn}) zu Stande. Dies wird als Feldemission (FE) bezeichnet. Werden die Ladungsträger vor dem Tunnelprozess zunächst um E_{therm} thermisch angeregt (gesteigerte Temperatur), wird von

thermionischer Feldemission (TFE) gesprochen. Die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt im Vergleich zu FE, da die Elektronen eine dünnere und weniger hohe Barriere vor sich sehen. Wird die Temperatur weiter gesteigert, sodass alle Elektronen genug Energie besitzen um über die Barriere zu gelangen, kann der Tunnelstrom vernachlässigt werden und der Ladungstransport findet rein durch die oben bereits diskutierte TE statt. Die relativen Anteile dieser Stromkomponenten hängen somit von der vorherrschenden Temperatur und der Dotierstoffkonzentration des Halbleiters ab. Unter Zuhilfenahme des Parameters der charakteristischen Tunnelenergie (siehe Formel (10)) im Bezug zur thermischen Energie $U_{th} = kT/q$, kann eine erste Abgrenzung zwischen den Bereichen der TE, TFE und FE definiert werden.

$$E_{00} \equiv \frac{q\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_D}{\epsilon_s \epsilon_0 m^*}} = 1,86 * 10^{-14} \sqrt{\frac{N_D}{\epsilon_s \left(\frac{m^*}{m_0}\right)}} [eV] \quad (10)$$

N_D ist die Dotierstoffkonzentration des Halbleiters, \hbar die Plancksche Konstante, ϵ_0 die Permittivitätszahl im Vakuum, ϵ_s die Permittivität des Halbleiters und m^* und m_0 sind die effektive Masse der Majoritätsladungsträger und die freie Elektronenmasse.

TE dominiert für $qE_{00} \ll kT$, FE für $qE_{00} \gg kT$ und TFE für $kT \approx qE_{00}$. Werden nun für eine erste Abschätzung die Bereiche wie folgt konkretisiert:

$$\text{TE: } qE_{00} \leq 0,2 kT, \text{ FE: } qE_{00} \geq 5 kT \text{ und TFE: } 0,2 kT < qE_{00} < 5 kT$$

ergeben sich für n-Silizium mit einer effektiven Masse von $0,3m_0$ bei Raumtemperatur $T = 300 \text{ K}$:

$$\text{TE: } N_D \leq 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}, \text{ FE: } N_D \geq 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ und TFE: } 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} < N_D < 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

(Abbildung 2.6).^[38,39]

Hierbei ist zu beachten, dass die effektive Masse für n- und p-typ Si variiert und zudem von der Dotierstoffkonzentration abhängt, sodass diese von dem genannten Wert abweichen kann. Dennoch kann aus dieser ersten Abschätzung die Erkenntnis gewonnen werden, dass für diese Arbeit, in welcher Dotierstoffkonzentrationen bis $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ verwendet werden, lediglich TE und TFE betrachtet werden müssen, sodass FE im Folgenden außen vorgelassen werden kann.

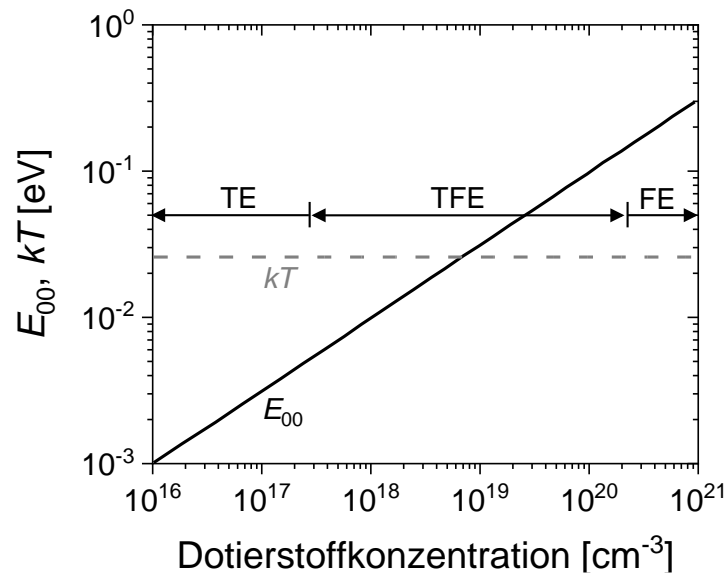


Abbildung 2.6: E_{00} als Funktion der Dotierstoffkonzentration für Silizium mit $m^*/m_0 = 0,3$ bei $T = 300$ K.^[38]

Eine um den auftretenden Tunnelprozess erweiterte Emissionstheorie zur Beschreibung von TFE wurde sowohl von Padovani und Stratton^[40] als auch von Crowell und Rideout^[41] entwickelt. Laut dieser Theorie ergibt sich der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung für TFE wie folgt:

$$I = I_{S,TFE} \exp\left(\frac{U}{E_0}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{U}{U_{th}}\right)\right] \quad (11)$$

$I_{S,TFE}$ bezeichnet den Sättigungsstrom. Der Parameter E_0 (siehe Formel (12)) dient dazu die charakteristische Tunnelenergie E_{00} (siehe Formel (10)) mit der thermischen Energie $U_{th} = kT/q$ in Bezug zu setzen.

$$E_0 = E_{00} \coth\left(\frac{E_{00}}{U_{th}}\right) \quad (12)$$

Der Sättigungsstrom ergibt sich zu:

$$I_{S,TFE} = AA^* T^2 \exp\left(\frac{-\xi}{V_{th}}\right) \frac{\sqrt{\pi E_{00} (q\Phi_{B,n} - U - \xi)}}{V_{th} \cosh\left(\frac{E_{00}}{U_{th}}\right)} \exp\left(\frac{-q\Phi_{B,n} + \xi}{E_0}\right) \quad (13)$$

ξ beschreibt die Differenz zwischen Fermienergie und dem Leitungsbandminimum.

Neben der bereits betrachteten Temperatur- und Dotierstoffkonzentrationsabhängigkeit des Übergangs von TE nach TFE, ist dieser zudem von der an die Schottky-Diode angelegten Spannung abhängig. Die obere Spannungsgrenze für TFE kann aus Formel (14) abgeschätzt werden:^[42]

$$U < \phi_{B,n} - \xi - \frac{3E_{00} \cosh^2\left(\frac{E_{00}}{U_{th}}\right)}{2 \sinh^3\left(\frac{E_{00}}{U_{th}}\right)} \quad (14)$$

2.2.3 Hochfrequenzeigenschaften von Schottky-Dioden

Eine wichtige Eigenschaft, über die die Eignung von Dioden für Hochfrequenzanwendungen definiert werden kann, ist ihr Schaltverhalten. Dieses wird maßgeblich durch die Eigenschaften der verwendeten Halbleitermaterialien, sowie des gewählten Diodentypen und dessen geometrischen Abmessungen vorgegeben. Als zwei wesentliche Materialparameter sind in diesem Zusammenhang die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Ladungsträgerkonzentration zu nennen. Während die Ladungsträgerbeweglichkeit durch die Wahl des Halbleitermaterials und dessen Qualität vorgegeben wird und möglichst hoch gewählt werden sollte, kann die Ladungsträgerkonzentration durch die Dotierung des verwendeten Halbleiters eingestellt werden. In Bezug auf den Einfluss der Diodenstruktur, lassen sich mehrere Vorteile der hier verwendeten Schottky-Diode als Majoritätsladungsträger dominiertes Bauteil hervorheben. In pn- und pin-Dioden, in denen der Ladungsträgertransport über die Minoritäten stattfindet, müssen für einen Schaltvorgang (Spannungswechsel vom Durchlassbereich in den Sperrbereich) zunächst die in der Raumladungszone gespeicherten Minoritätsladungsträger abgebaut werden. Dieser Entladevorgang wird als Sperrverzögerungszeit (*engl.* reverse recovery time) bezeichnet und liegt im Bereich von μs bis bestenfalls einigen ns, was den Einsatz dieser Diodenarten in Hochfrequenzanwendungen limitiert. Hier liegt der Vorteil von Schottky-Dioden. Sie besitzen keine Sperrverzögerungszeiten, da es sich bei diesen um unipolare Bauelemente handelt und dementsprechend der Stromtransport, wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben, hauptsächlich über die Majoritätsladungsträger stattfindet. Zudem weisen Schottky-Dioden eine geringere Einschaltspannung bei hohen Stromdichten in Durchlassrichtung auf, was die Schaltfrequenzen zusätzlich positiv beeinflusst. Da dies aber zumeist mit hohen Sperrstromdichten und einer reduzierten Durchbruchspannung einhergeht, ist der Einsatz von Hochfrequenz-Schottky-Dioden zumeist auf Anwendungen im Kleinspannungsbereich limitiert.^[11,12]

Ein Maß, um das Schaltverhalten von Dioden miteinander vergleichen zu können, ist deren Grenzfrequenz (f_c , *engl.* cut-off frequency). Diese kann auf verschiedene Weisen definiert werden.

Eine Möglichkeit ist die Definition über den Abfall der Ausgangsleistung der Diode um 3 dB, welche auch im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung der Grenzfrequenz herangezogen wird. Dabei entspricht f_c der Frequenz $f_{-3\text{dB}}$, bei der sich die

Ausgangsleistung der Diode halbiert hat. Zumeist wird diese Interpretation der Grenzfrequenz für in Schaltkreise integrierte Dioden genutzt, um den Frequenzbereich zu definieren, in welchem der Schaltkreis funktionsfähig ist.

Ein weitere Möglichkeit f_c anzugeben und dabei nur die reinen Diodeneigenschaften zu betrachten, bietet die Definition über die Gleichrichtung der Diode. Dazu wird das Kleinsignalersatzschaltbild einer Schottky-Diode herangezogen (Abbildung 2.7). Es besteht aus der Parallelschaltung des nichtlinearen Widerstands der Schottky-Barriere R_b , welcher für die Gleichrichtung der Diode verantwortlich ist, und der Sperrschichtkapazität C_j in Reihe mit dem Serienwiderstand R_s . R_s umfasst neben dem Bulk-Widerstand des Halbleiters auch den Kontaktwiderstand.^[11,43]

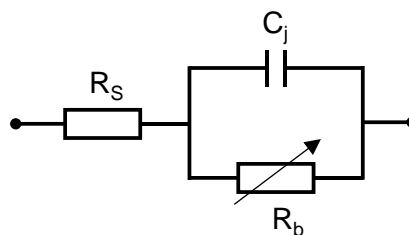


Abbildung 2.7: Kleinsignalersatzschaltbild einer Schottky-Diode bestehend aus dem Serienwiderstand R_s , der Sperrschichtkapazität C_j und dem nichtlinearen Widerstand der Schottky-Barriere R_b .

Bei kleinen Frequenzen dominiert der Stromfluss über den nichtlinearen Widerstand, sodass eine Gleichrichtung des Signals auftritt. Bei hohen Frequenzen hingegen wird der Stromfluss über die Kapazität kurzgeschlossen, sodass eine Gleichrichtung verhindert wird. Letzteres tritt ab der Frequenz auf, bei der R_s der Reaktanz des kapazitiven Elements $X_C = \frac{1}{\omega C_j}$ entspricht. Diese Frequenz wird als $f_{C\text{-Schottky}}$ bezeichnet und ergibt sich zu:^[43-45]

$$f_{C\text{-Schottky}} = \frac{1}{2\pi R_s C_j} \quad (15)$$

Um hohe Grenzfrequenzen zu erreichen, ist es somit wichtig den Serienwiderstand und die Kapazität der Diode zu minimieren (Formel (15)). Eine Reduzierung des Serienwiderstands umfasst die Realisierung eines niedrigen Kontaktwiderstands sowie geringer Schichtwiderstände der verwendeten Metalle und des Halbleiters (idealerweise $< 1 \Omega$). In vertikal aufgebauten Dioden, wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden, muss zudem die Kontaktfläche klein gehalten werden, da die Kapazität mit dieser skaliert.^[11,12]

2.2.4 Schottky-Dioden als Frequenzvervielfacher

Werden nichtlineare Bauelemente, wie Dioden, mit einem zeitlich variierenden Eingangssignal angeregt, so werden neben der Eingangsfrequenz auch Vielfache

dieser als Ausgangssignal erzeugt. Um dies genauer zu verdeutlichen, sollen zunächst die Begriffe der Linearität und Nichtlinearität definiert werden.

Unter Linearität wird die Eigenschaft eines Bauteils verstanden eine zur Anregungsgröße proportionale Ausgangsgröße zu erzeugen. Dies ist in Abbildung 2.8a) beispielhaft anhand eines ohmschen Widerstands gezeigt, dessen Proportionalitätsfaktor zwischen Spannung U und Strom I gemäß dem ohmschen Gesetz genau dem elektrischen Widerstand R entspricht. Demnach ist die Strom-Spannungskennlinie eine Gerade mit der Steigung $1/R$. Die Proportionalität zwischen Eingangs- und Ausgangsgröße hat zur Folge, dass bei einer Anregung mit einem zeitlich variierenden Eingangssignal mit der Frequenz ω_1 , das Ausgangssignal dieselbe Frequenz aufweist und keine weiteren spektralen Anteile auftreten (Abbildung 2.8a) – $I(\omega)$).

Da bei der Nichtlinearität die Proportionalität zwischen Eingangs- und Ausgangsgröße nicht gegeben ist, hängt das Ausgangssignal eines solchen Bauteils von der momentanen Anregungsamplitude ab. Dies ist in Abbildung 2.8b) beispielhaft anhand einer Knickgeraden gezeigt. Diese sperrt den Stromfluss bei einer negativen angelegten Spannung (Bereich 1) und weist bei positiven angelegten Spannungen einen linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung auf (Bereich 2).

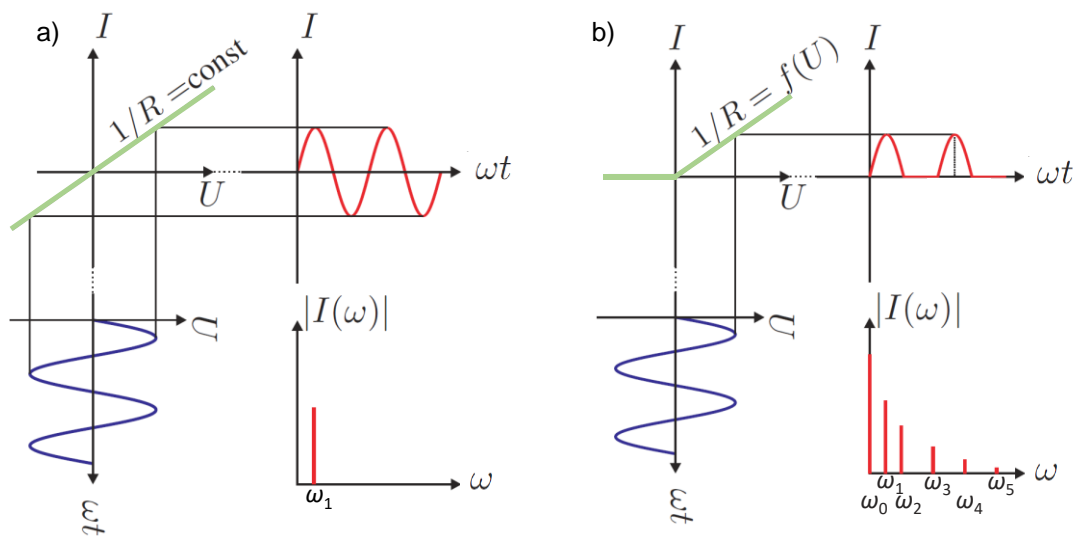


Abbildung 2.8: Anregung einer a) linearen und b) nichtlinearen Kennlinie mittels monofrequenter Wechselspannung aus ^[46].

Wird diese Kennlinie so angesteuert, dass beide Bereiche (1 und 2) dieser Kennlinie durchlaufen werden, so enthält das Ausgangssignal neben dem Gleichstromanteil (ω_0) und der Grundfrequenz (ω_1) auch höhere, zu dieser Grundfrequenz harmonische, Frequenzanteile (Abbildung 2.8b) – $I(\omega)$).^[46]

Auch die Stromspannungscharakteristik einer Diode weist solch eine Nichtlinearität zwischen Strom und Spannung auf. Wird die Diode mit einem Eingangssignal der Form:

$$U(t) = U_{SS} + \Delta U_{SS} \cos(\omega t + \theta) \quad (16)$$

angeregt, wobei U_{SS} den Gleichspannungsanteil, ΔU_{SS} die Amplitude der Wechselspannung, ω die Kreisfrequenz, t die Zeit und θ den Phasenwinkel angibt, so kann der resultierende Strom durch eine Fourier Reihe beschrieben werden:

$$I(t) = \sum_{n=0}^{\infty} I_n \cos(n\omega t + n\theta) \quad (17)$$

$$= I_0 + I_1 \cos(\omega t + \theta) + I_2 \cos(2\omega t + 2\theta) + I_3 \cos(3\omega t + 3\theta) \dots$$

Die Fourierkoeffizienten I_n geben dabei den Gewichtungsfaktor der jeweiligen Frequenzkomponenten und somit das Signallevel an. Während I_0 folglich das Signallevel des Gleichstromanteils angibt, beschreibt I_1 das Signallevel der Fundamentalwelle (bei der Eingangs- oder Grundfrequenz) und alle weiteren Fourierkoeffizienten das Signallevel der durch die Diode generierten höheren Harmonischen (Vielfache der Eingangsfrequenz). Die Fourierkoeffizienten können im Fall einer statischen Kennlinie aus der Taylorentwicklung im entsprechenden Arbeitspunkt gewonnen und folglich mittels der Formeln (18) für gerade und (19) für ungerade Fourierkoeffizienten berechnet werden.^[47,48]

$$I_{2n} = \sum_{m=n}^{\infty} \frac{1}{2^{2m-1} (m-n)! (m+n)!} \left. \frac{d^{2m} I}{dU^{2m}} \right|_{I_{SS}, U_{SS}} (\Delta U_{SS})^{2m} \quad (18)$$

$$I_{2n+1} = \sum_{m=n}^{\infty} \frac{1}{2^{2m} (m-n)! (m+n+1)!} \left. \frac{d^{2m+1} I}{dU^{2m+1}} \right|_{I_{SS}, U_{SS}} (\Delta U_{SS})^{2m+1} \quad (19)$$

Somit kann die Berechnung der Fourierkoeffizienten direkt aus der IU-Charakteristik der Diode erfolgen. Wird zudem ein kleiner Eingangsspiegel $\Delta U_{SS} \ll 1$ V betrachtet, so lassen sich die Formeln (18) und (19) vereinfachen, indem die Summen auf ihren ersten Summanden reduziert werden. Da im Rahmen dieser Arbeit nur die durch die Diode erzeugte 2. Harmonische (Signalanteil mit der Frequenz 2ω) und die 3. Harmonische (Signalanteil mit der Frequenz 3ω) betrachtet werden, ist die angesprochene Vereinfachung nachfolgend nur für I_2 und I_3 gezeigt:

$$I_2 = \Delta U_{SS}^2 \cdot \left. \frac{1}{4} \frac{d^2 I}{dU^2} \right|_{I_{SS}, U_{SS}} = \Delta U_{SS}^2 \cdot I_2^* \quad (20)$$

$$I_3 = \Delta U_{SS}^3 \cdot \frac{1}{24} \frac{d^3 I}{dU^3} \Big|_{I_{SS}, U_{SS}} = \Delta U_{SS}^3 \cdot I_3^* \quad (21)$$

I_2^* und I_3^* stellen dabei Vorfaktoren dar, welche für die Kennlinienauswertung in Kapitel 7.4 herangezogen werden.

2.3 Konzept der Raumechounterdrückung in Funketiketten

Die in dieser Arbeit thematisierte Diodenstruktur soll, wie bereits in der Einleitung angedeutet, als Frequenzvervielfacher zur Raumechounterdrückung in chiplosen Funketiketten verwendet werden. Aus diesem Grund wird im Folgenden zunächst das zugrundeliegende Konzept solch einer chiplosen Funketikette vorgestellt, welches im Kontext des INTERREG V Projekts „Druckbare RFID-Tags für Massenmärkte (DruIDe)“ entwickelt wurde.^[49]

Da die Funketikette aus Kostengründen keinen Logikchip enthalten soll, wird im Rahmen dieses Projektes der Ansatz verfolgt, die Information im Frequenzspektrum der Funketikette zu speichern. Eine Herausforderung dabei ist die Unterdrückung von Störsignalen, wie dem Raumecho, welche das Funketikettensignal überlagern und somit zu einem fehlerhaften Auslesen der Information führen können. Im Rahmen des Projekts soll dies umgangen werden, indem eine Diode in die Funketikettenstruktur integriert wird. Wie im vorherigen Kapitel erklärt, sind Dioden in der Lage höhere Harmonische der Eingangsfrequenz zu erzeugen. Somit kann für die Anregung und Detektion der Funketikette ein unterschiedliches Frequenzband verwendet werden, wodurch eine Unterscheidbarkeit des Funketikettensignals von Streusignalen aufgrund von Umgebungsreflexen (Raumechounterdrückung) erreicht wird.^[9]

In Abbildung 2.9 ist der Aufbau, sowie die Funktionsweise solch einer Funketikette schematisch gezeigt.

Das vom Lesegerät ausgestrahlte Signal mit variierender Frequenz von $\omega_{C,Start}$ bis $\omega_{C,Stopp}$ wird über Antenne 1 der Funketikette empfangen. Das Signal wird anschließend durch eine Diode geleitet, welche höhere Harmonische der Anregungsfrequenzen erzeugt (Kapitel 2.2.4). Die erzeugten höheren Harmonischen werden anschließend für die Informationsspeicherung/Codierung genutzt.

Für die Codierung enthält die Funketikette verschiedene Resonatoren (Frequenzfilter), welche eine Reihe von Frequenzeinbrüchen (*engl.* notches) in dem Frequenzspektrum der Funketikette generieren. Die An- oder Abwesenheit der Frequenzeinbrüche im Frequenzspektrum kann unter Verwendung der Binärcodierung als 0 oder 1 interpretiert werden (Abbildung 2.9, Spektrum).^[4,50,51] Das codierte Signal wird über Antenne 2 abgestrahlt und kann vom Lesegerät detektiert und ausgewertet werden.

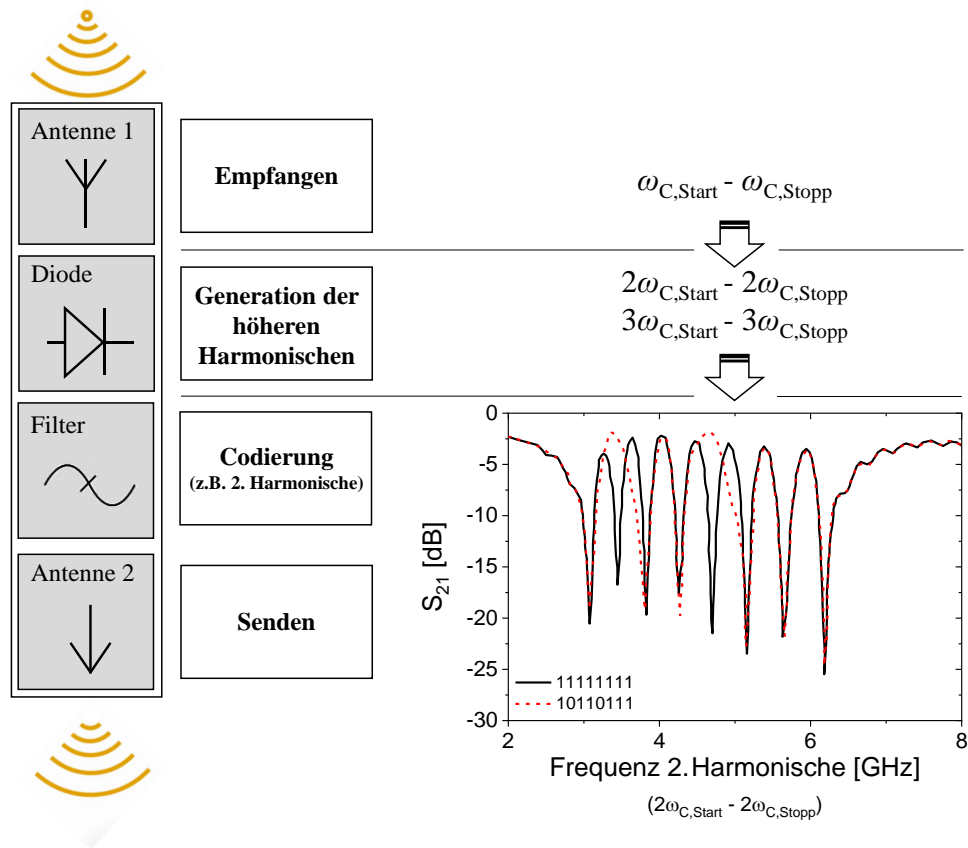


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung einer Funketikette mit integrierter Diode zur Raumechounterdrückung (links) und deren schematisch dargestellte Funktionsweise verändert nach ^[52] (© 2017 IEEE) (rechts).

Durch die Anwendung als Frequenzvervielfacher zur Raumechounterdrückung in chiplosen Funketiketten ergeben sich folgende Anforderungen an die Diodenstruktur:

1. Die Diodenstruktur sollte druckbar und somit kostengünstig herstellbar sein.
2. Die Diode sollte Schaltfrequenzen im UHF-Bereich aufweisen, damit Auslesereichweiten von einigen Metern realisiert werden können.
3. Die Diodenstruktur sollte mechanisch flexibel sein, um die Funketikette auf unterschiedlich geformte Untergründe aufbringen zu können.

3. Mess- und Analysemethoden

In dem folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Mess- und Analysemethoden vorgestellt.

3.1 Methoden zur Strukturauflösung

Um die Struktur der Si- μ -Konen, welche sich durch die Lasermaterialbearbeitung von Si-NP-Dünnschichten bilden und im Rahmen dieser Arbeit zur Realisierung von Schottky-Dioden eingesetzt werden sollen, hinsichtlich der Kristallinität des Si genauer zu untersuchen, werden im Rahmen dieser Arbeit die Raman Spektroskopie und die Transmissionselektronenmikroskopie genutzt.

3.1.1 Raman Spektroskopie

Die Raman Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie Spektroskopietechnik, mithilfe derer Materialien bestimmt und deren Eigenschaften (Kristallinität, Defektdichte, Verunreinigungen und ihre chemische Beschaffenheit, mechanische Verspannungen, etc.) untersucht werden können.^[53,54] Dazu wird die Probe mit monochromatischer Laserstrahlung angeregt. Neben der elastischen Streuung, auch Rayleigh Streuung genannt, welche den Hauptteil des rückgestreuten Lichts ausmacht und bei welcher es zu keinem Energieaustausch mit der Probe kommt, tritt ebenfalls inelastische Streuung auf. Ein Teil der Photonenenergie wird hierbei in Rotations-, Schwingungs- oder elektronische Energie umgewandelt (Stokes Streuung) oder nimmt diese auf (Anti-Stokes Streuung), sodass eine Frequenzverschiebung der rückgestreuten Strahlung detektiert werden kann.^[55] Diese wird als Raman-Verschiebung bezeichnet und gibt einen Aufschluss über das Material und seine Eigenschaften.^[53,55,56]

Im Rahmen dieser Arbeit soll mithilfe der Raman Spektroskopie die Kristallinität von Si untersucht werden. Dazu wird das Raman Spektrum erster Ordnung betrachtet, welches eine verlässliche Methode darstellt, um zwischen kristallinen und amorphen Materialien zu unterscheiden.^[56,57] In perfekten Kristallen sind aufgrund des Impulserhaltungssatzes nur Phononenmoden nahe des Zentrums der Brillouinzone durch die Raman Spektroskopie detektierbar.^[53] Dies hängt damit zusammen, dass der Impuls des eingestrahnten Photons vernachlässigbar klein gegenüber dem der Phononen ist, sodass nur Phononenmoden mit einem Impuls von Null angeregt werden können. Dies führt bei kristallinem Si zur Ausbildung eines schmalen Peaks bei einer Raman-Verschiebung von $\sim 522 \text{ cm}^{-1}$ (Energieverschiebung durch Anregung des optischen Phonons des Zonenzentrums).^[54,56] In amorphen Materialien ist diese Auswahlregel aufgrund der fehlenden Fernordnung aufgeweitet, sodass das Raman

Spektrum die Phononenzustandsdichte des Materials widerspiegelt. Dies führt in amorphem Si zur Ausbildung eines breiten Raman-Peaks um 480 cm^{-1} .^[56]

Die Messungen findet am DFG-Gerätezentrum ICAN (Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale) der Universität Duisburg-Essen statt. Es wird ein Renishaw InVia Raman Mikroskop in Rückstreu-Geometrie (Gitter mit $2400\text{ Linien mm}^{-1}$) verwendet. Gemessen wird bei Raumtemperatur. Die verwendete Anregungswellenlänge beträgt 532 nm und die Laserintensität $78\text{ }\mu\text{W}$. Der Durchmesser des Laserstrahls beträgt $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$, sodass die Analyse einzelner Si- μ -Konen möglich ist.

3.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist ein bildgebendes Analyseverfahren, bei welchem Proben von hochenergetischen Elektronen durchstrahlt und die transmittierten Elektronen analysiert werden.^[58] Abhängig von der Probenqualität ist durch die hohe Punktauflösung von $\sim 0,14\text{ nm}$ die Abbildung atomarer Strukturen möglich. Um eine ausreichend hohe Elektronentransparenz der zu analysierenden Proben zu erhalten, müssen diese eine Dicke $\leq 100\text{ nm}$ aufweisen. Um dies zu erreichen werden mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) Lamellen aus den in dieser Arbeit thematisierten μ -Konen-Diodenstrukturen herausgeschnitten. Dazu wird in einem ersten Schritt zunächst eine $2,5\text{ }\mu\text{m}$ dicke Platin (Pt) Schicht in einem Bereich von $2\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ auf der Probenoberfläche abgeschieden, um diese vor Ionenstrahlschäden zu schützen. Anschließend wird das Material der umliegenden Flächen mit einem Ga-Ionenstrahl entfernt, um die Lamelle von dem restlichen Festkörper zu trennen. In einem letzten Schritt findet die Ausdünnung der Lamelle statt, um die gewünschte Elektronentransparenz zu erhalten.

Die TEM-Analyse findet am DFG-Gerätezentrum ICAN der Universität Duisburg-Essen statt. Die FIB-Lamellen werden mit einem FIB/SEM DualBeam™ der Firma FEI aus der Konenstruktur einer μ -Konen-Diode geschnitten und anschließend mit dem Cs-aberrationskorrigierten TEM/STEM 2200FS der Firma JEOL analysiert.

3.2 Elektrische Charakterisierung

Die Funktionsweise der μ -Konen-Schottky-Dioden wird untersucht, indem deren DC- und Hochfrequenz-Verhalten charakterisiert wird. Während die DC-Charakterisierung die Messung und Auswertung der IU-Kennlinien der μ -Konen-Schottky-Dioden hinsichtlich der thermionischen Emissions- und thermionischen Feldemissionstheorie (Kapitel 2.2.2) umfasst, werden im Rahmen der Hochfrequenz

Charakterisierung die durch diesen Diodentypen generierten höheren Harmonischen (Kapitel 2.2.4) betrachtet.

3.2.1 DC-Charakterisierung

Die DC-Charakterisierung der μ -Konen-Dioden erfolgt mithilfe des Halbleiter-Charakterisierungssystems 4200-SCS der Firma Keithley Instruments (obere Grenzen des Systems: 210 V, 105 mA, 2,2 W).^[59] Das System ermöglicht Messbereiche für den Strom von 105 nA (nominellen Auflösung von 1 pA) bis 105 mA (nominellen Auflösung von 1 μ A). Die Steuerung der Messung findet über das Anwendungsprogramm KITE (*engl.* Keithley Interactive Test Environment) statt.

Der verwendete Messhalter ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die zu vermessende Probe wird über die gefederten Kontaktstifte des Messhalters kontaktiert (Abbildung 3.1, 1a und 1b), wobei 1a die Kontaktierung für die Topkontakte und 1b den Kontakt für die Substratmetallisierung darstellt. Der Messhalter wird über Koaxialkabel mit dem Halbleiter-Charakterisierungssystem verbunden. Über die mit einer 2 markierten Anschlüsse kann zwischen den Topkontakten der Dioden gewechselt werden, während 3 den Anschluss für die Kontaktierung der Substratmetallisierung darstellt. Um die IU-Charakteristik der Diode zu erhalten, wird zwischen Substratmetallisierung und Topkontakt eine Spannung angelegt, welche von -1 V bis 1 V in 0,005 V Schritten sukzessive erhöht wird, und es wird der resultierende Strom gemessen. Für den Strom wird bei der Messung zudem eine Compliance von 0,1 A eingestellt, um die Dioden zu schützen.

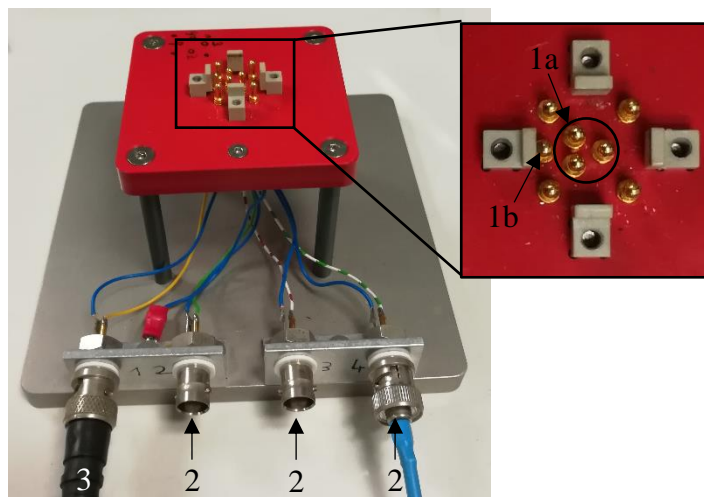


Abbildung 3.1: Für die DC-Charakterisierung der μ -Konen-Schottky-Dioden genutzter Messhalter.

Die IU-Kennlinie einer Diode ist schematisch in Abbildung 3.2 gezeigt. Der Kennlinienverlauf kann, wie in Kapitel 2.2.2 bereits erklärt wurde, über eine Exponentialfunktion beschrieben werden, welche in ihrer einfachen Form auch als Shockley-Gleichung bezeichnet wird:

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{q(U - IR_s)}{kT}\right) - 1 \right] \quad (22)$$

Berücksichtigt wird bei der hier verwendeten Schreibweise, dass mit steigendem Strom ein steigender Anteil der angelegten Spannung über den Kontaktwiderständen und dem Bahnwiderstand der Diode abfällt. Dadurch verringert sich der Betrag der eigentlich an der Schottky-Diode anliegenden Spannung auf $U_{\text{Diode}} = U - IR_s$, wodurch eine implizite Gleichung entsteht. Bei hohen Spannungen wird der Stromfluss folglich durch den Serienwiderstand begrenzt, sodass sich für diese Spannungen statt eines exponentiellen Anstiegs eine lineare Steigung des Stroms mit der Spannung zeigt.

Die Kennlinie einer Diode lässt sich in drei Abschnitte unterteilen. Der grün markierte Bereich ist der Durchlassbereich der Diode. Dort beginnt die Diode ab der Einschaltspannung U_s den Strom zu leiten (Kapitel 2.2.2). U_s kann über den Schnittpunkt der Tangente der IU-Kennlinien bei großen Spannungen (für die μ -Konen-Dioden am Ende des Messbereichs bei 1V) und der Spannungsachse abgeschätzt werden. Der zweite Bereich ist der Sperrbereich der Diode (gelb hinterlegter Bereich), in welchem lediglich ein sehr geringer Strom durch die Diode fließt. Der letzte Bereich wird als Durchbruch der Diode bezeichnet (rot hinterlegt). In diesem wird die Diode trotz Sperrpolung leitend.

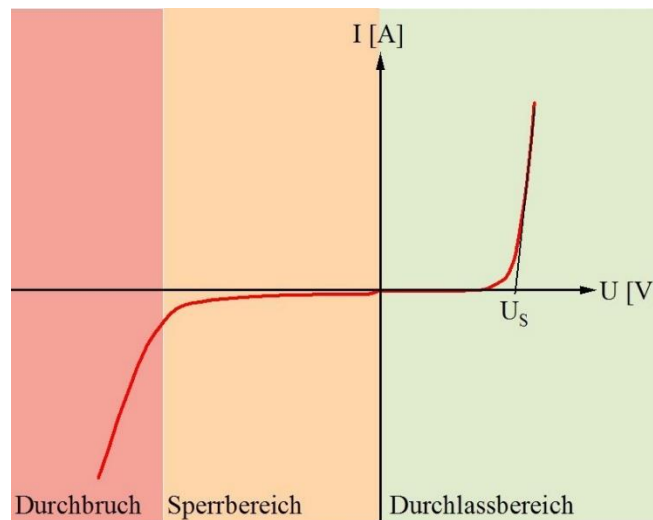


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs-Charakteristik einer Diode.

Ein Maß für die Diodenfunktionalität ist die Gleichrichtung der Diode. Diese wird bestimmt, indem der Stromwert in Durchlassrichtung durch den Stromwert in Sperrrichtung bei einem fixen Betrag der Spannung dividiert wird.

3.2.2 Hochfrequenz-Charakterisierung

Für den Einsatz der μ -Konen-Schottky-Dioden als Frequenzvervielfacher ist deren Fähigkeit bis in den GHz-Bereich höhere Harmonischen zu erzeugen von elementarer Wichtigkeit. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit die Ausgangsleistung (P_{out}) der durch die Diode generierten höheren Harmonischen gemessen und deren Grenzfrequenz $f_{3\text{dB}}$ bestimmt. Dabei wird sich auf die Messung der 2. Harmonischen ($P_{\text{out},2}$) und der 3. Harmonischen ($P_{\text{out},3}$) konzentriert. Als Grenzfrequenz $f_{3\text{dB}}$ wird dann die Frequenz bezeichnet, bei der die jeweilige Ausgangsleistung der durch die Diode generierten höheren Harmonischen um 3 dB abgefallen ist. Der verwendete Messaufbau ist schematisch in Abbildung 3.3 gezeigt.

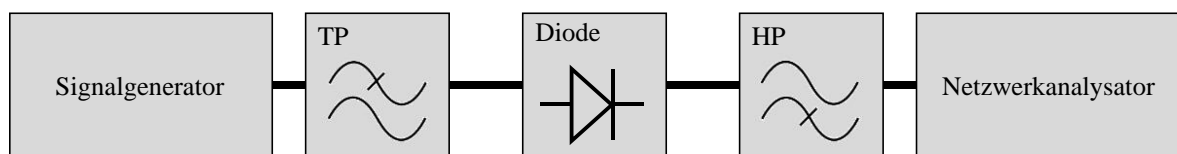


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Messung der Ausgangsleistung der von der Diode generierten höheren Harmonischen.

Durch den verwendeten Signalgenerator (SMB 100.4 (100 kHz – 20 GHz), Rohde & Schwarz) wird eine definierte Eingangsleistung von $P_{\text{in}} = 10$ dBm mit variierender Frequenz generiert. Da der Signalgenerator bei dieser Leistung jedoch Oberwellen erzeugt, wird ein Tiefpassfilter (TP) (TFWL-K-4800M-SfSf, Telemeter Electronic GmbH) vor der zu messenden Diode verwendet, um diese zu unterdrücken und ein Überlagern/Verfälschen des Messsignals zu verhindern. Das Passband des TP erstreckt sich von 10 MHz bis 4,80 GHz, was bei der Wahl des Messbereichs zu beachten ist. Die durch die Diode erzeugten höheren Harmonischen werden dann durch den Netzwerkanalysator (ZVA 40 (10 MHz – 40 GHz), Rohde & Schwarz) detektiert. Dabei wird die Frequenz, bei welcher die Detektion stattfindet, je nach zu messender höherer Harmonischer auf die Anregungsfrequenz abgestimmt, sodass eine synchrone Abrasterung des Anregungs- und Messbereichs erreicht wird. Zur Unterdrückung der Fundamentalwelle, welche zu einer Verzerrung des Messsignals im Netzwerkanalysator führen kann, wird vor diesem ein Hochpassfilter (HP) (TFWH-K-5400M8000M-SfSf TelePur, Telemeter Electronic GmbH) verwendet. Der HP weist ein Passband von 5,40 – 8,00 GHz mit einer 3 dB Grenzfrequenz ($f_{3\text{dB}}$) von 5,00 GHz auf. Aufgrund der festgelegten Größe der Passbänder von TP und HP, wird durch die verwendeten Filter der mögliche Messbereich vorgegeben. Dies ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Aufgetragen ist der jeweilige gemessene S_{21} -Parameter der Filter. Es ist zu erkennen, dass für die Messung der durch die Diode generierten höheren Harmonischen die folgenden Einschränkungen gelten:

Einschränkungen durch den TP mit einem Passband von 10 MHz bis 4,80 GHz:

- Erst ab einer Frequenz von 5,56 GHz werden die Oberwellen durch den TP vollständig unterdrückt, sodass keine Einflüsse der Oberwellen auf das Messsignal der höheren Harmonischen der Diode mehr zu erwarten sind. Dies entspricht einer Anregungsfrequenz von 2,78 GHz für die 2. und 1,85 GHz für die 3. Harmonische.

Einschränkungen durch den HP mit einem Passband von 5,40 GHz bis 8,00 GHz:

- Die Fundamentale wird nur bis zu einer Anregungsfrequenz von 4,00 GHz vollständig durch den HP dämpft.
- Da das Passband des HP nur bis 8,00 GHz reicht (Einschub Abbildung 3.4), kann das Signal der 2. Harmonischen nur bis Anregungsfrequenzen von 4,00 GHz und das der 3. Harmonischen bis 2,67 GHz ohne Filtereinflüsse gemessen werden.

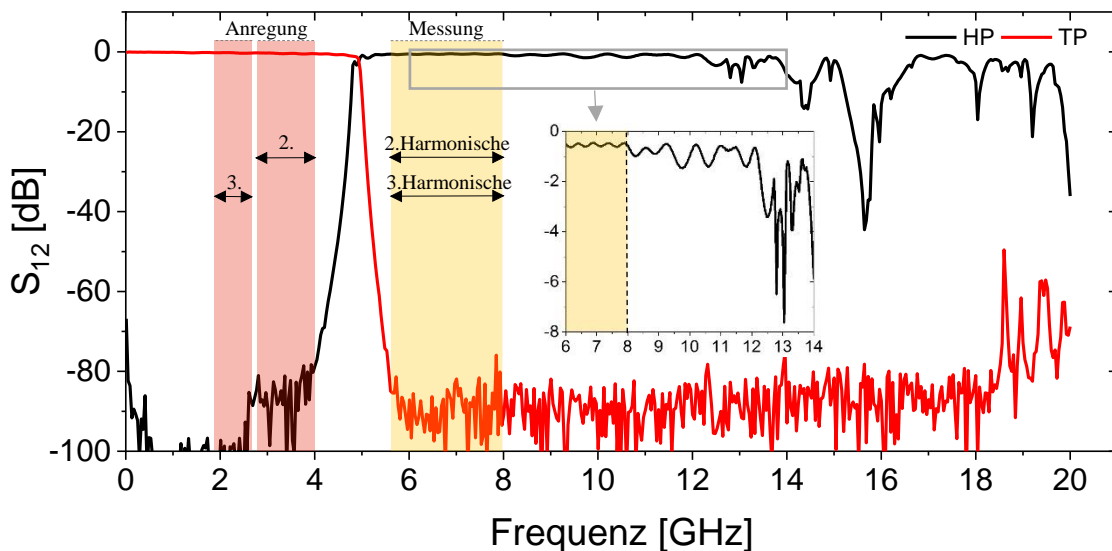


Abbildung 3.4: Gemessene S_{21} -Parameter des HP und des TP. Eingezeichnet sind die durch die Filter vorgegebenen Anregungsbereiche und die daraus resultierenden Messbereiche für die 2. und 3. Harmonische. Einschub: Vergrößerte Darstellung von dem Rand des HP-Passbands bei 8 GHz.

Somit kann für die frequenzabhängige Messungen eine Anregungsfrequenz von 2,78 GHz bis 4,00 GHz für die 2. Harmonische und von 1,85 bis 2,67 GHz für die 3. Harmonische gewählt werden, um innerhalb der vorgegebenen Filtergrenzen zu bleiben. Aber auch Messungen bei höheren Anregungsfrequenzen sind tendenziell möglich. Es sollte allerdings beachtet werden, dass die Dämpfung des HP frequenzabhängig variiert und Werte bis zu ~ 8 dB annehmen kann (Einschub Abbildung 3.4). Ab Anregungsfrequenzen $> 4,60$ GHz kommt es dann allerdings zu einer Überlagerung des Diodensignals durch im Netzwerkanalysator erzeugte

Oberwellen, sodass die durch die Diode generierten höheren Harmonischen nicht mehr detektiert werden können.

Der verwendete Messhalter ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Er besteht aus einem Messingblock als Masseplatte (*engl.* Groundplane) (Abbildung 3.5, Position 1) und zwei gegenüberliegenden Signalführungen mit SMA-female-Steckverbindungen (Abbildung 3.5, Position 2). Für die Messung wird die Diode in eine Mikrostreifenleitung integriert, welche über die Kontaktstifte des Messhalters (Abbildung 3.5, Position 3) kontaktiert wird. Auf diese Weise ist sowohl eine Messung der höheren Harmonischen als auch die Messung der IU-Charakteristik der Diode möglich. Für die Messung der IU-Charakteristik wird das Halbleiter-Charakterisierungssystem 4200-SCS der Firma Keithley Instruments an den Messhalter angeschlossen.

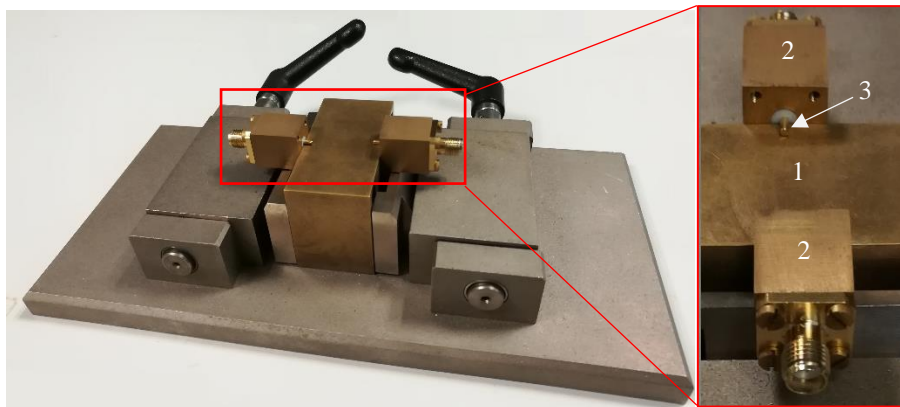


Abbildung 3.5: Messhalter für die Messung der durch die Diode generierten 2. und 3. Harmonischen.

Bei der hier beschriebenen Messmethode zur Bestimmung Grenzfrequenz der höheren Harmonischen ist allerdings zu beachten, dass der gesamte gewählte Probenaufbau vermessen wird. Das bedeutet, dass neben den Diodeneigenschaften, auch die Eigenschaften der Zuleitungen und des Halters mit in das Messergebnis einfließen. Auch der Messhalter weist eine frequenzabhängige Dämpfung der Fundamentalwelle und der gemessenen höheren Harmonischen auf (Abbildung 3.6), was bei der Auswertung der Messergebnisse berücksichtigt werden sollte. Wird aufgrund der symmetrischen Bauweise des Halters angenommen, dass die Hälfte der Dämpfung des Halters vor der Diode auftritt und die andere Hälfte danach, so kann die Dämpfung der Fundamentalwelle und der Harmonischen durch den Halter abgeschätzt werden. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass das Eingangssignal bereits um Werte zwischen 1 dB bei 2,00 GHz und 1,6 dB bei 4,00 GHz gedämpft wird. Wird zudem der im Signalweg befindliche TP mit in die Betrachtung einbezogen (Messung hier nicht gezeigt), so beträgt P_{in} anstelle von 10 dBm nur noch 6,1 – 4,4 dBm. Auch die von der Diode erzeugten höheren Harmonischen werden durch den Halter im betrachteten Messbereich frequenzabhängig gedämpft. Unter den

oben gemachten Annahmen beträgt die Dämpfung für die 2. und 3. Harmonische 4,8 – 5,5 dB. Wird der HP mit in die Betrachtung einbezogen, so beträgt die Dämpfung 5,9 – 6,75 dB.

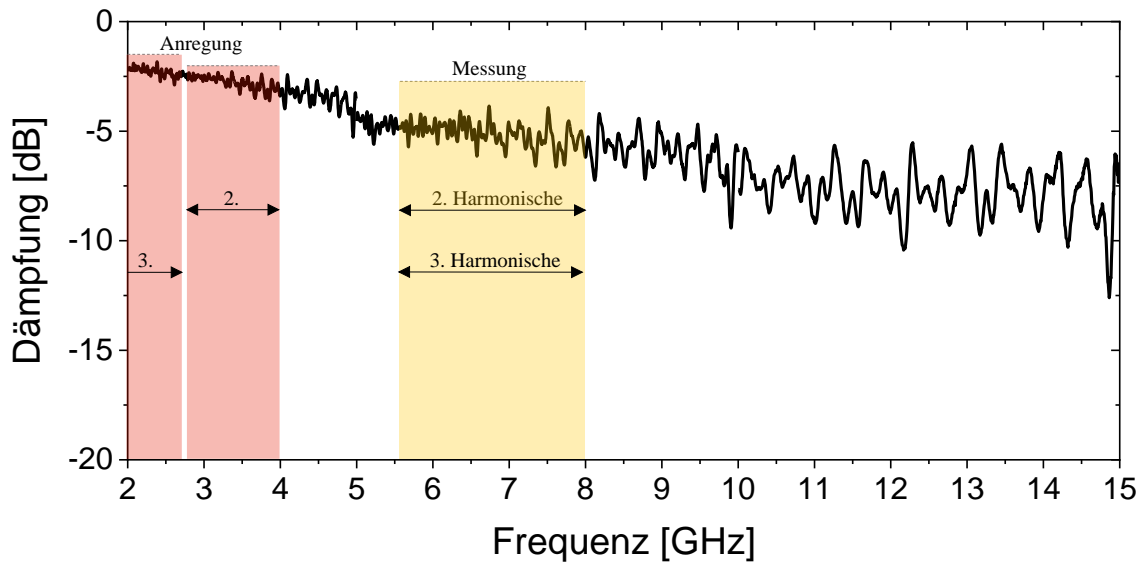


Abbildung 3.6: Gemessene frequenzabhängige Dämpfung des Probenhalters.

4. Experimentelle Grundlagen

Die Prozessierung der in dieser Arbeit thematisierten μ -Konen-Schottky-Dioden basiert auf der Lasermaterialbearbeitung von Si-NP-Dünnfilmen, worauf in dem nachfolgenden Kapitel genauer eingegangen wird. Neben dem Laserprozess und der Konenbildung stehen ebenfalls die Synthese der Si-NP sowie die Herstellung der verwendeten Tinte im Fokus. Um die vollständige Druckbarkeit der Diodenstruktur zu adressieren wird anschließend das Tintenstrahldrucken für die Realisierung gedruckter Topkontakte vorgestellt.

4.1 Lasermaterialbearbeitung von Silizium

Wird ein Material Laserstrahlung ausgesetzt, so kommt es zu einer Wechselwirkung der Strahlung mit dem zu bearbeitenden Material und somit zu einem Energieübertrag auf dessen Atomgitter. Folglich können Laser als direkte Energiequelle genutzt werden, wobei Ort und Dauer des Energieeintrags durch die Wahl der Laserparameter wie z.B. Wellenlänge (λ) und Pulsdauer (t_{Puls}) kontrolliert werden können. Diese Erkenntnis führte dazu, dass sich seit den späten 1970er Jahren ein enormes Interesse an der Lasermaterialbearbeitung entwickelt hat.^[60] Erste Untersuchungen beschränkten sich zunächst auf das Ausheilen von Strahlenschäden, welche bei der Ionenimplantation entstehen, und der elektrischen Aktivierung von Dotierstoffen.^[61,62] Darüber hinaus führte die Entdeckung der laserinduzierten Kristallisation zur Entwicklung neuartiger Bauelementstrukturen.^[60,63]

Ein wesentlicher Vorteil von Laserprozessen gegenüber der konventionellen thermischen Materialbearbeitung ist, wie bereits erwähnt, die Kontrolle über den Ort und die Dauer des Energieeintrags. Dabei ist es möglich den Energieeintrag auf dünne oberflächennahe Schichten zu beschränken, sodass auch Substrate mit einer geringen Temperaturstabilität genutzt werden können.^[64,65] Zudem können Heizdauern im selben Zeitbereich wie die Schmelz- und Wiedererstarungsdauern der zu bearbeitenden Materialien gewählt werden (~ 100 ns), wodurch die Phasentransformation der Materialien beeinflusst werden kann.^[60]

Damit die eingestrahlte Laserstrahlung einen Einfluss auf das zu bearbeitende Material (in dieser Arbeit Si) hat, muss diese zunächst absorbiert werden.

Die auftretenden Absorptionsmechanismen können unter Zuhilfenahme des Bändermodells unter Beachtung der geltenden Energie- und Impulserhaltung erklärt werden. Dabei sind für einen Halbleiter wie Si drei Fälle in Abhängigkeit der eingestrahlten Photonenenergie (W_{ph}) (Formel (23)) zu unterscheiden.^[27,60]

$$W_{ph} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (23)$$

Hier ist h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge des Lasers.

Absorptionsmechanismen in Abhängigkeit von W_{ph} :

- (1) $W_{ph} \ll E_g$: Direkte Anregung von Gitterschwingungen durch Bestrahlung im Infraroten-Bereich.
- (2) $W_{ph} < E_g$: Anregung freier oder quasi-freier Ladungsträger innerhalb ihres Bandes auf ein höheres Energieniveaus (Intrabandübergang)
- (3) $W_{ph} \geq E_g$: Ist die Photonenenergie größer als die Bandlücke, so kann ein Elektron-Loch-Paar angeregt werden (Interbandübergang). Im Fall von Si ist hierfür zudem ein zusätzlicher Impuls eines Phonons nötig, da es sich bei Si um einen indirekten Halbleiter handelt. Erst ab Photonenenergien größer als 3,4 eV (direkter Bandübergang in Si) wird kein zusätzlicher Impuls eines Phonons mehr gebraucht.

Es ist ersichtlich, dass sich die Absorption mit der Wellenlänge der eingestrahlten Laserstrahlung ändert, was in einer wellenlängenabhängigen optischen Eindringtiefe in das Si resultiert. Dieser Zusammenhang kann über das Lambert-Beersche Gesetze beschrieben werden:

$$I_L(x) = I_{L,0} e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (24)$$

Hierbei ist $I_L(x)$ die Intensität der Laserstrahlung in der Tiefe x im Material und $I_{L,0}$ die Intensität bei $x = 0$, folglich an der Oberfläche des zu bearbeitenden Materials. $\alpha(\lambda)$ ist der material- und wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient. Dieser ist in Abbildung 4.1 für Si in Abhängigkeit von λ bei $T = 300$ K dargestellt.^[66] Die Absorptionstiefe oder Eindringtiefe der eingestrahlten Laserstrahlung wird definiert als die Tiefe, bei welcher die Intensität auf $1/e$ abgefallen ist. Folglich entspricht sie dem Kehrwert von α . Für Si ist α^{-1} unter Verwendung kleiner Wellenlängen ($\lambda = 90$ nm - 350 nm) nur einige nm groß, während Si für große λ optisch transparent wird.

Während durch den Absorptionsmechanismus (1) die Photonenenergie direkt in Gitterschwingungen, sprich Wärme umgewandelt wird, sind das Absorptionsprodukt der Absorptionsmechanismen (2) und (3) zunächst angeregte Ladungsträger. Befinden sich diese in den Bandmitten vom Valenz- oder Leitungsband, so können sie ihre überschüssige Energie abgeben, indem sie zur Bandkante thermalisieren und so Gitterschwingungen anregen. Findet dieser Energieübertrag in demselben Materialvolumen wie die Absorption statt, in anderen Worten, wird die absorbierte

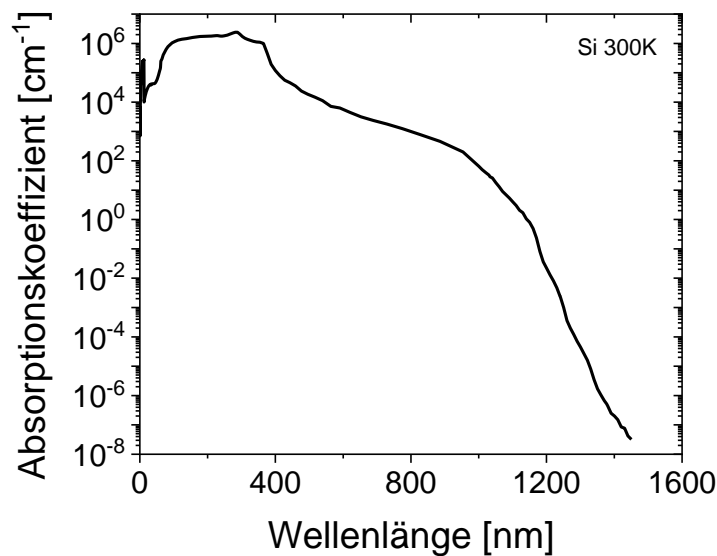


Abbildung 4.1: Absorptionskoeffizient (α) in Abhängigkeit der eingestrahnten Wellenlänge (λ) nach [66].

Energie instantan in Wärme umgewandelt, so wird diese über Wärmediffusion abgeleitet. Dabei bestimmt die Pulsdauer des Lasers t_{Puls} die thermische Diffusionslänge l_{th} .^[60] Diese gibt an, in welcher Entfernung zum Temperaturmaximum die Temperatur auf $1/e$ abgefallen ist und kann mithilfe von Formel (25) berechnet werden.

$$l_{\text{th}} = \sqrt{D_{\text{th}} t_{\text{Puls}}} \quad (25)$$

D_{th} ist die thermische Diffusivität (Temperaturleitfähigkeit) des Materials. Aufgrund der geringen Absorptionstiefen von Si bei kleinen λ , kann l_{th} größer sein als α^{-1} , sodass je nach eingebrachter Energiedichte die Schmelztiefe die Absorptionslänge überschreitet.

4.2 Versuchsaufbau zur Excimer Laser Bearbeitung

Für die Laserbearbeitung der Nanopartikeldünnfilme wird ein ATLEX-300 SI KrF (Kryptonfluorid) Excimer Laser der Firma ATL Lasertechnik GmbH mit einer Emissionswellenlänge von 248 nm verwendet (resultierende Eindringtiefe der Laserstrahlung in Si $\sim 5,5$ nm, Kapitel 4.1). Bei dem verwendeten Laser handelt es sich um einen gepulsten Laser mit einer Pulsdauer von 6,2 ns. Die Pulsfrequenz kann in einem Bereich zwischen 10 Hz und 300 Hz variiert und die Primärenergie des Lasers zwischen 6 mJ und 14 mJ eingestellt werden. Um diesen Laser für die Probenbearbeitung nutzen zu können, ist er in ein Gesamtsystem der Firma Lissotschenko Mikrooptik GmbH (LIMO) integriert (Abbildung 4.2a)). Über zwei Umlenkspiegel gelangt der Laserstrahl auf einen Abschwächer (Metrolux ML 2100 in Kombination mit einer ML 8010 Kontrolleinheit) der Firma Metrolux optische

Messtechnik GmbH. Über den Verkipfungswinkel des integrierten dielektrischen Filters wird die Feineinstellung der Laserenergie vorgenommen (Abbildung 4.2b)).

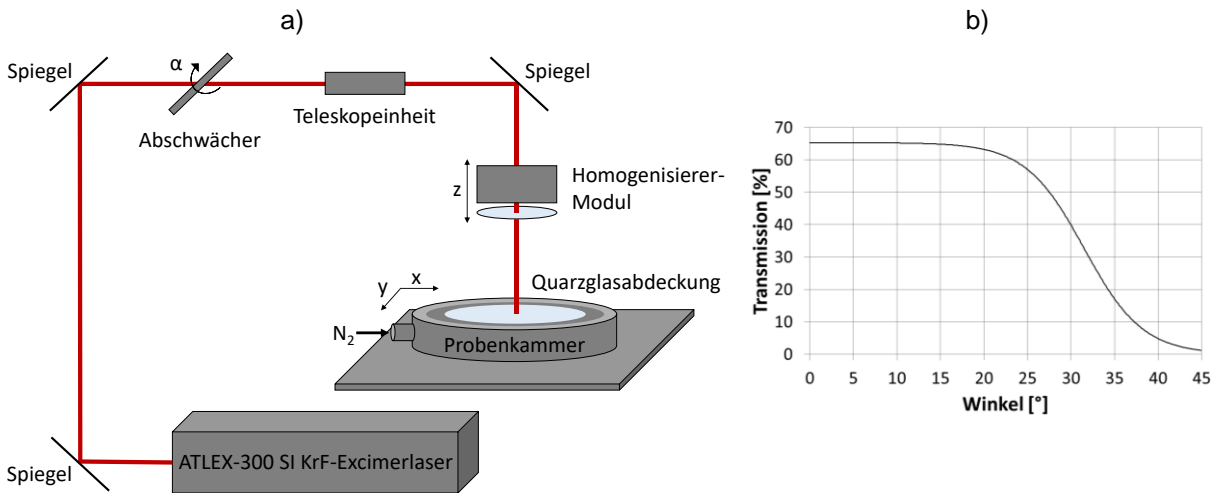


Abbildung 4.2: a) Schematischer Aufbau des verwendeten Lasersystems und b) Transmissionskurve des Abschwächers.

Nach einer Teleskopeinheit zur Kollimation der Laserstrahlung und einem weiteren Umlenkspiegel wird der Laserstrahl mittels Homogenisierermoduls zu einem gaußartigen Profil mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von $29 \mu\text{m}$ in Bearbeitungsrichtung und einem Kastenprofil (Top-Hat-Profil) von 10 mm Länge senkrecht zur Bearbeitungsrichtung geformt. Diese Einheit kann in z-Richtung verfahren werden, um den Fokus für unterschiedlich dicke Proben optimal einstellen zu können. Die Proben befinden sich in einer mit Stickstoff gespülten Kammer ($\sim 10 \text{ lmin}^{-1}$) mit einem Durchmesser von $D = 100 \text{ mm}$, in deren Deckel ein Quarzglasfenster mit Antireflexbeschichtung für $\lambda = 248 \text{ nm}$ ($D = 7,5 \text{ cm}$) eingelassen ist. Die inerte Atmosphäre soll Oxidationsprozesse während der Laserbearbeitung verhindern. Über einen x-y-Tisch kann die Probenkammer verfahren werden, sodass auch größere Probenbereiche gelasert werden können.

4.3 Herstellung der μ -Konen aus Silizium-Nanopartikel basierten Tinten

Die Herstellung der in dieser Arbeit thematisierten μ -Konen-Schottky-Dioden basiert wie bereits beschrieben auf der Verwendung von Si-NP-Dispersionen. Die aus diesen Tinten hergestellten NP-Dünnschichten werden laserbearbeitet und die auf diese Weise generierten μ -Konen zu Schottky-Dioden weiterverarbeitet.

4.3.1 Nanopartikelherstellung

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Si-Nanopartikel werden mittels chemischer Gasphasensynthese hergestellt. Dazu wird der Präkursor Monosilan

(SiH₄) in einem Reaktor zersetzt, sodass ein übersättigter Dampf aus hochreaktiven Molekülen entsteht. Die zur Zersetzung der Moleküle benötigte Energie wird entweder durch geheizte Reaktorwände (Heißwandreaktor, HWR) oder einen Mikrowellengenerator (Mikrowellenreaktor, MWR) bereitgestellt. In dem übersättigten Dampf kommt es zur Kondensation von Siliziumclustern, welche als Wachstumskeime für das Partikelwachstum dienen. Dies wird als Nukleation bezeichnet. Das Wachstum zu Primärpartikeln erfolgt anschließend über Koagulation.

Im Rahmen dieser Arbeit werden neben intrinsischen Si-NP auch mit Bor p-dotierte und mittels Phosphor n-dotierte Si-NP verwendet. Da alle Proben in dieser Arbeit an Luft verarbeitet werden, bilden die NP eine 1 - 2 nm dicke native Oxidhülle, wobei Phosphor als Dotierstoff die Oxidation im Vergleich zur Oxidation intrinsischer Partikel beschleunigt, wohingegen Bor diese verlangsamt.^[67,68] Da Phosphor sich zudem vermehrt an der Oberfläche der Si-NP anlagert, werden bis zu 80 % dieses Dotierstoffs in die Oxidhülle der Partikel eingebaut.^[67,69,70] Demgegenüber liegt Bor homogen verteilt in den Si-NP vor.^[67]

Sowohl die intrinsischen als auch die mit Bor p-dotierten Si-NP werden am Institut für Energie und Umwelttechnik (IUTA) e.V. in einem HWR mittels Pyrolyse hergestellt. Die verwendete Pilotanlage ermöglicht Produktionsraten von bis zu 0,75 kg h⁻¹.^[71] Dazu werden die Präkursoren Monosilan (SiH₄) und Diboran (B₂H₆) zusammen mit den Schleiergasen Wasserstoff (H₂) und Stickstoff (N₂) in den Reaktor geleitet, wobei das Mischungsverhältnis der Präkursoren die Dotierstoffkonzentration der Nanopartikel bestimmt.^[71] Bei einem Druck von $P = 150 - 1000$ mbar und Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C werden die Präkursoren thermisch zersetzt und es bildet sich, wie oben bereits beschrieben, eine übersättigte Dampfphase aus, in welcher sich die Kondensationskeime für das Partikelwachstum bilden. Durch die längere Aufenthaltszeit der Primärpartikel in einem Bereich ausreichend hoher Temperatur, welche durch den geringen Temperaturgradienten innerhalb des HWR verursacht wird, können diese versintern und durch Koaleszenz harte und weiche Agglomerate bilden. Es entstehen plättchenförmige, polykristalline Si-NP mit einem mittleren Durchmesser von etwa 100 nm (Abbildung 4.3a).^[71-73]

Die n-dotierten Si-NP werden im MWR des Instituts für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) hergestellt. Mittels eines mikrowelleninduzierten Plasmas werden die Präkursoren Monosilan (SiH₄) und Monophosphan (PH₃) unter Ar/H₂-Atmosphäre bei Gastemperaturen $\gg 1000$ K und Drücken von ca. 150 mbar zersetzt.^[68] Wie bei der Synthese im HWR bestimmt auch hier das Mischungsverhältnis der Präkursoren die Dotierstoffkonzentration der Si-NP. Durch den hohen Temperaturgradienten im Reaktor und die kinetische Kontrolle der Partikelformation entstehen durch diesen

Prozess kristalline, sphärische, weich-agglomerierte Si-NP mit einem Durchmesser von ca. 80 nm (Abbildung 4.3b)).^[68]

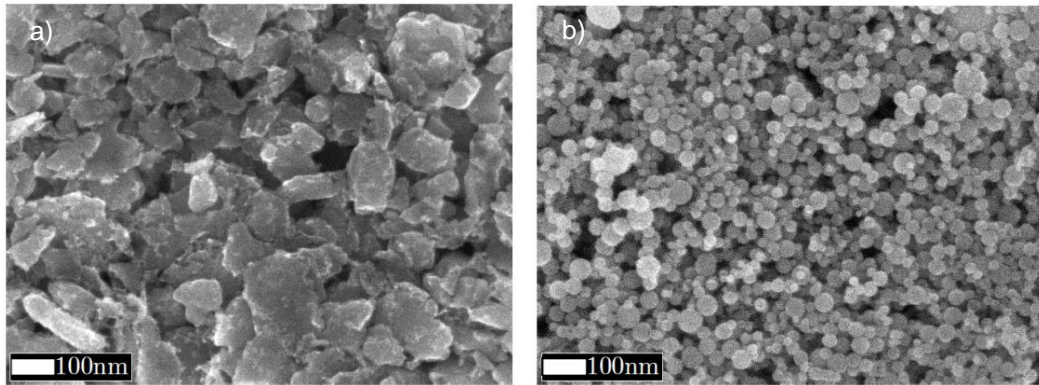


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen von NP a) aus dem HWR und b) aus dem MWR, beides entnommen aus ^[74].

4.3.2 Herstellung der Nanopartikeldispersion

Die wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben hergestellten Si-NP werden für die Umsetzbarkeit von Druckprozessen in Ethanol dispergiert. Wird diese Dispersion auf ein Substrat aufgebracht, so bildet sich allerdings eine inhomogene NP-Schicht mit großen Agglomeraten (Abbildung 4.4a)). Um diese Agglomerate aufzubrechen, wird die Dispersion, bei welcher der Massenanteil der NP zunächst 5 gew% beträgt, mittels Yttrium-stabilsierter Zirkoniumoxid (YSZ) Perlen mit einem Durchmesser von $D = 100 \mu\text{m}$ gemahlen. Die Mahlperlen werden anschließend mit einem MN 85/90 BF Glasfaserfilter aus der Dispersion gefiltert und die Dispersion durch Ausdampfen des Ethanols auf die gewünschte Massenkonzentration aufkonzentriert. Vor dem Gebrauch der Dispersion wird diese 20 min im Ultraschallbad redispersiert. So kann die Ausbildung einer homogenen NP-Schicht realisiert werden (Abbildung 4.4b)).

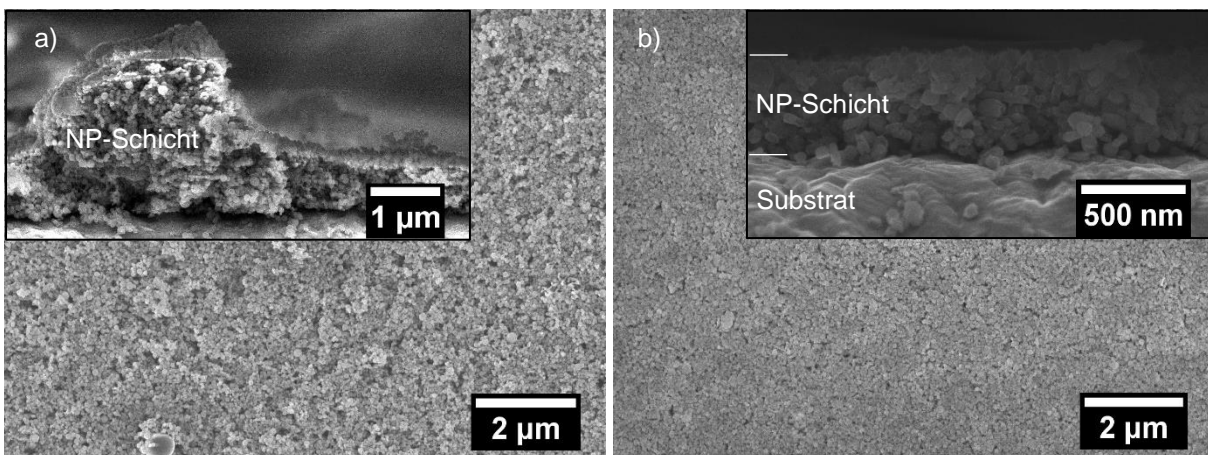


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen a) der gebildeten NP-Schicht mit Agglomeraten, hergestellt ohne Mahlprozesses, in der Draufsicht (Einschub: im Querschnitt) und b) der homogenen NP-Schicht, welche mittels gemahlener Dispersion hergestellt wurde, in der Draufsicht (Einschub: im Querschnitt).

4.3.3 Silizium- μ -Konen-Bildung

Die in dieser Arbeit thematisierten μ -Konen, welche als Grundbaustein für die Herstellung der Schottky-Dioden dienen, werden durch die Lasermaterialbearbeitung von Si-NP-Dünnschichten (Abbildung 4.5a)) hergestellt. Durch den Laserprozess wird der Si-NP-Dünnschicht aufgeschmolzen und es formen sich selbstorganisiert Si μ -Strukturen, welche als μ -Konen bezeichnet werden (Abbildung 4.5b)). Diese Konenbildung soll im Folgenden näher betrachtet werden, indem zunächst auf das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf Festkörperoberflächen eingegangen wird.

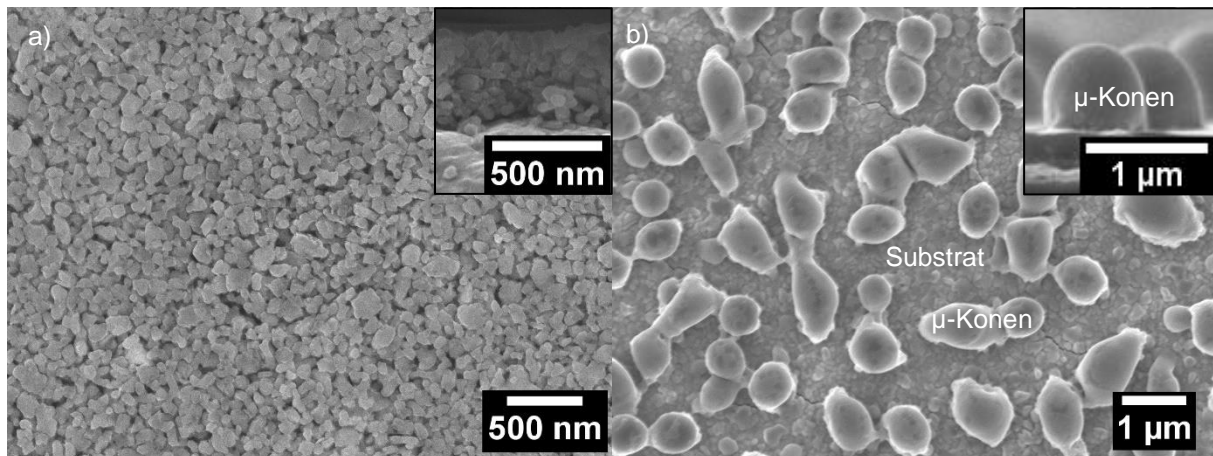


Abbildung 4.5: Rasterelektronenmikroskopie Aufnahme a) eines Si-NP-Dünnschicht in der Draufsicht (Einschub: Dünnschicht im Querschnitt) und b) der Si μ -Konen-Strukturen in der Draufsicht (Einschub: Si μ -Konen-Strukturen im Querschnitt), gebildet durch die Laserbearbeitung mit einer effektiven Energiedichte von $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$.

Als vereinfachtes Modell wird dazu das in Abbildung 4.6a) gezeigte Dreiphasensystem aus Flüssigkeit, Festkörper und Umgebungsgas herangezogen. Die Art der Benetzung wird dadurch vorgegeben, dass das System versucht seine freie Energie zu minimieren, was die Minimierung der Summe der drei Grenzflächenenergien voraussetzt. Somit kann auf idealen Oberflächen das Ausmaß, mit dem ein Tropfen die Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht benetzt mithilfe des Gleichgewichtskontaktwinkels (θ_{eq}) angegeben werden.^[75] Der Zusammenhang zwischen den Grenzflächenenergien und dem Gleichgewichtskontaktwinkel ist dabei durch die Youngsche Gleichung gegeben:^[76]

$$\cos(\theta_{eq}) = \frac{\gamma_{SF} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LF}} \quad (26)$$

Hierbei ist γ die Grenzflächenenergie pro Einheitsfläche und die Indizes SF, SL und LF stehen für fest-gasförmig, fest-flüssig und flüssig-gasförmig. In Abbildung 4.6b) ist das Benetzungsverhalten in Abhängigkeit von dem Kontaktwinkel gezeigt. Während ein Gleichgewichtskontaktwinkel von 0° einer vollständigen Benetzung der Substratoberfläche mit der Flüssigkeit entspricht, zieht sich die Flüssigkeit für einen

größer werdenden Gleichgewichtskontaktwinkel immer weiter zusammen bis es bei einem Gleichgewichtskontaktwinkel von 180° zu einer vollständigen Entnetzung kommt.

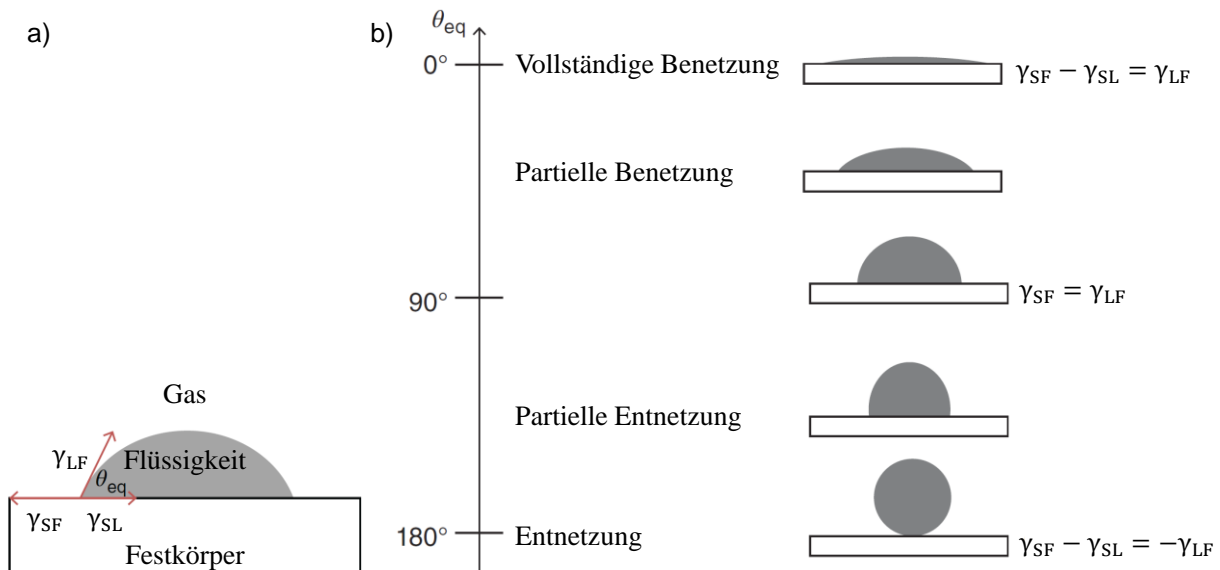


Abbildung 4.6: Benetzungsverhalten eines Flüssigkeitstropfens nach [75]. Schematische Darstellung a) des Gleichgewichtskontaktwinkels θ_{eq} und b) der Benetzung in Abhängigkeit des Gleichgewichtskontaktwinkels θ_{eq} .

Wie vorangegangene Arbeiten in der Arbeitsgruppe gezeigt haben, wird sich bei dem hier betrachteten Laserprozess der Gleichgewichtskontaktwinkel aufgrund der geringen Schmelzdauern von ~ 100 ns, in denen das Si flüssig ist, nicht ausbilden.^[73,77,78] Der Gleichgewichtskontaktwinkel von flüssigem Si auf beispielsweise Siliziumnitrid beträgt $\sim 50^\circ$.^[79] Kurze Schmelzdauern von ~ 100 ns, führen jedoch dazu, dass sich ein Nichtgleichgewichtskontaktwinkel von $\sim 90^\circ$ ausbildet.^[80] Es wird angenommen, dass sich dieser Nichtgleichgewichtskontaktwinkel unabhängig von der Wahl des Substratmaterials ausbildet und somit näherungsweise auch für die hier verwendeten Substrate gilt. Ein Parameter, welcher die Konenbildung beeinflusst, ist die Porosität des NP-Dünnsfilms, welche 60 – 70 % beträgt.^[81] Durch die Laserbearbeitung wird die NP-Schicht aufgeschmolzen. Die hohe Dichte an Poren in der Schicht, stellt Inhomogenitäten und somit Entnetzungszentren dar. An diesen Entnetzungszentren bricht der flüssige Si-Film auf und es bilden sich aufgrund der Oberflächenspannung des Siliziums Si-Agglomerate. Somit ergibt sich ein flüssiges poröses Netzwerk aus Si und Stickstoff. Die flüssigen Si-Agglomerate wachsen weiter an und sedimentieren aufgrund ihrer, im Vergleich zum Stickstoff, höheren Dichte zur Substratoberfläche. Dort kommt es dann zur Ausbildung des Nichtgleichgewichtskontaktwinkels und somit zur Bildung der μ -Konenstruktur.

4.4 Tintenstrahldruck

Eine der Anforderungen, welche sich durch den geplanten Einsatz der μ -Konen-Schottky-Dioden in chiplosen und somit kostengünstig herstellbaren Funketiketten ergeben, ist deren Druckbarkeit (Kapitel 2.3). Dies umfasst neben der Druckbarkeit von Si und SU-8 (Isolator), welche bereits nachgewiesen wurden,^[82] die Umsetzung von gedruckten Kontakten. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit gedruckte Ag-Strukturen untersucht, welche zur Kontaktierung der μ -Konen genutzt werden können.

Zum Drucken der Ag-Strukturen wird ein PiXDRO LP50 Tintenstrahldrucker der Firma Meyer Burger mit einem DMC 11610 Druckkopf genutzt (Abbildung 4.7a)). Der verwendete Druckkopf besitzt 16 Düsen, die in einer Linie im Abstand von jeweils 254 μm angeordnet sind. Jede Düse hat einen Durchmesser von 21,5 μm und generiert Tropfen mit einem Volumen von 10 pl. Die Tropfenbildung beruht bei dem verwendeten System auf dem „Tropfen-auf-Nachfrage“-Prinzip (*engl.* „Drop-on-Demand“, DOD), bei welchem die Tropfen durch einen Druckimpuls generiert werden. Dieser Druckimpuls wird über piezoelektrische Aktuatoren gesteuert (Abbildung 4.7b)). Beim Anlegen eines Spannungsimpulses an die Aktuatoren kommt es durch den inversen piezoelektrischen Effekt zur Verformung dieser. Der durch die Verformung entstehende Druckimpuls drückt die Tinte aus dem Druckkopf, sodass einzelne Tropfen geformt werden. Die Tropfenform und -geschwindigkeit können über die Wellenform des angelegten Spannungspulses angepasst werden.



Abbildung 4.7: a) Schematischer Aufbau des PiXDRO LP50 Tintenstrahldruckers aus ^[83] und b) schematische Darstellung der Tropfenformation nach dem piezoelektrischen „Drop-on-Demand“-Prinzip (DOD) nach ^[84].

Der Druckkopf (Abbildung 4.7a) - 1) kann in x- und z-Richtung verfahren werden. Das zu bedruckende Substrat befindet sich auf einem beheizbaren Substrattisch der Größe 240 mm x 290 mm (Abbildung 4.7a) - 2). Dieser ist in y-Richtung verfahrbar und kann zudem zu Ausrichtungszwecken um $\pm 1^\circ$ rotiert werden (S).

Zur Kontrolle des Druckprozesses verfügt der Drucker über zwei Kamerasysteme. Eines erlaubt die Betrachtung der Tropfenformation (Abbildung 4.7a) - 3), wodurch die direkte Analyse der Topfengeschwindigkeit, des Tropfenvolumens und der Flugbahn ermöglicht wird. Das andere Kamerasystem erlaubt die Aufsicht auf das Substrat (Abbildung 4.7a) - 4). So kann zum einen die Startposition auf dem Substrat für den Druckprozess festgelegt werden und zum anderen erlaubt es die Kontrolle der gedruckten Struktur.

4.4.1 Gedruckte Topkontakte

Damit sich gedruckte Ag-Linien als Topkontakt für die Diodenstrukturen eignen, müssen die folgenden Kriterien erfüllt werden. Zum einen wird eine hohe Leitfähigkeit der Strukturen vorausgesetzt, um elektrische Verluste zu minimieren. Zum anderen bedarf es für die in dieser Arbeit angestrebten Schaltfrequenzen im GHz-Bereich der Realisierung kleiner Kontaktflächen (Kapitel 2.2.3). Um beide Anforderungen erfüllen zu können und trotz reduzierter Linienbreite einen geringen elektrischen Widerstand der Struktur zu erreichen, muss die Schichtdicke der Struktur angepasst werden. Techniken um für gedruckte Strukturen Linienbreiten $< 10 \mu\text{m}$ bei gleichzeitig hohem Aspektverhältnis der Dicke bezogen auf die Breite zu erreichen, sind z.B. die Vorstrukturierung des Substrats durch Nanoimprint oder Fotolithografie. Diese Techniken sind allerdings technisch anspruchsvoll und aufwendig und entsprechen nicht der Anforderung einer kostengünstigen Herstellung.

Eine einfachere Möglichkeit geringe Linienbreiten mit einem geringen elektrischen Widerstand der Struktur zu vereinen stellt der Ansatz von Chu *et al.*^[85] und Ton *et al.*^[86] dar, bei welchem ein Heizschritt nach dem Druckprozess genutzt wird, um die Linienbreite der gedruckten Struktur zu minimieren und die Linie zudem zu stabilisieren. Um dies zu erreichen müssen zwei Bedingungen gegeben sein. Zum einen muss die Tinte während des Heizschrittes auf dem Substrat entnetzen. Dies würde im Normalfall (unkontrolliertes Entnetzen) zur Ausbildung von Diskontinuitäten führen (Abbildung 4.8a)). Zum anderen muss das Substratmaterial im Lösemittel der Tinte löslich sein, sodass sich durch den Heizschritt die Struktur des Substratmaterials ändert. Diese veränderte Struktur wiederum verhindert eine Ausdehnung der Ag-Tinte senkrecht zur Ag-Linie und begrenzt somit deren Breite, sodass sich eine schmale, stabile Ag-Linie formt (Abbildung 4.8b)).

Der zugrundeliegende Prozess soll im Folgenden am Beispiel der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Materialien näher erläutert werden. Als Substratmaterial wird unvernetztes SU-8 verwendet, welches in vernetzter Form in den Diodenstrukturen als Isolator eingesetzt wird. Dieses besteht aus drei Komponenten, dem Epoxidharz EPON-Resin, dem Lösemittel Cyclopentanon und Triarylsulfoniumhexafluoro-

antimonat als photoempfindliche Komponente. Als Ag-Tinte wird die Tinte Metalon JS-A191 von Novacentrix genutzt. Diese Tinte besteht zu 40 gew% aus Ag-NP ($D_{\text{Ag-NP}} = 30 - 50 \text{ nm}$), wobei Wasser (Basis) und Ethylenglycol (10 – 15 %) die primären Lösemittel darstellen. Diese Tinte wird im Verhältnis 1:1 mit Ethanol verdünnt. Ethanol wird zum einen beigemischt, um die Oberflächenspannung der Tinte zu reduzieren, was zu einer Steigerung der Stabilität der gedruckten Ag-Linie führt. Zum anderen wird so die Löslichkeit von SU-8 in der Tinte erhöht.^[86]

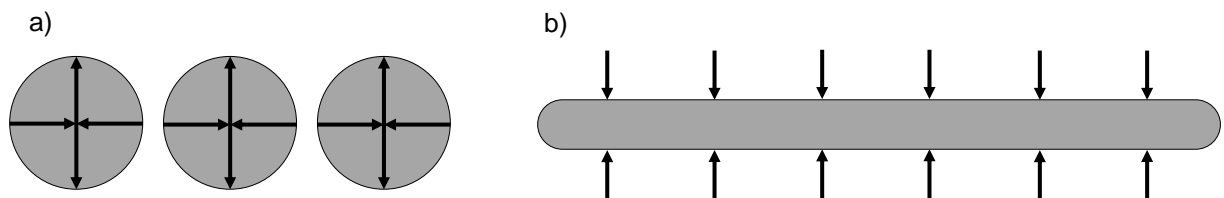


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Tintenflusses während des Vorgangs des Entnetzens nach ^[86] (© 2019 IEEE). a) Ausbildung von Diskontinuitäten durch ein unkontrolliertes Entnetzen. b) Linienformation durch kontrollierten Entnetzen, welches durch einen Heizschritt direkt nach dem Druckprozess gesteuert wird.

Wird ein Tropfen dieser Tinte auf unvernetztes SU-8 gedruckt (Abbildung 4.9a)), so lösen sich an der Grenzfläche dieser beiden Materialien SU-8-Moleküle in dem Lösemittel der Tinte. Infolgedessen bildet sich unter der gedruckten Ag-Linie eine separate Phase aus, in welcher die SU-8-Moleküle von der Mitte hin zum Rand transportiert werden (Abbildung 4.9b)). Für den Extremfall einer gepinnten Kontaktlinie lässt sich dieser Transport durch einen radialen Fluss vom Zentrum des Tropfens hin zu dessen Rand erklären, welcher dem durch den radialen Gradienten des Verdampfungsflusses verursachten Unterschied in der Volumenänderung entgegenwirkt.^[87,88] Ein ähnlicher Materialtransport kann in dem hier betrachteten Fall beobachtet werden.^[85] Die Ag-Linie sinkt in Folge dieses Materialtransports sukzessive in das SU-8 ein, wobei es zur Ausbildung einer konkaven Oberflächenstruktur des SU-8 kommt, welche die Ag-Linie umgibt und diese in ihrer Ausdehnung beschränkt und somit stabilisiert (Abbildung 4.9c)). Zeitgleich führt das Verdampfen des Lösemittels zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung der Tinte, sodass die Ag-Tinte entnetzt und sich zusammenzieht. Die Erhöhung der Oberflächenspannung der Tinte ist damit zu begründen, dass Ethanol, welches mit $\sim 22,1 \text{ mNm}^{-1}$ eine niedrigere Oberflächenspannung aufweist als die Tinte JS-A191 ($28 - 32 \text{ mNm}^{-1}$), bevorzugt verdampft.^[85,86,89]

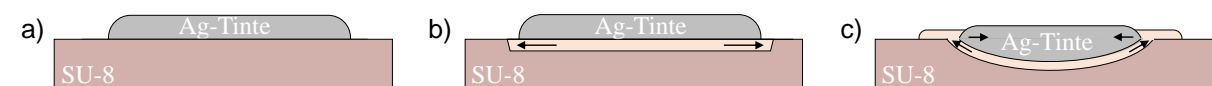


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Linienformation von gedrucktem Ag auf unvernetztem SU-8 nach ^[85].

Die Kombination des SU-8-Transports und der daraus resultierenden, die Ag-Linie beschränkenden Struktur und dem zeitgleichen Entnetzen der Ag-Linie führt somit dazu, dass eine schmale Linie mit einem hohen Aspektverhältnis geformt wird. Dieser Prozess lässt sich durch die Temperatur des Heizschritts unmittelbar nach dem Druckvorgang kontrollieren. Durch eine Erhöhung der Temperatur lässt sich die Viskosität der Tinte reduzieren. Hierbei ist zu erwähnen, dass es sich herausgestellt hat, dass eine geringe Tintenviskosität essentiell für den Start dieses Prozesses ist.^[85] Zudem kann die Verdampfung des Lösemittels beschleunigt und die Löslichkeit des SU-8 in der Tinte erhöht werden.^[85]

5. Untersuchung der μ -Konen-Bildung aus Silizium-Nanopartikel-Dünnschichten

Um die μ -Konenstruktur optimal auf deren Anwendung in Schottky-Dioden anpassen zu können, wird im Folgenden zunächst die Bildung der μ -Konen hinsichtlich der verwendeten Substratmetallisierung, der NP-Schichtinhomogenität und NP-Schichtdicke sowie der verwendeten Laserenergiedichte untersucht. Anschließend wird die Kristallinität der μ -Konen geprüft.

5.1 Einfluss der Substratmetallisierung

Bei dem Herstellungsprozess der μ -Konen-Schottky-Diode werden die μ -Strukturen direkt auf einem der Metallkontakte generiert. Aus diesem Grund hat die Wahl des Metalls nicht nur einen Einfluss darauf, welche Art von elektrischem Kontakt sich ausbildet, wie es in Kapitel 2.2 diskutiert wird, sondern auch auf den Laserprozess zur Herstellung der μ -Konen. Darüber hinaus beeinflusst der Laserprozess selbst die Art des elektrischen Kontakts. Durch den Laserprozess können an der Grenzfläche zum Metall Temperaturen bis zu 1683 K (Schmelztemperatur der Si-NP) auftreten.^[78] Je nach Laserenergiedichte und der Schmelztemperatur des verwendeten Metalls kann dieses somit ebenfalls mit aufschmelzen. Zudem kann es durch die hohen Temperaturen an der Grenzfläche zwischen Metall und Si zu Diffusionsprozessen oder zu Reaktionen wie z.B. der Silizidbildung kommen.^[90-93]

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss zweier verschiedener Metalle auf den Laserprozess getestet. Zum einen wird eine 1 μm dicke Al-Schicht als Substratmetallisierung verwendet. Al ist ein oft verwendetes und viel erforschtes Kontaktmaterial für Si-Bauelemente.^[21] Es bildet eine Barrierehöhe von 0,45 – 0,58 eV zu p-Si und von 0,65 – 0,7 zu n-Si aus.^[94-97] Diese Barriere ist allerdings empfindlich gegenüber den Al-Si Grenzflächeneigenschaften, welche z.B. durch die Oberflächenpräparation des Si, eine Oxidzwischenlage, die während des Metalldepositionsverfahrens herrschenden Bedingungen oder einen Heizschritt beeinflusst werden können.^[95,98] Letzteres kann die Ausbildung einer Al-reichen Si Grenzschicht bewirken. Da Al ein p-typ Dotierstoff für Si ist, resultiert dies in einer p⁺-Dotierung der Si Grenzschicht, was wiederum zur Ausbildung eines ohmschen Kontakts zu p-typ Si und einem verbesserten Kontaktwiderstand führt.^[95,99,100] Allerdings weist Al mit 933,4 K^[101] eine für Metalle relativ niedrige Schmelztemperatur auf.

Zum anderen wird eine Schichtkombination aus 1 μm Ti und ca. 120 nm W getestet. W besitzt mit $5,5 \mu\Omega\text{cm}^{[102]}$ einen geringfügig größeren spezifischen Widerstand als Al ($\rho_{\text{Al}} = 2,7 \mu\Omega\text{cm}^{[103]}$), weist aber mit $3683 \text{ K}^{[101]}$ eine deutlich höhere Schmelztemperatur auf. Die Barrierehöhe von W-Kontakten auf p-Si beträgt 0,42 - 0,54 eV und auf n-Si 0,66 - 0,7 eV.^[104,105]

5.1.1 Aluminium als Substratmetallisierung

Wie bereits erwähnt, kann Al einen ohmschen Kontakt zu p-typ Si ausbilden, weswegen es im Rahmen dieser Arbeit als Substratmetallisierung getestet wird.^[21,95]

Da die Si-Strukturen direkt auf dem Metallkontakt generiert werden, wird die Al-Si Grenzfläche während des Laserprozesses hohen Temperaturen ausgesetzt. Aufgrund seiner geringen Schmelztemperatur von $933,4 \text{ K}^{[101]}$ wird auch das Al an der Grenzfläche aufgeschmolzen, sodass sich eine Al-Si-Schmelze ausbildet. Dicke und Zusammensetzung der Al-Si-Schmelze hängen dabei von der Temperaturverteilung innerhalb der Schichten und den Diffusionsprozessen der beiden beteiligten Spezies ab.

Das Aufschmelzen des Al kann über die Lasermodifikation eines Si-NP-Dünnsfilms auf einer dünnen Al-Schicht mit einer Dicke von $\sim 350 \text{ nm}$ nachgewiesen werden. Da die dünne Al-Schicht auf ein Glassubstrat aufgebracht ist, welches mit $1,2 \text{ W}(\text{mK})^{-1}$ eine vergleichsweise schlechte Wärmeleitfähigkeit aufweist, kommt es zu einem Wärmestau in der Al-Schicht. Die dünne Al-Schicht schmilzt aufgrund dessen bis zum Glassubstrat auf und entnetzt, sodass sich Löcher in der Al-Schicht bilden (helle Bereiche in Abbildung 5.1).

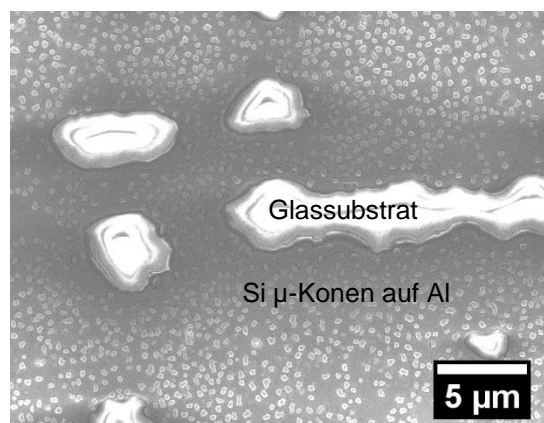


Abbildung 5.1: REM-Aufnahme von μ -Konen auf einer dünnen Al-Schicht ($d_{\text{Al}} \sim 350 \text{ nm}$), welche während des Laserprozesses mit $3,10 \text{ Jcm}^{-2}$ Löcher (helle Bereiche) gebildet hat, sodass an diesen Stellen das Glassubstrat zu sehen ist.

Für den Aufbau der μ -Konen-Dioden bedeutet dies, dass eine dickere Al-Schichtdicke gewählt werden muss. Dickere Al-Schichten ermöglichen eine bessere Ableitung der

Wärme, sodass ein Aufschmelzen bis zum Glassubstrat und somit eine Lochbildung vermieden wird. Experimentell hat sich dabei eine Schichtdicke von $\sim 1 \mu\text{m}$ als ausreichend dick erwiesen. Eine genaue Analyse und Auswertung der Schmelz- und Diffusionsprozesse konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden.

Während des sich an den Schmelzprozess anschließenden Kristallisationsprozesses kann eine hohe Al Konzentration von bis zu 10^{19}cm^{-3} in das Si Kristallgitter eingebaut werden.^[99,106–109] Da Al, wie bereits erwähnt, eine p-typ Leitfähigkeit im Si hervorruft, führt die so auftretende p^+ -Dotierung an der Grenzfläche zum Al vermutlich zur Ausbildung eines ohmschen Kontakts und somit zu einer Reduktion des Kontaktwiderstands im Vergleich zu ungelaserten Al-Si Kontakten. Für die Realisierung der μ -Konen-Schottky-Dioden ist es dabei jedoch wichtig, dass ein Konzentrationsgradient entlang des Konus entsteht, sprich sich die p^+ -Dotierung auf die Grenzfläche zur Substratmetallisierung beschränkt und nicht über den gesamten Konus erstreckt. Andernfalls wäre die Realisierung eines Schottky-Kontakts zu den Konuspitzen aufgrund der dort ebenfalls auftretenden hohen Dotierung und folglich erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit der Ladungsträger erschwert. Ein Hinweis auf eine erhöhte Dotierung durch die Al-Substratmetallisierung kann aus den IU-Kennlinien der Dioden gewonnen werden (Kapitel 7.2).

5.1.2 Wolfram als Substratmetallisierung

Da W mit $3683 \text{K}^{[101]}$ die höchste Schmelztemperatur aller Metalle aufweist, ist eine hohe thermische Stabilität und somit Beständigkeit gegenüber dem Laserprozess zu erwarten. W-Schichten neigen allerdings zur Ausbildung interner Verspannungen, die bei zu hohen Schichtdicken zu einer Wölbung der Schicht führen (Abbildung 5.2a)).^[105,110,111] Daraus resultieren Rauigkeiten der Oberfläche im μm -Bereich. Nur Dicken von wenigen hundert nm können als planare Schicht mit vernachlässigbarer Rauigkeit ($R_q < 1 \text{nm}$) abgeschieden werden. Da für die μ -Konen-Formation eine geringe Oberflächenrauigkeit wichtig ist, kommen nur dünne W-Schichten mit vernachlässigbarer Rauigkeit als Substratmetallisierung in Frage. Dünne auf ein Glassubstrat aufgebrachte W-Schichten weisen allerdings eine schlechte Haftung zum Glassubstrat auf und platzen während des Laserprozesses von diesem ab, wie es in Abbildung 5.2b) und c) gezeigt ist. Zu sehen ist ein Glassubstrat mit einer $\sim 170 \text{nm}$ dicken W-Schicht (Abbildung 5.2b)). In der oberen linken Ecke des Substrats wurde ein Bereich von $10 \times 10 \text{mm}$ der W-Schicht mit einer Laserenergiedichte von $1,72 \text{Jcm}^{-2}$ laserbearbeitet, was zur Rissbildung in der Schicht und zum Abplatzen dieser geführt hat (Abbildung 5.2c)).

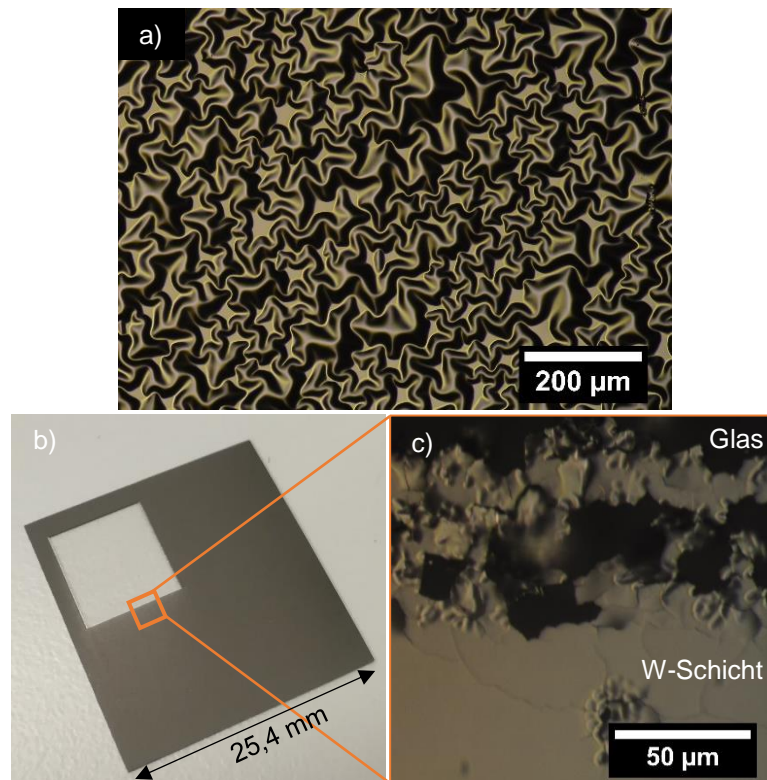


Abbildung 5.2: a) Lichtmikroskopaufnahme einer verformten W-Schicht. b) ~170 nm dicke W-Schicht auf einem Glassubstrat. In der oberen linken Ecke des Substrats wurde ein Bereich von 10 x 10 mm der Schicht mit einer Laserenergiedichte von $1,72 \text{ Jcm}^{-2}$ lasermaterialbearbeitet. c) Lichtmikroskopaufnahme der Grenze zwischen dem lasermaterialbearbeiteten Bereich (oben) und der unbehandelten W-Schicht (unten).

Um dies zu verhindern wird zwischen W und Glassubstrat eine $1 \mu\text{m}$ dicke Zwischenschicht aus einem weiteren Metall aufgebracht. Diese soll als Haftvermittler dienen und zudem die Wärme ableiten, um ein Abplatzen der W-Schicht zu vermeiden. Als Haftvermittler kommen vor allem Metalle mit einer hohen Sauerstoffaffinität wie Al und Ti in Frage, da diese über Wasserstoffbrückenbindungen chemisch an das Glassubstrat gebunden sind und so eine gute Haftung zu diesem aufweisen.^[112]

Durch Experimente konnte allerdings gezeigt werden, dass dünne W-Schichten unabhängig von der Substratwahl Löcher aufweisen und durch den Laserprozess zudem Risse in der W-Schicht generiert werden können. Somit ist es wichtig, dass die Zwischenschicht während des Laserprozesses nicht aufschmilzt. Ein Aufschmelzen würde dazu führen, dass sich die Schmelze durch Risse und Löcher in der W-Schicht an die Oberfläche drückt, wie es unter Verwendung einer Al-Zwischenschicht der Fall ist (Abbildung 5.3b)). Anhand der in Abbildung 5.3a) und c) gezeigten EDX-Spektren, welche an unterschiedlichen Stellen auf der Metallisierung zwischen den Konen aufgenommen wurden, kann dies belegt werden. Das in Abbildung 5.3a) gezeigte EDX-Spektrum zeigt den Fall einer geschlossenen W-Schicht. Neben dem W-Signal wird auch ein geringes Al-Signal detektiert, was damit zu begründen ist, dass die Tiefe

des EDX-Analysevolumens die W-Schichtdicke übersteigt. Das in Abbildung 5.3c) gezeigte EDX-Spektrum hingegen weist ein, im Vergleich zum W-Signal, deutlich stärkeres Al-Signal auf, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Al-Schmelze durch einen Riss oder ein Loch in der W-Schicht an die Oberfläche gelangt ist.

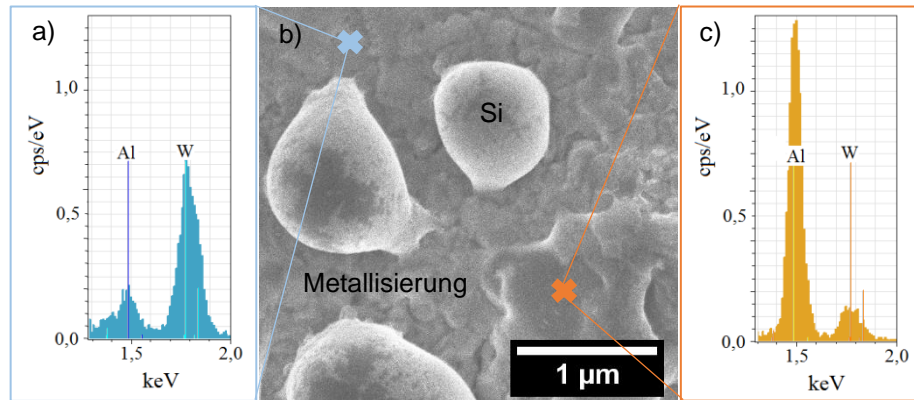


Abbildung 5.3: a) und c) EDX-Spektren der Oberfläche einer dünnen auf eine Al-Schicht aufgetragenen W-Schicht nach dem Laserprozess zur Konengeneration und die zugehörige REM-Aufnahme in b).

Da Risse und Löcher über die gesamte W-Schicht verteilt auftreten und Al in direktem Kontakt mit der Si-Schmelze zu einer zusätzlichen p-Dotierung führen kann (Kapitel 5.1.1), wird stattdessen eine Ti-Zwischenschicht verwendet. Die Schmelztemperatur von Ti liegt bei 1941 K^[101], sodass davon ausgegangen werden kann, dass dieses während des Laserprozesses nicht aufschmilzt.

Einzigster Nachteil einer Ti-Zwischenschicht ist der um ca. den Faktor zwei größere Ausdehnungskoeffizient von Ti im Vergleich zu W (Ti: $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, W: $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[113], sodass es beim Ablösen der Schichten vom Glassubstrat zu einem Aufrollen dieser kommen kann (Abbildung 5.4).

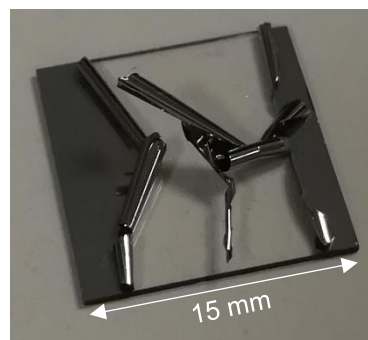


Abbildung 5.4: Abgelöster und aufgerollter W-Film.

Ein Ablösen des Metallfilms vom Substrat kann dadurch ausgelöst werden, dass über Stellen mit geringer Schichtdicke wie dem Rand der Metallisierung oder Unebenheiten, wie Verschmutzungen des Glassubstrats, gelasert wird. Von daher sollte darauf geachtet werden, dass die Substrate sorgsam gereinigt werden und nicht über den Rand der Metallisierung gelasert wird.

Wird nun ein auf diese Schichtkombination (Ti/W) aufgebrachter Si-NP-Dünnschicht laserbearbeitet, so kommt es während des Laserprozesses zu einem Abplatzen der NP-Schicht und der μ -Konen (Abbildung 5.5a) und b), Bereich I). Da die abgeplatzten Konen (rote Markierungen in Abbildung 5.5b) und Abbildung 5.5c)) keinen direkten Kontakt zum W aufweisen oder sich gänzlich von diesem lösen, sodass vermehrt Bereiche ohne Konen auftreten, eignen sich auf diese Weise hergestellte Proben nicht für die Weiterverarbeitung zu μ -Konen-Schottky-Dioden. Wird die W-Schicht allerdings vor dem Aufbringen des Si-NP-Dünnschicht zunächst durch einen zusätzlichen Laserprozess vorbehandelt, kann das Abplatzen verhindert und eine homogene Konenbildung erreicht werden (Abbildung 5.5a) und b), Bereich II). Eine erste Vermutung ist, dass die Vorbehandlung Defekte in und Verspannungen von der W-Schicht ausheilt, was es allerdings genauer zu untersuchen gilt. Durch REM- und Konfokalmikroskop Untersuchungen konnte vor und nach der Vorbehandlung durch den Laserprozess aber bisher kein Unterschied zwischen den W-Schichten bezüglich ihrer Oberflächentopologie festgestellt werden.

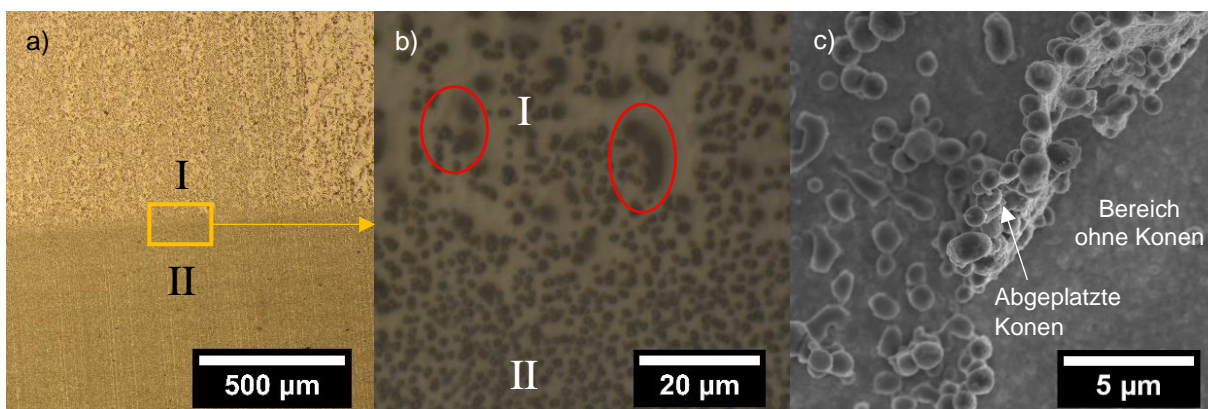


Abbildung 5.5: Einfluss des dem Lasermaterialbearbeitungsprozess der Si-NP-Schicht vorangestellten Laserprozesses zur Vorbehandlung der W-Schicht. a) Lichtmikroskopaufnahme der Grenzfläche zwischen der unbehandelten (I) und mittels Laserprozess vorbehandelten W-Schicht (II), b) vergrößerte Ansicht dieser Grenzfläche und c) REM-Aufnahme abgeplatzter Konen im unbehandelten Bereich (I).

Frequenz, Verfahrensgeschwindigkeit und Laserenergiedichte werden für die Vorbehandlung auf 100 Hz, $9,3 \text{ mm min}^{-1}$ und $1,72 \text{ Jcm}^{-2}$ gesetzt. Höhere Laserenergiedichten führen zu einer vermehrten Rissbildung in der W-Schicht und durch geringere Energien lässt sich ein Abplatzen des Si-NP-Dünnschicht während des Laserprozesses nicht vermeiden.

5.2 Einfluss der Schichthomogenität

Um den Einfluss der NP-Schichthomogenität auf die Konenbildung zu untersuchen, werden $\sim 450 \text{ nm}$ dicke Si-NP-Schichten mithilfe von zwei unterschiedlichen Beschichtungstechniken auf Ti/W aufgebracht.

Zum einen wird ein Spray-Coater UC 320 der Firma Siansonic Technology verwendet um einen Si-NP-Dünnschicht herzustellen. Bei diesem Beschichtungsverfahren trifft die Dispersion mittels Ultraschallverdüsung tropfenweise auf das Substrat auf. Während des Trocknungsvorgangs der einzelnen Tropfen kommt es dann durch den Kaffeerandeffekt zur Ansammlung der Si-NP am Rand der Tropfen (Abbildung 5.6).^[114]

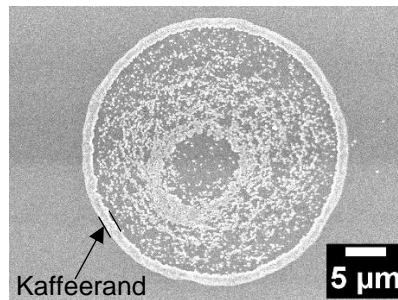


Abbildung 5.6: REM-Aufnahme eines mittels Spray-Coater aufgebrachtten Si-NP-Tropfens, bei welchem sich durch den Kaffeerandeffekt bedingt die Si-NP vermehrt an dessen Rand anlagern.

Die resultierenden Schichten bestehen demnach aus einer Überlagerung der Kaffeeränder der einzelnen Tropfen, wodurch sich ein inhomogenes NP-Geflecht ergibt (Abbildung 5.7a)). Zum anderen werden die Si-NP mittels Rotationsbeschichtung, wie sie standardmäßig in dieser Arbeit für die Diodenprozessierung verwendet wird, auf das Substrat aufgebracht. Es ergibt sich die in Abbildung 5.7b) gezeigte homogene NP-Schicht.

Werden diese Schichten laserbearbeitet, so sind deutliche Unterschiede in der Konenbildung zu erkennen. Die Laserbearbeitung des inhomogenen NP-Geflechts führt zur Ausbildung von Konen, deren Dichte und Größe über die gesamte Probenfläche variieren (Abbildung 5.7c) und e)). Die Kaffeeränder (Abbildung 5.7a), Bereich I), welche eine Höhe von ~ 450 nm aufweisen, werden durch den Laserprozess mit einer Energie von $0,70 \text{ Jcm}^{-2}$ noch nicht vollständig aufgeschmolzen. Es bilden sich teilweise zusammenhängende Konen auf einer unaufgeschmolzenen NP-Schicht (Abbildung 5.7c), Bereich I). Die Lasermaterialbearbeitung der Bereiche zwischen den Kaffeerändern (Abbildung 5.7a), Bereich II) mit $0,70 \text{ Jcm}^{-2}$, welche eine bedeutend geringere Schichtdicke aufweisen, führt bereits zu einem vollständigen Aufschmelzen und zur Ausbildung freistehender Konen (Abbildung 5.7c), Bereich II). Wird eine Energie von $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$ für die Lasermaterialbearbeitung verwendet, so sind auf der Probe nur noch vereinzelt Konen in den Bereichen zu finden, welche zuvor mit Kaffeerändern bedeckt waren (Abbildung 5.7e)). Die Lasermaterialbearbeitung der homogenen Si-NP-Schicht hingegen führt zu einer gleichmäßigeren Konenbildung. Ähnlich wie es bei der Lasermaterialbearbeitung des Kaffeerands der zuvor betrachteten sprühbeschichteten Probe zu beobachten war, schmilzt die NP-Schicht bei der Verwendung von $0,70 \text{ Jcm}^{-2}$ Laserenergiedichte noch nicht vollständig auf

(Abbildung 5.7d)). Es bilden sich Konen auf einer Schicht unaufgeschmolzener NP. Wird die verwendete Energie auf $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$ erhöht, so bilden sich freistehende Konen (Abbildung 5.7f)). Die Form und Höhe der Konen variiert nur leicht, was unter Anbetracht der Ergebnisse der sprühbeschichteten Probe auf leichte Inhomogenitäten in der NP-Schichtdicke, sowie eine variierende Agglomerat- und NP-Größe zurückzuführen sein könnte. Aber auch andere Prozessschwankungen wie beispielsweise eine ortsabhängige Variation der Laserenergiedichte könnten eine Ursache sein.

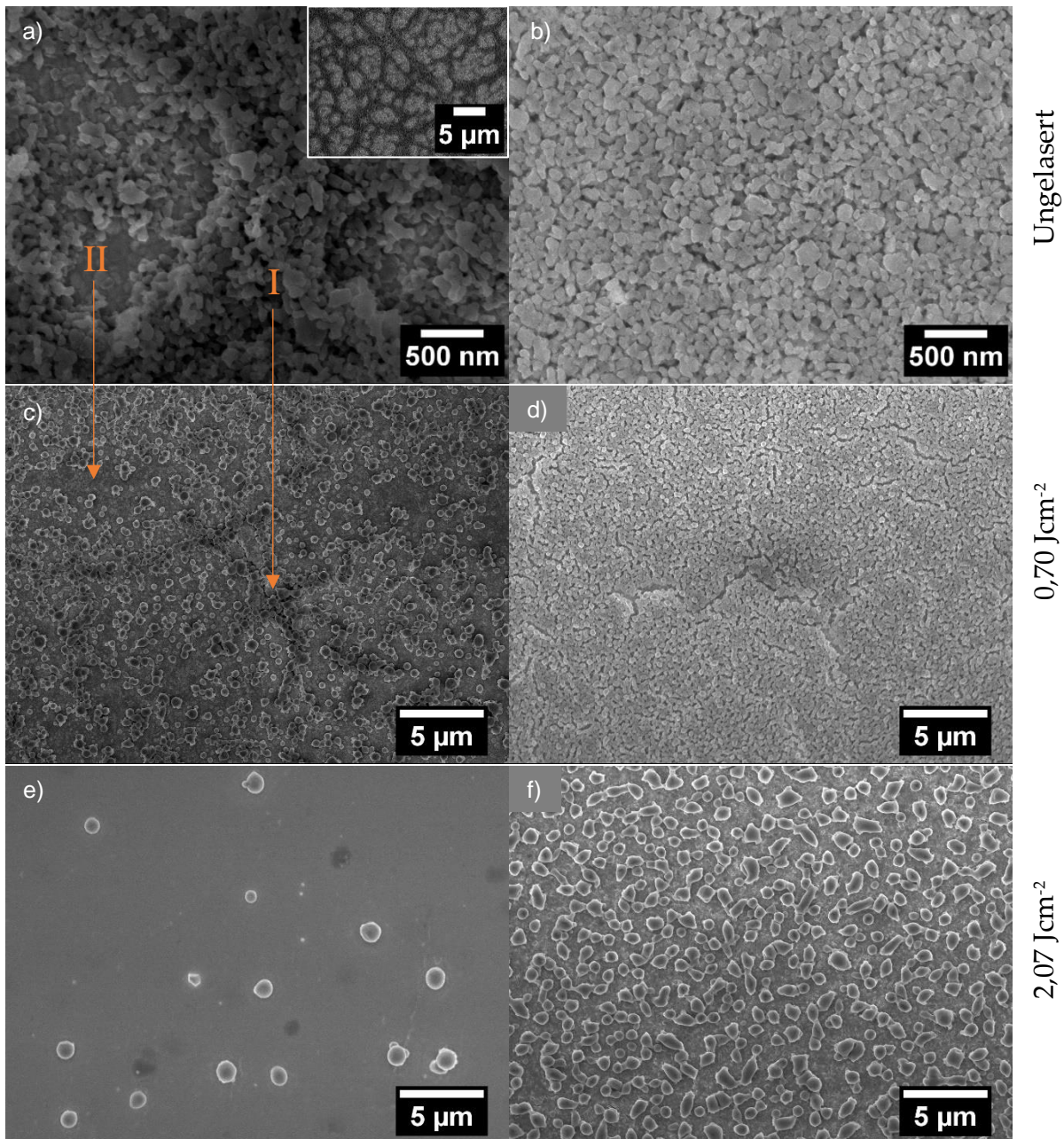


Abbildung 5.7: Einfluss der Schichthomogenität auf die Konenbildung. Gezeigt sind REM-Aufnahmen a) einer inhomogenen gesprühten NP-Schicht (Einschub: Übersichtsaufnahme mit geringerer Vergrößerung) im Gegensatz zu b) einer aufgeschleuderten homogenen NP-Schicht. In c) und d) sind die durch den Laserprozess mit $0,70 \text{ Jcm}^{-2}$ aus diesen Schichten resultierenden μ -Konen gezeigt. e) und f) zeigen die Resultate für die Verwendung einer Laserenergiedichte von $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$.

Um eine homogene Konenverteilung zu erzielen, ist es demnach wichtig möglichst homogene NP-Schichten zu verwenden. Zudem ist zu erkennen, dass sowohl die Schichtdicke der NP-Schicht als auch die verwendete Laserenergiedichte einen Einfluss auf die Konenbildung haben, was in den nachfolgenden Kapiteln genauer untersucht werden soll (Kapitel 5.3 und 5.4).

5.3 Einfluss der Schichtdicke

Wie bereits in vorherigen Arbeiten gezeigt wurde, hat die Schichtdicke des Si-NP-Dünnschicht einen Einfluss auf die Konenhöhe.^[115,116] Die Schichtdicke kann durch die in der Dispersion enthaltene Massenkonzentration an Si-NP und die verwendeten Schleuderparameter während der Rotationsbeschichtung eingestellt werden.^[115,116]

Mit steigender NP-Schichtdicke nimmt auch die Konenhöhe zu, wie es in Abbildung 5.8a) für die Verwendung von p-dotierten Si-NP aus dem HWR gezeigt ist. Je dicker die NP-Dünnschicht sind, desto eher platzen diese aber auch während des Laserprozesses ab (Abbildung 5.8b)), sodass die Verwendung von Schichtdicken > 600 nm vermieden werden sollte. Wird die NP-Schichtdicke von ~ 330 nm auf ~ 580 nm erhöht, so vergrößert sich ebenfalls die mittlere Konenhöhe von ~ 400 nm (Abbildung 5.8c)) auf ~ 910 nm (Abbildung 5.8d)).

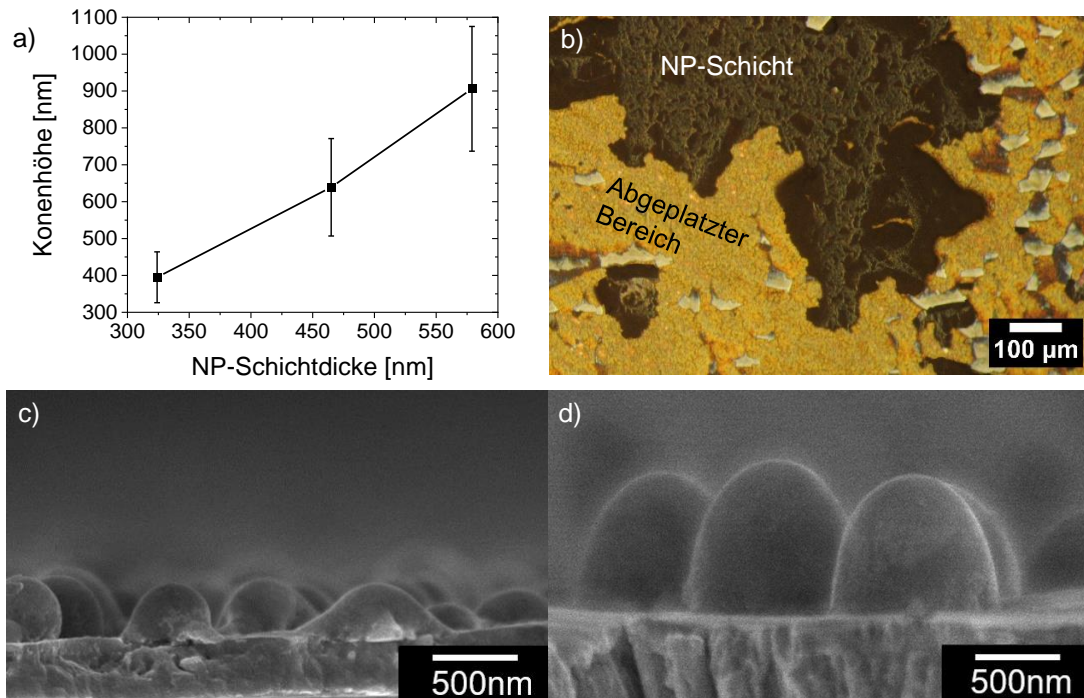


Abbildung 5.8: a) Auftragung der mittleren Konenhöhe in Abhängigkeit der Schichtdicke des Si-NP-Dünnschicht aus^[116] und der als Fehlerbalken dargestellten Standardabweichung. b) Wegen seiner hohen Schichtdicke ($d \sim 843$ nm) während des Laserprozesses teilweise abgeplatzter NP-Dünnschicht. c) REM-Aufnahmen der Konen (Seitenansicht) hergestellt durch die Lasermaterialbearbeitung einer ~ 330 nm und d) einer ~ 580 nm dicken Schicht aus p-dotierten NP aus dem HWR nach^[116].

Dies ist damit zu begründen, dass durch einen dickeren NP-Dünnsfilm mehr Si-Masse für die Konenbildung zur Verfügung gestellt wird. Die relative Standardabweichung der Konenhöhe je Mittelwert beträgt ~20 %. Diese Variation in der Konenhöhe könnte auf Prozessschwankungen wie Inhomogenitäten in der Schichtdicke sowie eine variierende Agglomerat- und NP-Größe zurückzuführen sein (Kapitel 5.2).

Einen weiteren Hinweis darauf, dass die Agglomerat-/NP-Größe einen Einfluss auf die Konenbildung haben könnte, liefert der Vergleich mit n-dotierten NP aus dem MWR. Auch unter Verwendung dieser Si-NP lässt sich mit steigender Schichtdicke ein Anstieg der Konenhöhe beobachten (Abbildung 5.9).

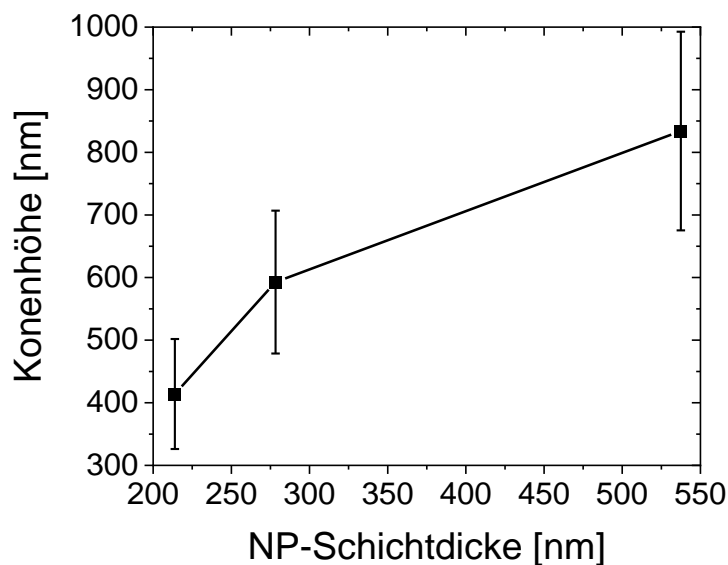


Abbildung 5.9: Konenhöhe in Abhängigkeit der Schichtdicke des NP-Dünnsfilms unter Verwendung n-dotierter Si-NP aus dem MWR.

Allerdings führt die Lasermaterialbearbeitung einer ~214 nm dicken Schicht bereits zu einer mittleren Konenhöhe von 400 nm. Eine Erhöhung der Schichtdicke auf ~537 nm liefert eine mittlere Konenhöhe von 834 nm. Die relative Standardabweichung je Mittelwert beträgt erneut ~20 %. Durch die höheren Konenhöhen lässt sich vermuten, dass unter Verwendung kleinerer, sphärischer, weich-agglomerierter Si-NP, wie der n-dotierten Si-NP, geringere Schichtdicken für vergleichbare Konenhöhen benötigt werden, als unter Verwendung von vergleichsweise größeren, agglomerierten, plättchenförmigen NP, wie den hier verwendeten p-dotierten Si-NP. Dies könnte damit zu begründen sein, dass kleinere, sphärische, weniger stark agglomerierte NP eine größere Packungsdichte bilden, folglich eine dünnere Schicht mehr Si-Masse enthält. Um dies zu verifizieren müssen allerdings weitere Versuchsreihen in nachfolgenden Arbeiten durchgeführt werden. Dabei sollte darauf geachtet werden möglichst die gleichen Schichtdicken aus MWR- und HWR-Partikeln herzustellen, um über die Wahl derselben Laserenergiedichte die Konendichte konstant zu halten. Dies

sollte die Vergleichbarkeit der Versuchsreihen steigern. Auch könnte versucht werden über Präzisionswagen die jeweilige NP-Beladung für die unterschiedlichen Schichten zu bestimmen und einen gegebenenfalls auftretenden Massenunterschied nachzuweisen.

5.4 Einfluss der Laserenergiedichte

Um den Einfluss der verwendeten Laserenergiedichte auf die Konenbildung zu untersuchen, werden ~ 450 nm dicke NP-Schichten mittels Rotationsbeschichtung sowohl auf Al als auch auf Ti/W abgeschieden und mit unterschiedlichen

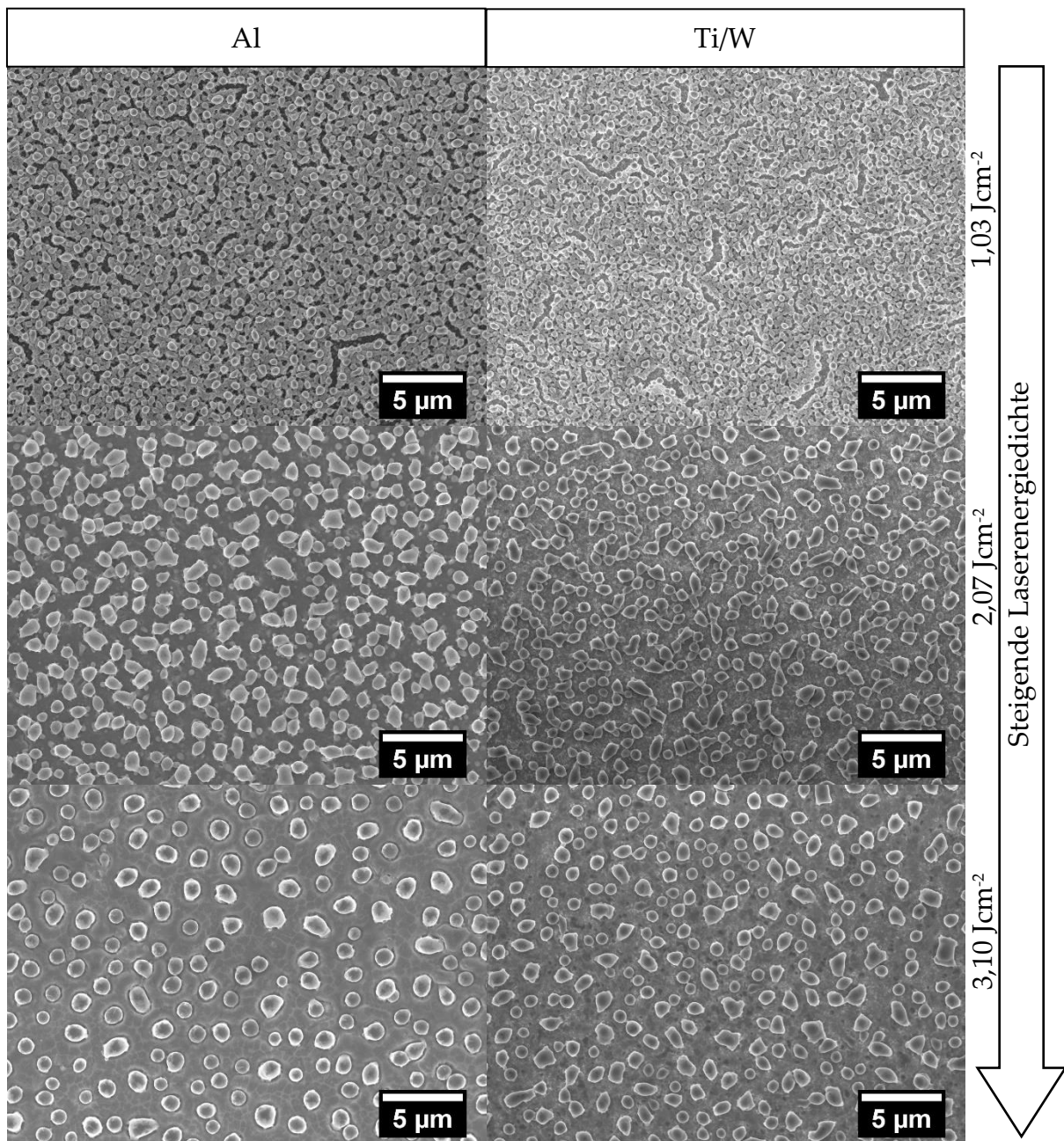


Abbildung 5.10: REM-Bilder von mit unterschiedlichen Laserenergiedichten laserbearbeiteten Si-NP-Schichten auf Al (links) und Ti/W (rechts).

Laserenergiedichten bearbeitet. Wie anhand der REM-Bilder in Abbildung 5.10 zu sehen ist, führt auf beiden verwendeten Metallen eine Erhöhung der Laserenergiedichte zu einer Verringerung der Anzahldichte der Konen. Während sich bei der Lasermaterialbearbeitung mit $1,03 \text{ Jcm}^{-2}$ noch ein Geflecht aus μ -Konenstrukturen auf einer dünnen Schicht nicht aufgeschmolzener Si-NP ausbildet (Abbildung 5.11a)), entstehen durch einen Laserprozess mit Energien ab $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$ freistehende Konen (Abbildung 5.11b)). Diese weisen einen direkten Kontakt zum Metall ohne Zwischenschicht aus nicht aufgeschmolzenen Si-NP auf. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass Energien $\geq 2,07 \text{ Jcm}^{-2}$ benötigt werden, um die $\sim 450 \text{ nm}$ dicke NP-Schicht vollständig aufzuschmelzen. Wird die Laserenergiedichte weiter erhöht, werden die Konen größer und ihr Abstand zueinander nimmt zu.

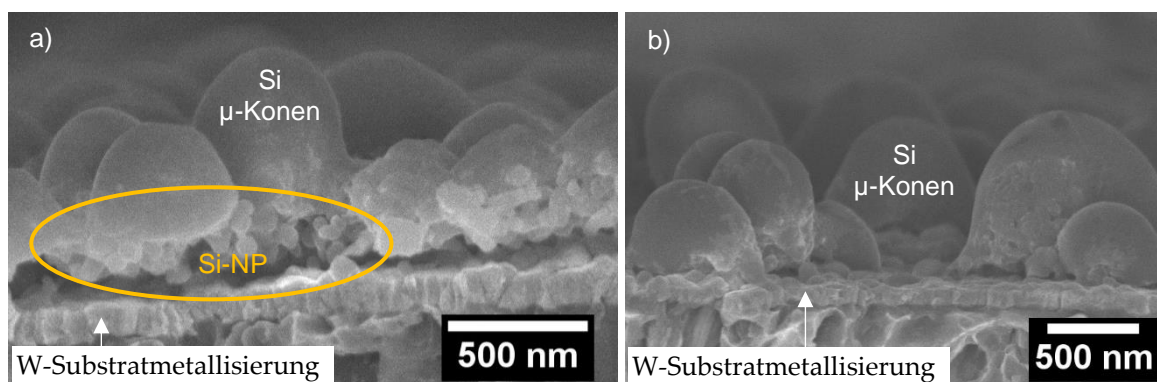


Abbildung 5.11: REM-Aufnahmen in der Seitenansicht a) des Geflechts aus Konenstrukturen auf einer dünnen Schicht nicht aufgeschmolzener Si-NP ($1,03 \text{ Jcm}^{-2}$) und b) der freistehenden Konen ($2,07 \text{ Jcm}^{-2}$).

Um diese Zusammenhänge genauer zu analysieren, werden die REM-Bilder hinsichtlich der Anzahldichte der μ -Konen (Abbildung 5.12a)) und der mittleren Grundfläche pro Konus (Abbildung 5.12b)) mithilfe des Programms ImageJ ausgewertet und die Werte über der Laserenergiedichte aufgetragen. Mit der Auswertung begonnen wird ab Laserenergiedichten von $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$, da, wie bereits gezeigt, erst ab dieser Energie der Si-NP-Dünnschicht vollständig aufgeschmolzen wird und freistehende Konen gebildet werden. Für die Analyse werden die mittels REM aufgenommenen Graustufenbilder zunächst in monochromatische Bilder umgewandelt. Anschließend kann die „Partikelanalyse“ des Programms genutzt werden, um die Anzahldichte und die mittlere Grundfläche der Konen zu bestimmen. Für eine genauere Beschreibung dieses Vorgangs siehe Anhang B.1. Die Analyse der REM-Bilder zeigt, dass sich die Konenanzahldichte mit steigender Energiedichte verringert (Abbildung 5.12a)). Somit reduziert sich die Konenanzahldichte auf Aluminium von $555\,000 \text{ mm}^{-2}$ ($2,07 \text{ Jcm}^{-2}$) auf $274\,000 \text{ mm}^{-2}$ ($3,10 \text{ Jcm}^{-2}$). Auf Wolfram ist die Konenanzahldichte für die jeweiligen Energien höher und sinkt von $606\,000 \text{ mm}^{-2}$ ($2,07 \text{ Jcm}^{-2}$) auf $366\,000 \text{ mm}^{-2}$ ($3,10 \text{ Jcm}^{-2}$).

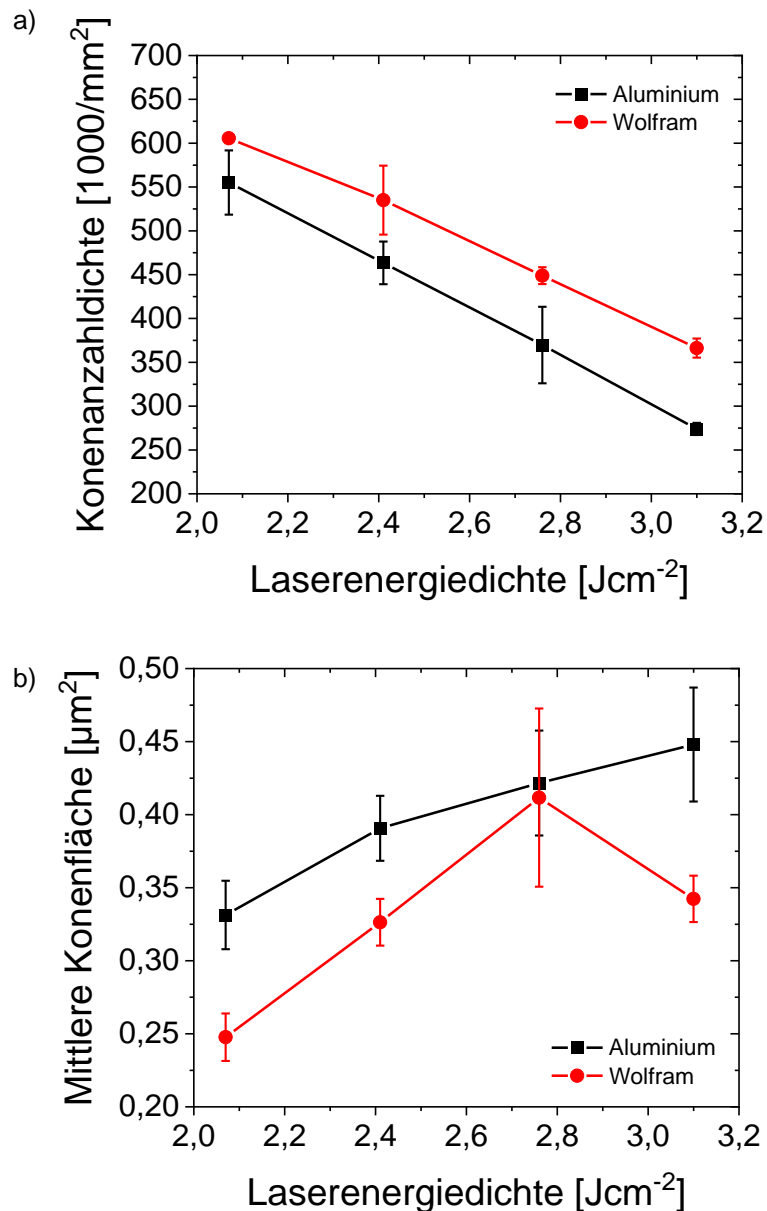


Abbildung 5.12: a) Konenanzahldichte und b) mittlere Konenfläche in Abhängigkeit der verwendeten Laserenergiedichte.

Ähnliches gilt für die mittleren Grundfläche pro Konus. Auch hier zeigt die Analyse der REM-Bilder den Anstieg der mittleren Grundfläche pro Konus mit der Laserenergiedichte (Abbildung 5.12b)). Für Al wächst die mittlere Grundfläche von $0,33 \pm 0,02 \mu\text{m}^2$ ($2,07 \text{ Jcm}^{-2}$) auf $0,45 \pm 0,04 \mu\text{m}^2$ ($3,10 \text{ Jcm}^{-2}$) an und fällt bei der jeweiligen Laserenergiedichte demnach größer aus als auf W. Auf W ergibt sich bei einer Energiedichte von $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$ lediglich eine mittlere Grundfläche von $0,25 \pm 0,02 \mu\text{m}^2$. Diese steigt bis zu einer Energiedichte von $2,76 \text{ Jcm}^{-2}$ auf $0,41 \pm 0,06 \mu\text{m}^2$ an, reduziert sich bei einer Energie von $3,10 \text{ Jcm}^{-2}$ allerdings wieder auf $0,34 \pm 0,02 \mu\text{m}^2$. Hierbei ist allerdings auffällig, dass der Messwert bei $2,76 \text{ Jcm}^{-2}$ eine um den Faktor 3 größere Standardabweichung aufweist. Somit könnte es sich bei diesem Messwert auch um einen Fehler im Experiment, bedingt durch

Prozessschwankungen handeln. Prozessschwankungen können durch eine vermehrte Riss- oder Lochbildung in der W-Schicht, welche bei der Verwendung höherer Energiedichten vermehrt auftreten, sowie durch eine erhöhte Rauigkeit dieser hervorgerufen werden.

Die Wahl der Substratmetallisierung hat somit einen Einfluss auf die Konenanzahldichte, sowie die mittlere Konengrundfläche. Welchen Einfluss die Oberflächentopografie der aufgesputterten Metallfilme, ihre Schmelztemperaturen (W: 3683 K und Al: 933,4 K)^[101] und die somit unterschiedliche Temperaturverteilung im System, oder die Oberflächenenergien (W: 4 Jm⁻¹ und Al: 1,2 Jm⁻¹)^[117] auf den Konenbildungsprozess haben, bleibt zu klären.

5.5 Kristallinität der μ -Konenstruktur

Um die Kristallinität der μ -Konen zu untersuchen, wird eine TEM-Analyse an einer aus der Konenstruktur einer Diode geschnittenen FIB-Lamelle durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.13 dargestellt.

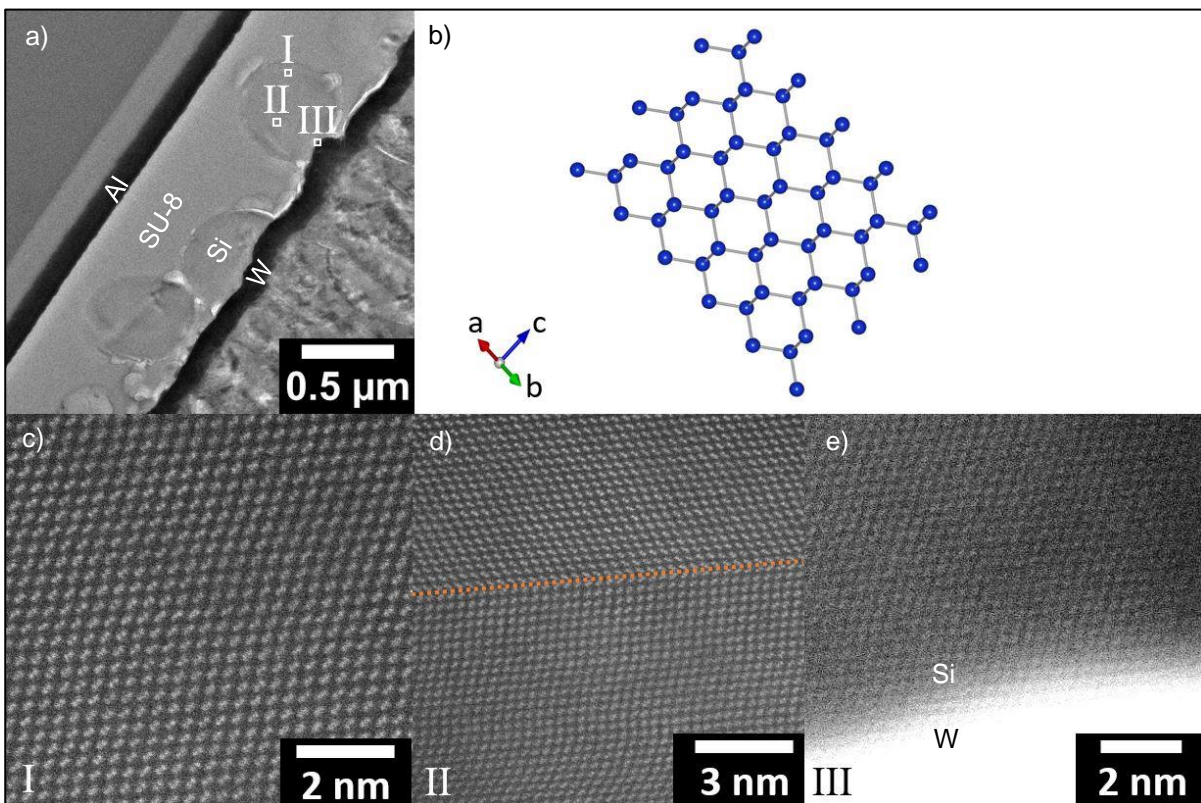


Abbildung 5.13: a) REM-Übersichtsaufnahme einer FIB-Lamelle mit Markierungen der in c) - e) analysierten Bereiche I - III, b) schematische Darstellung der (110)-Projektion des Si-Gitters, c) HR-TEM-Aufnahme der Gitterstruktur eines Konus entlang der [110]-Richtung des Si-Kristalls, d) HR-TEM-Aufnahme eines Stapelfehlers und e) HR-TEM-Aufnahme der W- μ -Konen-Grenzfläche.

Die Übersichtsaufnahme in Abbildung 5.13a) zeigt die untersuchte FIB-Lamelle. Die μ -Konen wurden auf einer Substratmetallisierung aus W hergestellt und sind in SU-8

2000.5 eingebettet. Da der herausgeschnittene Querschnitt nicht mittig durch die Konen verläuft, ist kein Kontakt zwischen den Konen und der Al-Topmetallisierung zu sehen. Wird die Gitterstruktur des untersuchten Konus (Bereiche I - III) entlang der [110]-Richtung des Si-Kristalls betrachtet (HR-TEM Aufnahmen, Abbildung 5.13c) - e)) und mit der schematischen Darstellung der (110)-Projektion des Si-Gitters in b) verglichen, sind keine amorphen Anteile oder Einschlüsse zu erkennen. Der μ -Konus ist bis zur Grenzfläche zur Substratmetallisierung hoch kristallin (Abbildung 5.13a) Bereich III und Abbildung 5.13e)). Es sind lediglich einige wenige Stapelfehler z.B. entlang der (111)-Ebene (orange gestrichelte Linie in d)) zu finden.

Die Kristallinität der μ -Konen wird durch Raman-Messungen bestätigt. Dazu werden Raman-Spektren einzelner μ -Konen aufgenommen und mit dem Raman Signal eines unbehandelt Si-NP-Dünnschicht und einer c-Si-Referenz verglichen. Die gemessenen Raman Spektren sind in Abbildung 5.14 gezeigt. Um diese besser vergleichen zu können, sind die Spektren auf das Maximum des Raman Peaks bei $\sim 522 \text{ cm}^{-1}$ normiert und gegeneinander entlang der Intensitäts-Achse verschoben.

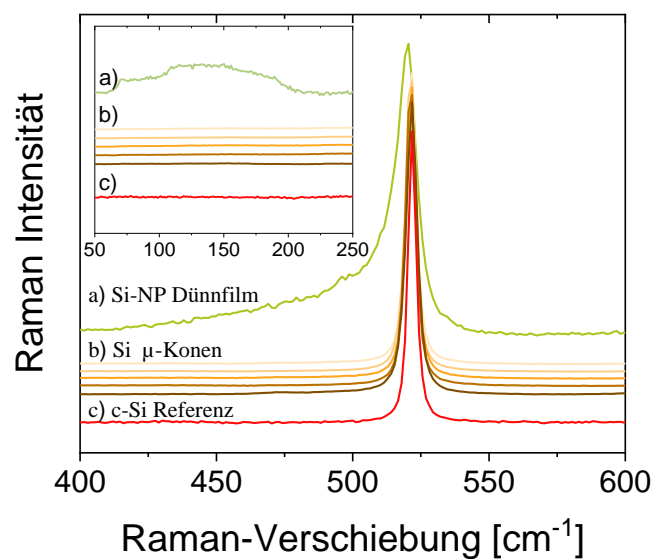


Abbildung 5.14: Raman Spektren 1. Ordnung des a) unbehandelten Si-NP-Dünnschicht und b) einzelner μ -Konen im Vergleich zu c) einer c-Si Referenz. Die Spektren sind auf den Raman Peak bei $\sim 522 \text{ cm}^{-1}$ normiert und gegeneinander entlang der Intensitäts-Achse verschoben. Einschub: Raman Spektren bei geringeren Wellenzahlen. Der breite Peak in Spektrum a) kann den amorphen Komponenten des unbehandelten Si-NP-Dünnschicht zugeordnet werden.

Wie bereits in Kapitel 3.1.1 erläutert, wird in kristallinem Si nur die optische Schwingungsmode des Zonenzentrums angeregt, sodass sich bei der Messung der c-Si Referenz ein schmaler Peak bei einer Raman-Verschiebung von $521,6 \text{ cm}^{-1}$ ergibt (Spektrum c) in Abbildung 5.14).^[56]

Der unbehandelte Si-NP-Dünnschicht weist hingegen eine asymmetrische Verbreiterung dieses Peaks hin zu kleineren Energien auf, sodass davon ausgegangen werden kann,

dass dieser neben kristallinen Anteilen auch amorphe Komponenten beinhaltet (Spektrum a) in Abbildung 5.14).^[54] Amorphes Si weist einen breiten Raman-Peak um 480 cm^{-1} auf (Kapitel 3.1.1), welcher durch die Anregung der TO Schwingungsmode von amorphem Si zustande kommt.^[54,118] Dieser überlagert das Spektrum der kristallinen Anteile und führt zusammen mit dem geringen Durchmesser der Si-NP ($D < 70\text{ nm}$) zudem zu einer Verschiebung des Hauptpeaks im Vergleich zur c-Si Referenz (Spektrum c)) von $\Delta\omega = 1,8\text{ cm}^{-1}$.^[56,119,120] Ein weiterer Nachweis für das Vorhandensein amorpher Anteile, welche unter anderem Korngrenzen und die Oberflächen der NP umfassen, ist durch den breiten niederenergetischen Peak um 140 cm^{-1} gegeben, welcher der Energie der transversal akustischen (TA) Mode von amorphem Si entspricht (Einschub in Abbildung 5.14).^[54]

Die Raman-Spektren der μ -Konen weisen lediglich einen symmetrischen, schmalen Peak bei $521,6\text{ cm}^{-1}$ auf (Spektren b)), welcher mit der Lage des Peaks der c-Si Referenz übereinstimmt (Spektrum c)). Es kann ein kristalliner Volumenanteil von 100 % für die μ -Konen angenommen werden, da sowohl die TO als auch die TA Mode von amorphem Si nicht mehr vorhanden sind. Die leicht vergrößerte Halbwertsbreite im Vergleich zur c-Si Referenz ($4,77\text{ cm}^{-1}$ und $3,50\text{ cm}^{-1}$) kann durch interne Verspannungen und Korngrößeneffekte innerhalb der μ -Konen hervorgerufen werden. Demnach sind die μ -Konen hoch kristallin, aber nicht einkristallin.

5.6 Prozessfenster zur Herstellung von μ -Konen-Schottky-Dioden

Auf Grundlage der vorangegangenen Parameterstudien ergibt sich das folgende Prozessfenster für die Herstellung der μ -Konen-Schottky-Dioden. Für das bessere Verständnis ist der Diodenaufbau in Abbildung 5.15 skizziert. Die μ -Konen sind in eine Isolatormatrix eingebettet und werden mithilfe zweier Metalle (Substratmetallisierung und Topkontakt) kontaktiert. Bildet einer der Metallkontakte einen Schottky-Kontakt zum Si aus, so können im GHz-Bereich schaltende Schottky-Dioden hergestellt werden. Für eine genauere Beschreibung des Aufbaus siehe Kapitel 6.

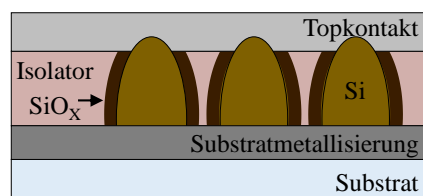


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung des Diodenaufbaus.

Diodenkontakte

Bezüglich der Wahl der Kontakte werden zwei verschiedene Aufbauten der Diode getestet. Zum einen wird W als Substratmetallisierung gewählt. In diesem Fall besteht der Topkontakt aus Al, welches laut Literatur einen Schottky-Kontakt mit einer Barrierehöhe von 0,45 – 0,58 eV zu p-Si ausbildet.^[94,95] Da die Barrierehöhe von W-Kontakten auf p-Si mit 0,42 - 0,54 eV allerdings ähnliche Werte aufweist, ist die Ausbildung zweier entgegengesetzter Schottky-Kontakte, sprich die Bildung einer Back-to-Back-Diode möglich.^[104,105] Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Barrierehöhe der W-Substratmetallisierung durch den Laserprozess beeinflusst und somit von den Literaturwerten abweichen kann. Zum anderen wird eine Al-Substratmetallisierung in Kombination mit einem W-Topkontakt getestet. Wie bereits erwähnt, kann hierbei davon ausgegangen werden, dass eine auftretende p^+ -Dotierung an der Grenzfläche zum Al zur Ausbildung eines ohmschen Kontakts zwischen Al und p-Si führt. Falls sich diese erhöhte Dotierung nicht über den gesamten Konus erstreckt und ein Konzentrationsgradient entlang des Konus entsteht, sollte die W-Topmetallisierung zur Ausbildung eines Schottky-Kontakts mit einer Barrierehöhe von 0,42 - 0,54 eV führen.^[104,105]

NP-Schichtdicke und -Homogenität

Die Dicke der auf die Substratmetallisierung aufgetragenen NP-Schicht wird für die Dioden auf ca. 450-500 nm festgelegt und sollte möglichst homogen sein. Bei dickeren NP-Schichten besteht die Gefahr des Abplatzens während des Laserprozesses, wodurch nur wenige μ -Konen auf der Probe verbleiben und sich somit eine ungleichmäßige Konenverteilung ergibt. Dünnere NP-Schichten und somit weniger hohe Konenstrukturen, erlauben hingegen nur geringe Isolatorschichtdicken. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Isolatorschichtdicke kleiner als die Konenhöhe sein sollte, um einen direkten Kontakt zwischen Si- μ -Konen und Topkontakt zu realisieren. Ist der Isolator allerdings zu dünn, kann es zu Kurzschlüssen kommen.

Laserenergiedichte

Die verwendete Laserenergiedichte wird auf $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$ festgesetzt, da sich ab dieser Laserenergiedichte für die verwendete Schichtdicke von ca. 450-500 nm freistehende μ -Konen bilden. Die μ -Konen weisen einen direkten Kontakt zum Metall ohne Zwischenschicht aus nicht aufgeschmolzenen Si-NP auf, sodass die Ausbildung eines niederohmigen elektrischen Kontakts erwartet wird. Zudem führt die Verwendung dieser Energiedichte zu hohen Konenanzahldichten. Bei der Verwendung von höheren Laserenergiedichten separieren sich die μ -Konen weiter voneinander, wodurch die Konenanzahldichte sinkt. Dies würde zu einer Reduzierung der Stromdichte bezogen auf die Metallkontaktfläche und einer Erhöhung der parasitären

Kapazität führen. Auch können sich bei der Verwendung höherer Laserenergiedichten Bereiche ohne Konen ausbilden, wie es in Abbildung 5.16a) gezeigt ist. Dort kann es beim Aufbringen des Isolators zum Entnetzen kommen, sodass Löcher in der Isolatorschicht entstehen (Abbildung 5.16b)). Über diese Löcher im Isolator werden die Dioden kurzgeschlossen.

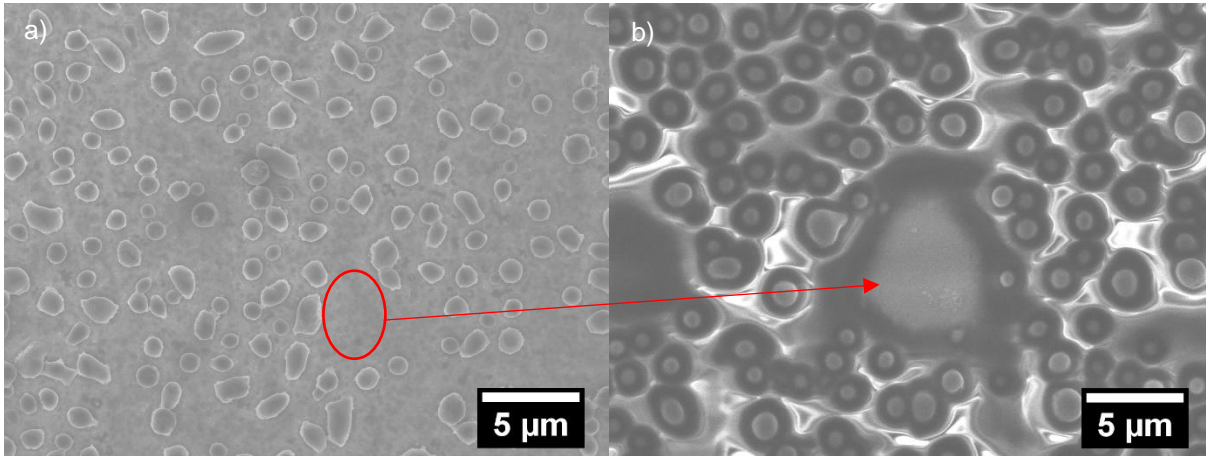


Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen von a) Bereichen mit einer geringen Konendichte und b) dem daraus resultierenden Entnetzen des Isolators.

Durch die Separation der μ -Konen entsteht zudem eine laterale Diskontinuität, die in Kombination mit der geringen Grundfläche der μ -Konen zudem vermuten lässt, dass die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten μ -Konen-Schottky-Dioden bei geeigneter Substratwahl eine mechanische Flexibilität besitzen (für Versuche bezüglich der Flexibilität siehe Anhang C).

6. Diodenprozessierung

Nachfolgend wird die Prozessierung der μ -Konen-Schottky-Dioden näher beschrieben. Dabei wird sich an dem in Kapitel 5.6 definierten Prozessfenster orientiert, welches aus den Versuchen zur Konengeneration abgeleitet wurde.

6.1 Probenaufbau für die DC-Charakterisierung

Die Probenprozessierung der μ -Konen-Schottky-Dioden ist schematisch in Abbildung 6.1 gezeigt.

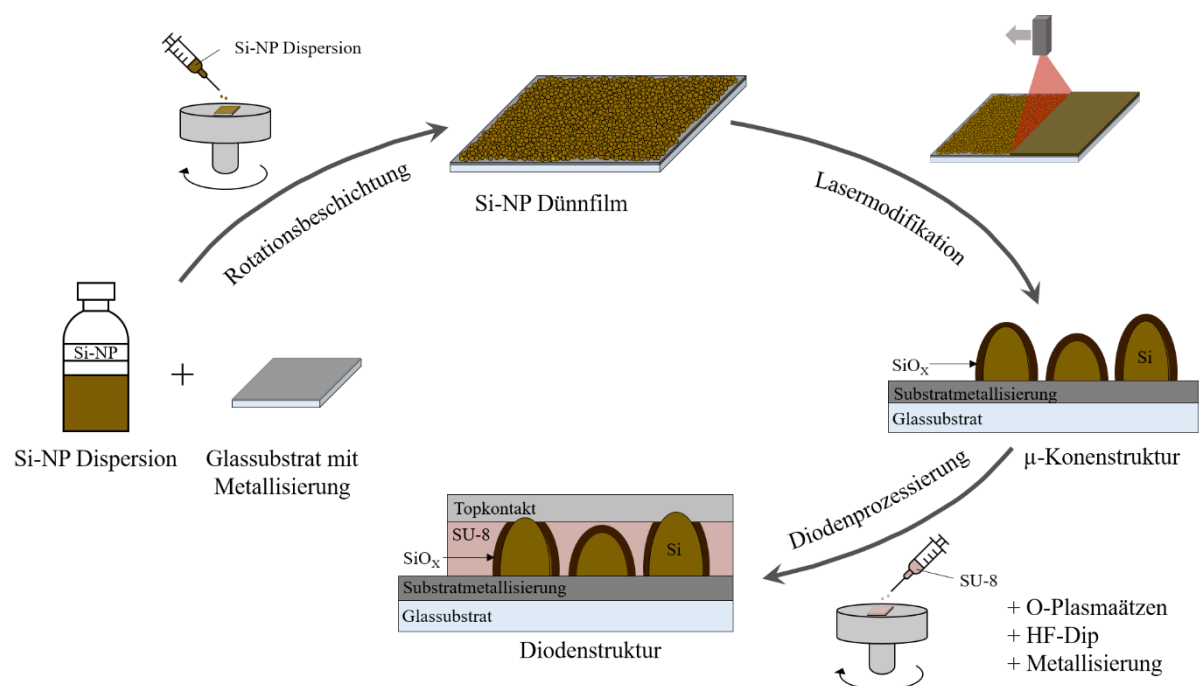


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der einzelnen Teilschritte der Probenprozessierung.

Für die Probenprozessierung der Schottky-Dioden werden 15 x 15 mm große und 0,5 – 1,0 mm dicke Glassubstrate verwendet. Diese werden in einem ersten Schritt gereinigt und anschließend mit einer Metallschicht versehen, welche in der fertigen Diode den unteren Kontakt bildet. Zum Einsatz kommen hier entweder eine 1 μ m dicke Al-Schicht oder eine Schichtkombination aus 1 μ m Ti und \sim 120 nm W. Diese Metalle werden unter Verwendung der in Tabelle 6.1 aufgelisteten Parameter mithilfe einer Vakuum-Clusteranlage der Firma Aurion auf den Glassubstraten abgeschieden. Um eine homogene Konenbildung auf Ti/W zu erreichen, muss diese Schichtkombination vor dem Aufbringen des NP-Dünnsfilms zunächst durch einen Laserprozess vorbehandelt werden (Kapitel 5.1.2). Frequenz, Verfahrensgeschwindigkeit und Energiedichte des Lasers werden dabei auf 100 Hz, 9,3 mm min⁻¹ und 1,72 Jcm⁻² eingestellt.

Tabelle 6.1: Auflistung der Prozessparameter für die Materialdeposition der Metalle und den Sauerstoffplasmaätzschritt.

Prozess	Druck [hPa]	Leistung [W]	Gas	Gas-Fluss [mln min ⁻¹]
Aluminium (Al)	$5,3 \cdot 10^{-3}$	90	Ar	30
Titan (Ti)	$6,8 \cdot 10^{-3}$	90	Ar	230
Wolfram (W)	$1,2 \cdot 10^{-2}$	60	Ar	40
Sauerstoffplasma	$1,0 \cdot 10^{-2}$	150	O ₂	34

Anschließend wird die durch einen 0,7 µm Glasfaser-Spritzenvorsatzfilter gefilterte NP-Dispersion (~16 gew% Si-NP) mittels Schleuderbeschichtung (6000 rpm, 30 s, 6000 rpm s⁻¹) auf das Metall aufgebracht, sodass ein ~450 nm dicker NP-Dünnsfilm entsteht. Dieser wird mit einem Laser bearbeitet, sodass sich selbstorganisiert eine µ-Konenstruktur ausbildet. Frequenz, Verfahrensgeschwindigkeit und Energiedichte des Lasers werden dabei auf 100 Hz, 9,3 mm min⁻¹ und 2,07 Jcm⁻² gesetzt. Anschließend werden die µ-Konen per Rotationsbeschichtung (1. Schritt: 500 rpm, 10 s, 300 rpm s⁻¹; 2. Schritt: 4500 rpm, 15 s, 300 rpm s⁻¹) in den als Isolator verwendeten Fotolack SU-8 2000.5 eingebettet. Dieser wird durch einen Lithografieschritt so strukturiert, dass auf einer Seite der Probe die direkte Kontaktierung der Substratmetallisierung ermöglicht wird (Abbildung 6.2a)). Durch einen Sauerstoffplasmaätzschritt für standartmäßig 20 s (Tabelle 6.1) wird der Isolator von den Konenspitzen entfernt. Nach einem Dip für 10 - 40 s in verdünnter Flusssäure (5 % HF), welcher die native Siliziumoxidhülle (SiO_x) von den Konenspitzen entfernt, werden ~250 nm dicke Al- (für den Fall einer W-Substratmetallisierung) oder W-Topkontakte (für den Fall einer Al-Substratmetallisierung) mit einem Durchmesser von $D = 1$ mm ($A = 0,78$ mm²) durch eine Schattenmaske aufgesputtert (Abbildung 6.2a) und b); für die Sputterparameter siehe Tabelle 6.1). Die Aufweitung der Strukturen durch die Verwendung einer Schattenmaske in Kombination mit einem Sputterprozess kann bei der hier verwendeten Größe der Strukturen vernachlässigt werden. Eine ausführlichere Auflistung der Prozessparameter ist in Form einer Laufkarte im Anhang A.1 zu finden.

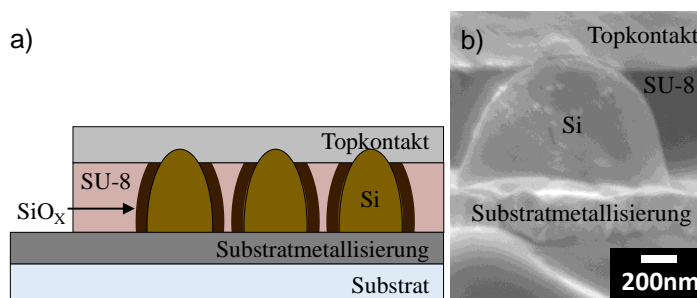


Abbildung 6.2: a) Schematische Darstellung der Diodenstruktur und b) REM-Aufnahme eines einzelnen kontaktierten Si-µ-Konus.

6.2 Probenaufbau für die Hochfrequenz-Charakterisierung

Für die Messung der Hochfrequenzeigenschaften der μ -Konen-Diode wird diese in eine Mikrostreifenleitung integriert, welche auf einen Wellenwiderstand von 50Ω angepasst ist. Dazu werden zunächst $0,5 \text{ mm}$ dicke Glassubstrate mit einer Kantenlänge von $25,4 \text{ mm}$ gereinigt und anschließend gemäß Abbildung 6.3a) mit Leiterstreifen von $\sim 1 \text{ mm}$ Breite versehen, indem durch eine Schattenmaske Ti/W ($1 \mu\text{m} / 120 \text{ nm}$) aufgesputtert wird (für die verwendeten Sputterparameter siehe Tabelle 6.1). Dabei sollte beachtet werden, dass die mechanische Instabilität der Sputtermaske dazu führen kann, dass die Maske nicht plan auf der Probe aufliegt, sodass es zu Aufweitungen der Struktur kommen kann ($1,09 \pm 0,22 \text{ mm}$). Die Leiterstreifen sind nicht durchgehend und werden mittig durch einen $0,5 \text{ mm}$ breiten Spalt unterbrochen. Somit kann der eine Teil des Leiterstreifens als unterer Diodenkontakt (Position 1 in Abbildung 6.3a)) und der andere Teil als Topkontaktzuführung (Position 2 in Abbildung 6.3a)) genutzt werden. Der unterer Diodenkontakt wird durch einen Laserprozess vorbehandelt. Frequenz, Verfahrensgeschwindigkeit und Energiedichte des Lasers werden dabei auf 100 Hz , $9,3 \text{ mm min}^{-1}$ und $1,72 \text{ Jcm}^{-2}$ eingestellt. Anschließend wird großflächig die durch einen $0,7 \mu\text{m}$ Glasfaser-Spritzenvorsatzfilter gefilterte NP-Dispersion ($\sim 16 \text{ gew\% Si-NP}$) mittels Rotationsbeschichtung (6000 rpm , 30 s , 6000 rpm/s) aufgebracht. Um eine gute Kontaktierung mit der als Topkontaktzuführung gedachten Leiterbahn (Position 2 in Abbildung 6.3a)) gewährleisten zu können, wird diese Hälfte der Probe mithilfe eines in Ethanol getränkten Reinraumtuchs frei gewischt. Auf der gegenüberliegenden Leiterbahn (Position 1 in Abbildung 6.3a)), welche den unteren Diodenkontakt bildet, wird der NP-Dünnschicht laserbearbeitet, sodass sich eine μ -Konenstruktur ausbildet. Frequenz, Verfahrensgeschwindigkeit und Laserenergiedichte werden dabei auf 100 Hz , $9,3 \text{ mm min}^{-1}$ und $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$ gesetzt. Anschließend werden die Konen per Rotationsbeschichtung in den Isolator SU-8 2000.5 eingebettet (1. Schritt: 500 rpm , 10 s , 300 rpm s^{-1} ; 2. Schritt: 4500 rpm , 15 s , 300 rpm s^{-1}) und dieser mittels Lithografie strukturiert. Wie in Kapitel 6.1 bereits beschrieben, folgt ein Sauerstoffplasmaätzschritt (20 s). Um eine direkte Kontaktierung über die Leiterbahnkante des unteren Diodenkontakts und folglich einen Kurzschluss zu vermeiden, wird in diesem Bereich eine zweite Schicht SU-8 2000.5 aufgebracht (Rotationsbeschichtung: 1. Schritt: 500 rpm , 10 s , 300 rpm s^{-1} ; 2. Schritt: 4500 rpm , 15 s , 300 rpm s^{-1}), die die Lücke zwischen den Leiterstreifen zudem planarisiert (Abbildung 6.3b)). Um eine möglichst geringe Größe des Topkontakts zu ermöglichen (einige $100 \mu\text{m}^2$), wodurch die parasitäre Kapazität der Diode gesenkt und hohe Betriebsfrequenzen der Diode erreicht werden können, wird dieser mittels Lithografie unter Verwendung des negativ Fotolacks AZ nLOF 2070 strukturiert. Der Fotolack dient dabei als Maske für den HF-Dip (20 s), durch welchen

die SiO_x-Hülle von den Konenspitzen entfernt wird, und den nachfolgenden Sputterprozess des 500 nm dicken Al-Topkontakts, bzw. der Leiterbahn (für die Sputterparameter siehe Tabelle 6.1). Anschließend wird der Fotolack in einem Lift-Off-Schritt durch Aceton entfernt. Eine ausführlichere Auflistung der Prozessparameter ist in Form einer Laufkarte im Anhang A.2 zu finden.

Ein Beispiel für eine Diode, welche gemäß der in diesem Abschnitt beschriebenen Probenprozessierung hergestellt wurde, ist in Abbildung 6.3c) gezeigt. In dem mit einer I markierten Bereich sind die in SU-8 eingebetteten Si- μ -Konen zu finden. Dort befindet sich auch die Diode (gelbe Umrandung), welche in Abbildung 6.3d) vergrößert dargestellt ist. II markiert die Grenze zwischen den einfach in SU-8 eingebetteten Konen und dem zweifach in SU-8 eingebetteten Bereich der Kantenabdeckung, welcher ebenfalls in Abbildung 6.3d) vergrößert gezeigt wird. Die doppelte SU-8-Einbettung soll, wie bereits erwähnt, Kurzschlüsse über die Kante der Mikrostreifenleitung (III) vermeiden. IV markiert die Leiterbahn, welche die Diode und den als Topkontaktzuführung gedachten Teil der Mikrostreifenleitung (V) verbindet. Diese weist eine Breite von 14 μ m auf.

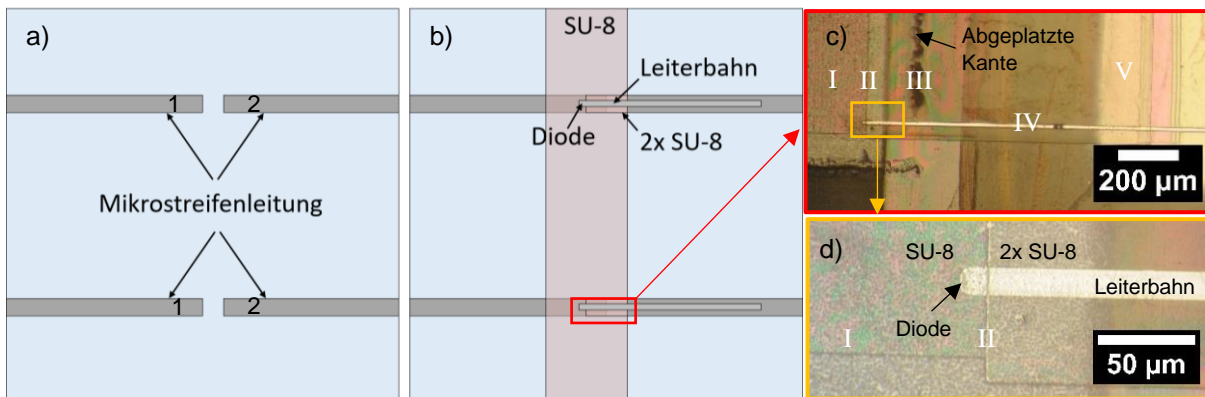


Abbildung 6.3: Probenaufbau für die HF-Messungen. a) Schematische Darstellung der verwendeten Mikrostreifenleitung. b) Schematische Darstellung der in die Mikrostreifenleitung integrierten Diode. c) Lichtmikroskopaufnahme der in die Mikrostreifenleitung integrierten Diodenstruktur und d) Nahaufnahme der Topkontaktfläche der Diode.

Bei dem vorgestellten Probenaufbau ist allerdings zu beachten, dass sich zunächst primär darauf fokussiert wurde, individuell auf Prozessschwankungen reagieren zu können. So erlaubt das Design der Leiterbahn und des Topkontakts beispielsweise, die Diode flexibel auf der Mikrostreifenleitung platzieren zu können, wobei für die Platzierung des Topkontakts ein Bereich mit einer homogenen Konenverteilung gewählt und unterschiedliche Topkontaktgrößen realisiert werden können. Eine inhomogene Konenverteilung kommt unter anderem dadurch zustande, dass das Substrat durch die Mikrostreifenleitung texturiert ist und Höhenunterschiede von $\sim 1 \mu$ m aufweist. Durch diese Höhenunterschiede auf dem Substrat kann durch die Rotationsbeschichtung mit der NP-Dispersion keine homogene Schichtabscheidung

der NP mehr garantiert werden. Die geringe Breite der Leiterbahn bringt zudem den Vorteil mit sich, dass abgeplatzte Stellen der Kante der Mikrostreifenleitung gemieden und so die Ausbildung von Kurzschlüssen verhindert werden kann (Abbildung 6.3c)). Die Verwendung schmaler Leiterbahnen birgt allerdings die Gefahr, dass schon kleine Unebenheiten auf der Probe zu inhomogenen Schichtdicken der Leiterbahn und somit einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes führen, wodurch es zu einer Signaldämpfung kommt. Kritisch zu betrachten ist zudem, dass zunächst keine Impedanzanpassung an die Diode stattgefunden hat, wodurch es zu einer erhöhten Signaldämpfung kommt. Für die ersten Untersuchungen hinsichtlich der Generation der höheren Harmonischen überwiegen allerdings die Vorteile der Flexibilität, sodass die erhöhte Dämpfung zunächst hingenommen wird.

6.2.1 Aus Probenaufbau resultierende Prozessanforderungen

Ein Unterschied zu dem Aufbau der DC-Proben ist, dass der Topkontakt nun nicht mehr von oben über einen Kontaktstift kontaktiert wird. Die Diode wird für die HF-Messungen, wie bereits beschrieben, über eine schmale Leiterbahn mit dem Teil der Mikrostreifenleitung verbunden, welcher als Topkontaktzuführung dient (Kapitel 6.2, Abbildung 6.3). Um Kurzschlüsse und parasitäre Strompfade zu vermeiden, ist es wichtig, dass die Bereiche unter dieser Leiterbahn möglichst geringe Rauigkeiten der Oberfläche aufweisen. Von besonderem Interesse sind bei dieser Betrachtung vor allem die Kanten der Laserbereiche beim Vorlasern der Ti/W-Substratmetallisierung (Abbildung 6.4a), Kante von Bereich I) und der Lasermaterialbearbeitung des NP-Dünnsfilms (Abbildung 6.4a), Kante von Bereich II), sowie die Kante des als unteren Diodenkontakt genutzten Teils der Mikrostreifenleitung (Abbildung 6.4a), III).

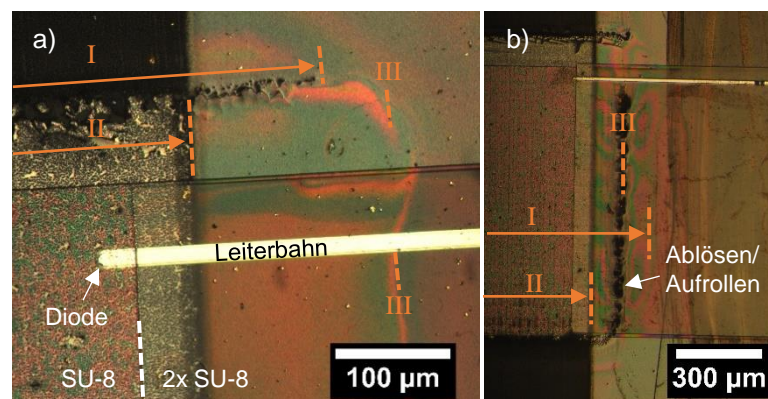


Abbildung 6.4: a) und b) Lichtmikroskopaufnahmen der in die Mikrostreifenleitung integrierten Diodenstruktur. Eingezeichnet sind die Laserbereiche (I: Vorlasern, II: Konenformation) und die Kante der Mikrostreifenleitung (III).

Um ein Abplatzen der NP-Schicht, wie es in Kapitel 5.1.2 beschrieben wurde, im Bereich der Leiterbahn zu vermeiden, ist es notwendig, dass der vorgelaserte Bereich

(I) näher zur Kante der Mikrostreifenleitung (III) heranreicht als der Laserbereich der Konenformation (II). Dabei ist zudem zu beachten, dass nicht über die Kante der Mikrostreifenleitung hinaus gelasert wird, da sich diese sonst ablöst und zum Teil aufrollt (Kapitel 5.1.2). Da an solchen Stellen dann zumeist das abgeplatzte und aufgerollte Metall der Mikrostreifenleitung aus dem Isolator herausragt (Abbildung 6.4b)), kann dies dazu führen, dass sich parasitäre Strompfade ausbilden und die Diode kurzgeschlossen wird.

Da das verwendete Laserprofil senkrecht zur Bearbeitungsrichtung einem Kastenprofil von 10 mm Länge entspricht (Kapitel 4.2) und diese Länge die Breite der Mikrostreifenleitung von 1 mm übersteigt, kann nur eine zur Mikrostreifenleitung senkrechte Verfahrrichtung gewährleisten, dass keine Kante der Mikrostreifenleitung durch den Laserstrahl getroffen wird (Abbildung 6.5, Verfahrrichtung A - roter Bereich).

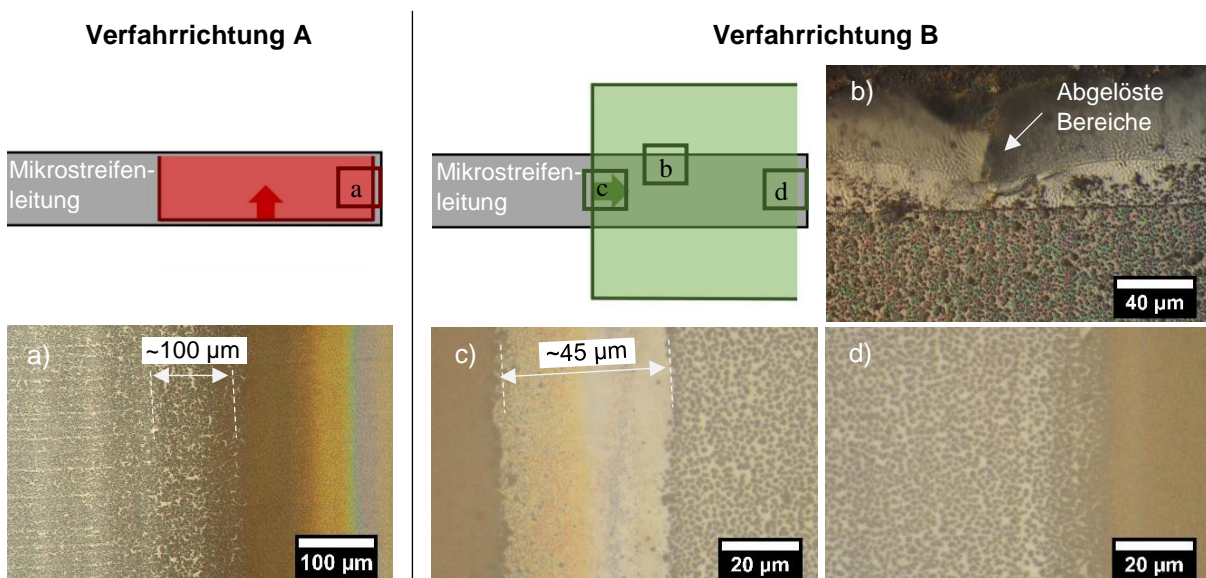


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der möglichen Laserrichtungen auf dem als unteren Kontakt genutzten Teil der Mikrostreifenleitung. a) - d) Lichtmikroskopbilder der laserbearbeiteten NP-Schicht an den in der schematischen Darstellung markierten Stellen.

Dies hat allerdings zur Folge, dass es sich bei dem Rand des Laserprofils in Richtung des Spalts in der Mikrostreifenleitung um den Rand des Laser-Kastenprofils handelt (Abbildung 6.5, Verfahrrichtung A – Markierung a). Da das Laserprofil an den Flanken allerdings keinen abrupten Abfall der Energieflächendichte aufweist, sondern sich dieser über eine Länge von $\sim 100 \mu\text{m}$ erstreckt (Abstand vom Beginn des Abfalls zum FWHM) (mit einem Doppelpfeil markierte Länge in Abbildung 6.5a)), muss dieser Bereich, in welchem keine freistehenden Konen generiert werden, durch die Leiterbahn überbrückt werden. Somit ist es sinnvoller, die Verfahrrichtung des Lasers parallel zu der Mikrostreifenleitung zu wählen (Abbildung 6.5, Verfahrrichtung B - grüner Bereich), auch wenn sich so die obere und untere Kante der

Mikrostreifenleitung leicht ablösen können (mit einem Pfeil markierte Stelle in Abbildung 6.5b)). Da die Leiterbahn aber nicht über die obere oder untere Kante der Mikrostreifenleitung geführt wird, ist dies für die Diodenprozessierung nicht weiter nachteilig. Während im Startbereich des Lasers (mit einem Doppelpfeil markierte Länge in Abbildung 6.5c)) die Si-NP über eine Breite von $\sim 45 \mu\text{m}$ abplatzen, weist der Endbereich (Abbildung 6.5d)) den abruptesten Übergang von Konen zur ungelaserten NP-Schicht ohne abgeplatzte Bereiche auf. Dieser abrupte Übergang ist damit zu begründen, dass der Laser in Verfahrrichtung ein Gaußprofil aufweist, welches steilere Flanken als das Kastenprofil senkrecht zur Verfahrrichtung besitzt (Abbildung 6.6). Das Abplatzen im Startbereich des Lasers könnte darauf zurückzuführen sein, dass diese Stelle direkt mit der höchsten Intensität bestrahlt wird (Maximum Fit 2). Durch die Verfahrrichtung des Lasers in Richtung des kleineren Maximums (Fit 1) (grüner Pfeil), wird der Rest des Si-NP-Dünnsfilms zunächst mit einer geringeren Intensität bestrahlt, was ein Abplatzen verhindert.

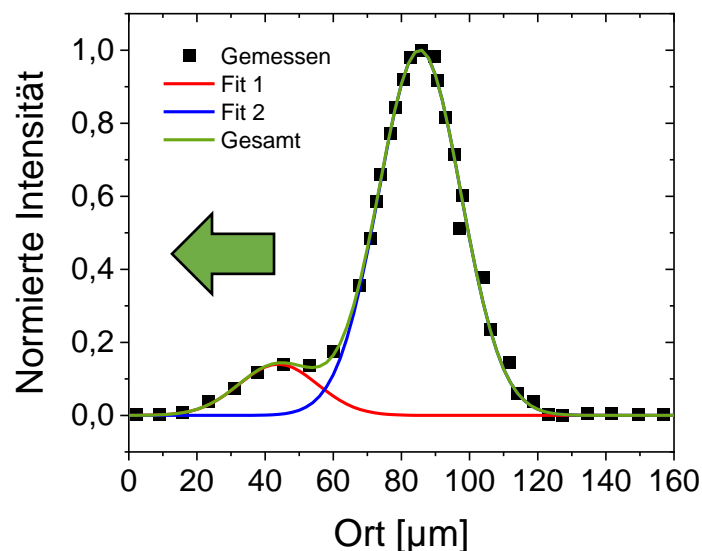


Abbildung 6.6: Räumliches Verhalten des Laserpulses in Bearbeitungsrichtung nach ^[73,78]. Neben den Messwerten sind ebenfalls die Beiträge der zwei simultan an die Messwerte angepassten Gaußfunktionen gezeigt. Der grüne Pfeil markiert die Verfahrrichtung des Lasers.

7. DC-Charakterisierung der μ -Konen-Schottky-Dioden

Für die DC-Charakterisierung werden die μ -Konen-Schottky-Dioden gemäß der in Kapitel 6.1 beschriebenen Probenprozessierung hergestellt. Die Größe des Topkontakts, welcher die Diodenfläche vorgibt, beträgt somit für alle Dioden $0,78 \text{ mm}^2$. Diese Fläche beinhaltet die aktive Diodenfläche, welche die mit Si- μ -Konen bedeckten Bereiche des Kontakts umfasst und die parasitäre Kapazität, welche durch den Isolator zwischen den Konen hervorgerufen wird. Mit einer Konendichte von $\sim 606\,000$ Konen pro mm^2 ($2,07 \text{ Jcm}^{-2}$) (Kapitel 5.4), führt dies zu einer Parallelschaltung von ca. $473\,000$ Einzelkonendioden pro Diode. Da sich die einzelnen μ -Konen einer Diode in Form und Höhe leicht voneinander unterscheiden (Kapitel 5.3), liefert jeder Konus somit einen anderen Beitrag zum Gesamtstrom, was bei der Auswertung der in diesem Kapitel vorgestellten Versuchsreihen beachtet werden sollte. Diese Versuchsreihen umfassen die Untersuchung des Einflusses der Dotierstoffkonzentration der verwendeten Si-NP, der verwendeten Metallkontakte sowie der Einbettungshöhe der μ -Konen auf die IU-Charakteristiken der Dioden.

7.1 Einfluss der Dotierstoffkonzentration der Nanopartikel

Für die Versuchsreihe zum Einfluss der Dotierstoffkonzentration der Si-NP werden drei unterschiedliche Probenotypen untersucht. Der Unterschied zwischen den Probenotypen besteht in der Dotierstoffkonzentration der verwendeten Si-NP. Für Probenotyp I werden intrinsische Si-NP verwendet, die für Typ II genutzten Si-NP weisen eine p-Dotierstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ auf und die Si-NP für Typ III von $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Alle Dioden werden gemäß der in Kapitel 6.1 beschriebenen Probenprozessierung hergestellt unter Verwendung einer Ti/W-Substratmetallisierung und eines Al-Topkontakts.

Die über drei (Typ I), bzw. vier (Typ II und Typ III) gemessene Dioden gemittelten IU-Kennlinien und die zugehörige Standardabweichung sind in Abbildung 7.1 gezeigt. Alle Dioden weisen ein gleichrichtendes Verhalten entsprechend eines Schottky-Kontakts zwischen der Al-Topmetallisierung und den Si- μ -Konen auf (Anode: W-Kontakt, Kathode: Al-Kontakt). Die Betrachtung der Literaturwerte der Barrierhöhen für W- und Al-Kontakte zu p-typ Si lässt allerdings die Ausbildung einer Back-to-Back-Diode vermuten (Kapitel 5.6). Somit kann aus der gemessenen Gleichrichtung der Dioden geschlossen werden, dass die Schottky-Barriere zwischen dem Al-Topkontakt und den Si- μ -Konen größer ausfällt als die Barriere zwischen den Si- μ -Konen und der W-Substratmetallisierung. Da bei einer asymmetrischen Back-to-

Back-Diode die geringere Barriere die gleichrichtenden Eigenschaften der Diode bei geringen Spannungen nicht essentiell beeinflusst, sprich die aus der IU-Charakteristik bestimmten Diodenparameter wie beispielsweise die Potentialbarriere den Werten der Schottky-Diode mit der größeren Barrierehöhe ähneln, wird im Folgenden für die erste Abschätzung und Analyse der Diodenparameter der W-Kontakt als annähernd ohmsch betrachtet und die Kennlinie entsprechend einer einzelnen Potentialbarriere am Al-Topkontakt ausgewertet.^[121–123]

Mit Erhöhung der Dotierstoffkonzentration der verwendeten NP steigt auch der gemessene Strom je Spannung. Werden beispielsweise die Kennlinien von Typ I (Einschub Abbildung 7.1) und Typ III verglichen, so wird durch den Anstieg der Dotierstoffkonzentration für Spannungen größer 0,25 V eine Stromerhöhung von zwei Größenordnungen von 10^{-4} A auf 10^{-2} A erzielt. Dieser Trend ist ebenfalls bei dem Vergleich der Sperrströme der Proben zu beobachten. Des Weiteren verschieben sich mit steigender Dotierstoffkonzentration der verwendeten Si-NP Einschalt- und Durchbruchspannung hin zu kleineren Spannungswerten, wobei für die Einschaltspannung die folgenden Werte abgeschätzt werden können: $U_{s,I} = 0,59$ V (Probentyp I), $U_{s,II} = 0,56$ V (Probentyp II) und $U_{s,III} = 0,47$ V (Probentyp III).

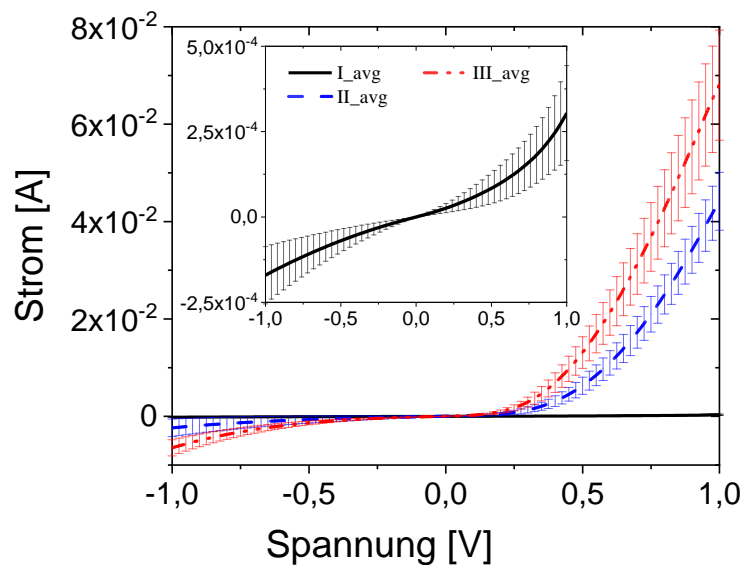


Abbildung 7.1: Linear aufgetragene, über mehrere Dioden pro Dotierstoffkonzentration gemittelte IU-Charakteristiken und deren als Fehlerbalken dargestellte Standardabweichung. Einschub: Vergrößerung der Kennlinie des Probentypen I.

Des Weiteren werden die Kennlinien im Durchlassbereich der Diode für größere Spannungswerte mit steigender Dotierstoffkonzentration steiler. Im Gegensatz zu der IU-Charakteristik von Standard-Si-Dioden weisen die hier gezeigten Dioden allerdings einen flacheren Anstieg des Stroms auf, sodass eine Abweichung zum erwarteten exponentiellen Anstieg gemäß der Shockley-Gleichung erkennbar ist

(Formel (22), Kapitel 3.2.1).^[48] Zudem sind die gemessenen Sperrströme relativ hoch. Während für die hier betrachteten Schottky-Dioden bei -1 V Sperrströme von $I_I = 1,4 \cdot 10^{-4}$ A, $I_{II} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ A und $I_{III} = 6 \cdot 10^{-3}$ A gemessen werden, wird in der Literatur von Sperrströmen in der Größenordnung von 10^{-5} A oder kleiner berichtet.^[94,95,99]

Dies führt dazu, dass die Gleichrichtung der μ -Konen-Schottky-Dioden erheblich reduziert wird und sich Werte < 20 für den gesamten betrachteten Bereich ergeben (Abbildung 7.2).

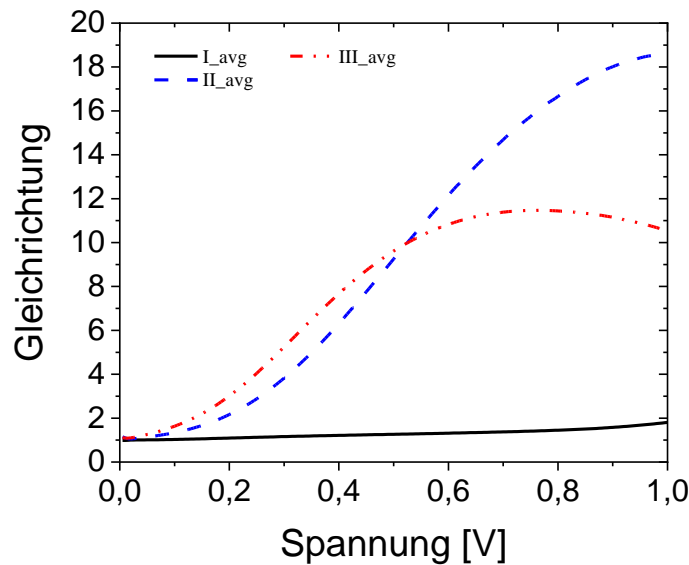


Abbildung 7.2: Aus den in Abbildung 7.1 gezeigten gemittelten IU-Kennlinien bestimmte Gleichrichtung der Dioden.

Diese Abweichungen sind auf die Parallelschaltung von ~ 473 000 Einzelkonendioden pro μ -Konen-Diode zurückzuführen, deren Form und Höhe wie bereits angesprochen variieren (Kapitel 5.3). Durch ihre unterschiedliche Größe sind die μ -Konen verschieden hoch in den Isolator eingebettet und zum Teil noch mit einer dünnen Isolatorschicht bedeckt (Abbildung 7.3), sodass sich für die parallel verschalteten Einzelkonendioden unterschiedliche Barrierehöhen ergeben.

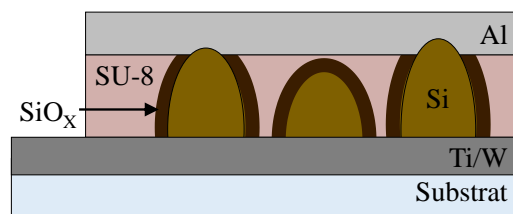


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der Diodenstruktur mit unterschiedlichen Konenhöhen.

Um dennoch die Diodenparameter aus den gemessenen Kennlinien zu extrahieren, wird die Diodenstruktur mithilfe eines Großsignalersatzschaltbildes unter

Einbeziehung der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen thermionischen Emissions- und thermionischen Feldemissionstheorie numerisch simuliert (nach [48]). Dies wurde in Zusammenarbeit mit M.Sc. K. Neumann durchgeführt. Für die unterschiedlichen Barrierhöhen der Einzelkondioden wird dabei eine Gaußverteilung mit einer mittleren Barrierhöhe $\overline{\phi_b}$ und einer Standardabweichung σ angenommen. Die Simulationen umfassen 1000 parallel verschalteten Einzelkondioden, was ausreichend ist um die zugrundeliegende Statistik zu erfassen. In Abbildung 7.4a) und b) sind je eine Simulation pro untersuchter Dotierstoffkonzentration (Linienplots) und die zugehörigen Stommittelwerte je Dotierstoffkonzentration der Messungen (Datenpunkte) gezeigt.

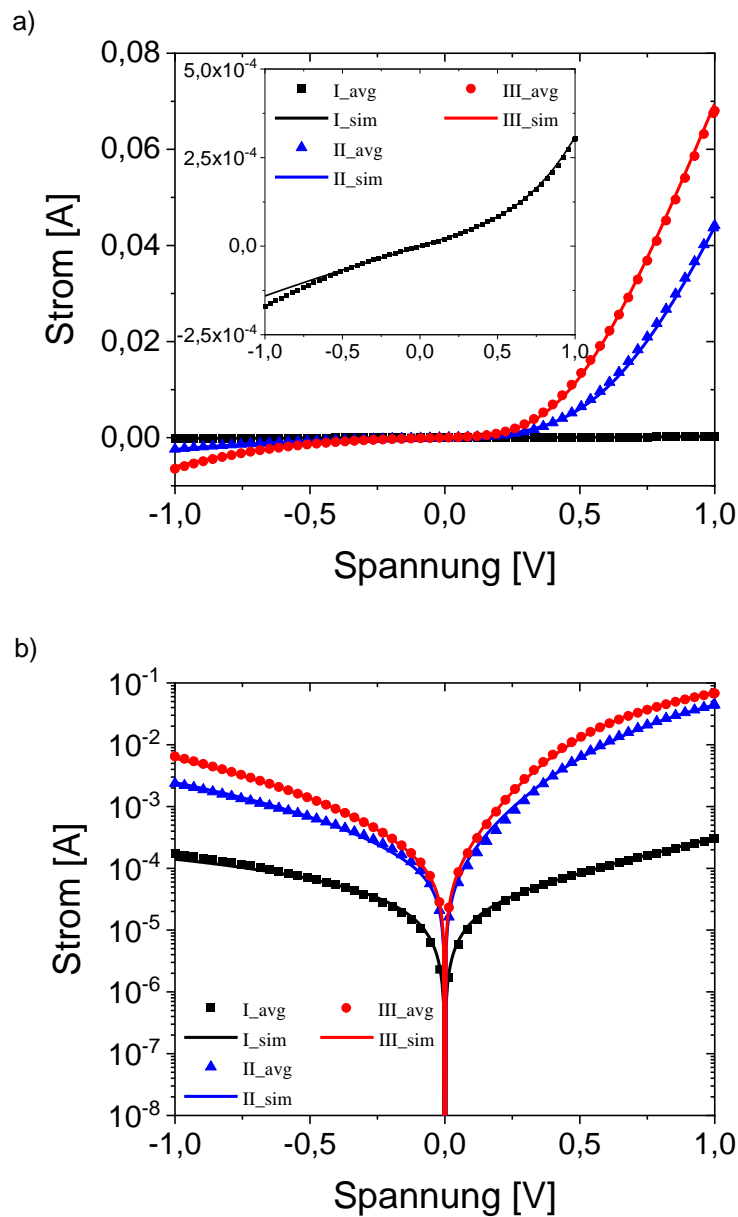


Abbildung 7.4: Über mehrere Dioden pro Dotierstoffkonzentration gemittelte IU- Kennlinien (Datenpunkte) und die jeweiligen Simulationsergebnisse (Linien) a) mit linearer Auftragung und b) als einfach logarithmischer Plot. Einschub in a): Vergrößerung der Kennlinie des Probenotypen I.

Die Simulationsergebnisse weisen eine gute Übereinstimmung mit den Mittelwerten der gemessenen IU-Kennlinien auf. Die aus der Simulation gewonnenen mittleren Barrierehöhen und zugehörigen Standardabweichungen betragen $\overline{\phi_{b,I}} = 1,33$ eV und $\sigma_I = 0,42$ eV (intrinsisch), $\overline{\phi_{b,II}} = 0,86$ eV und $\sigma_{II} = 0,26$ eV ($p = 5 \cdot 10^{16}$ cm⁻³), sowie $\overline{\phi_{b,III}} = 0,72$ eV und $\sigma_{III} = 0,17$ eV ($p = 5 \cdot 10^{17}$ cm⁻³). Verglichen mit Literaturwerten für die Barrierehöhe von p-typ Si-Schottky-Dioden (0,45 – 0,58 eV)^[94,95] sind die hier ermittelten Werte jedoch höher, was mit der angesprochenen unterschiedlichen Einbettungshöhe der Einzelkonendioden und somit einer gemittelten Barrierehöhe erklärt werden kann. Konen, die aufgrund ihrer geringen Größe komplett eingebettet und demnach noch von einer Isolatorschicht bedeckt sind, weisen zudem eine native Oxidhülle (SiO_x) auf. Diese isolierenden Zwischenschichten führen zur Ausbildung größerer Barrierehöhen. So führt beispielsweise eine 20 Å dicke Oxidschicht bereits zu einer Erhöhung der Barriere auf 0,75 eV.^[95] Eine weitere Steigerung der Oxiddicke auf 90 Å, lässt auch die Barrierehöhe auf 0,86 eV ansteigen.^[124] Wird die Oxiddicke so dick, dass dessen Bulk-Bandstruktur zum Tragen kommt, können sich für die Barrierehöhe sogar Werte > 3 eV ergeben.^[125,126] Bei den größeren Konen hingegen werden durch den Plasmaätzschritt und den HF-Dip sowohl der Isolator als auch die native Oxidhülle von den Konenspitzen entfernt. Diese Konen liefern durch den direkten Si-Metall Kontakt den größten Beitrag zum Stromfluss und sind für die Abweichungen hin zu kleineren Barrierehöhen verantwortlich. Neben den Barrierehöhen können ebenfalls die Serienwiderstände mithilfe der Simulation bestimmt werden. Diese betragen für die betrachteten Proben $R_{s,I} = 547$ Ω, $R_{s,II} = 7,4$ Ω und $R_{s,III} = 6,8$ Ω. Eine Erhöhung der Dotierstoffkonzentration und der damit verbundenen Si-Bulk-Leitfähigkeit, führt demnach zu einer Verringerung des Serienwiderstands. Dies erklärt, warum die Kennlinien für größere Spannungswerte mit steigender Dotierstoffkonzentration steiler werden (Abbildung 7.4a)).^[23,33]

Um die gemachte Annahme, dass bei einer asymmetrischen Back-to-Back-Diode die geringere Barriere die gleichrichtenden Eigenschaften der Diode bei geringen Spannungen nicht essentiell beeinflusst, zu prüfen, wird im Folgenden der W-Si-Kontakt nicht mehr als ohmsch betrachtet. Dazu wird die Simulation um die an der W-Substratmetallisierung auftretende Schottky-Barriere der Einzelkonendioden erweitert. Für diese Barriere wird ebenfalls eine Gaußverteilung mit einer mittleren Barrierehöhe $\overline{\phi_b}$ und der Standardabweichung σ angenommen. Die Simulation umfasst wie zuvor eine Größe von 1000 parallel verschalteten Einzelkonendioden und wurde beispielhaft für Diodentyp III durchgeführt. In Abbildung 7.5 sind die Simulation (Linienplot) und die zugehörige gemittelte IU-Charakteristik des Diodentypen III (Datenpunkte) gezeigt. Auch hier weist das Simulationsergebnis eine gute Übereinstimmung mit dem Mittelwert der gemessenen IU-Kennlinie auf.

Die aus der Simulation gewonnenen mittleren Barrierehöhen und zugehörigen Standardabweichungen betragen für den Al-Topkontakt $\overline{\phi_{b,Al,III}} = 0,68 \text{ eV}$ und $\sigma_{Al,III} = 0,12 \text{ eV}$ und für den W-Kontakt $\overline{\phi_{b,W,III}} = 0,54 \text{ eV}$ und $\sigma_{W,III} = 0,16 \text{ eV}$.

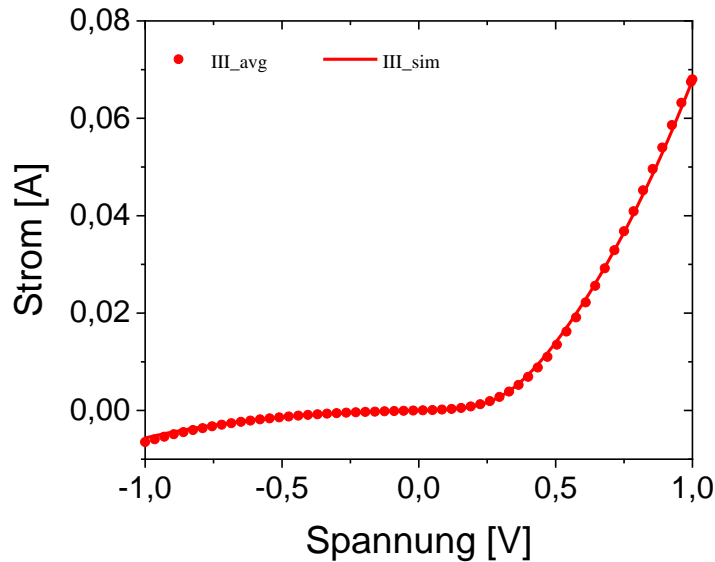


Abbildung 7.5: Über vier Dioden gemittelte IU - Kennlinie des Probenotypen III (Datenpunkte) und das zugehörige Simulationsergebnis unter der Annahme einer Back-to-Back-Diodenanordnung (Linie).

Werden zunächst die Werte für den Al-Si-Schottky-Kontakt näher betrachtet, so lässt sich die zuvor getroffene Annahme, dass die Al-Si-Barrierhöhe durch die geringere Barriere am W-Kontakt nicht essentiell beeinflusst wird, bestätigen. Im Vergleich zur vorherigen Simulation einer einfachen Schottky-Barriere am Al-Si-Kontakt ändert sich der Mittelwert dieser Barriere durch die Berücksichtigung einer zweiten entgegengesetzten Barriere am W-Kontakt nur um $0,04 \text{ eV}$. Der Mittelwert der Schottky-Barriere am W-Kontakt liegt mit $0,54 \pm 0,16 \text{ eV}$ am oberen Rand des in der Literatur angegebenen Wertebereichs von $0,42 - 0,54 \text{ eV}$.^[104,105] Abweichungen hin zu höheren Werten können z.B. durch eine nur teilweise aufgeschmolzene Si-NP-Schicht zwischen W und einigen μ -Konen hervorgerufen werden. Der aus der Simulation gewonnene Serienwiderstand ist im Vergleich zum vorherigen Wert um eine Größenordnung geringer und beträgt nun lediglich $R_{S,BIB,III} = 0,5 \Omega$.

Unter Betrachtung dieser Ergebnisse kann die Hypothese gefestigt werden, dass es sich bei der hier betrachteten μ -Konen-Schottky-Diode mit W-Substratmetallisierung und Al-Topkontakt um eine asymmetrische Back-to-Back-Diode handelt, dessen Diodenparameter über die Annahme eines einfachen Al-Si-Schottky-Kontakts abgeschätzt werden können.

7.2 Einfluss der Substratmetallisierung

Um einen Hinweis darauf zu finden, ob die Verwendung einer Al-Substratmetallisierung zu einer erhöhten Dotierung der μ -Konen führt, wird im Folgenden der Einfluss dieser Metallisierung auf die Diodeneigenschaften getestet. Dazu werden zwei Diodentypen gemäß der in Kapitel 6.1 beschriebenen Probenprozessierung hergestellt, welche sich durch die Dotierstoffkonzentration der verwendeten Si-NP voneinander unterscheiden. Für Diodentyp Al_I werden intrinsische Si-NP verwendet, während für Diodentyp Al_II die Dotierstoffkonzentration der Si-NP $p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ beträgt. Im Gegensatz zu den in Kapitel 7.1 vorgestellten Dioden wird als Substratmetallisierung nun eine 1 μm dicke Al-Schicht und als Topkontakt eine 200 nm dicke W-Schicht aufgebracht.

Für die Mehrheit der Dioden wurden lineare Kennlinien gemessen (hier nicht gezeigt). Der restliche, geringere Teil der untersuchten Dioden weist hingegen ein gleichrichtendes Verhalten der IU-Charakteristiken auf (Abbildung 7.6). Während für Probenotyp Al_II eine über drei Dioden gemittelte Kennlinie und die als Fehlerbalken dargestellte Standardabweichung gezeigt sind, konnte für Diodentyp Al_I nur für eine Diode eine nichtlineare Kennlinie gemessen werden (Einschub Abbildung 7.6).

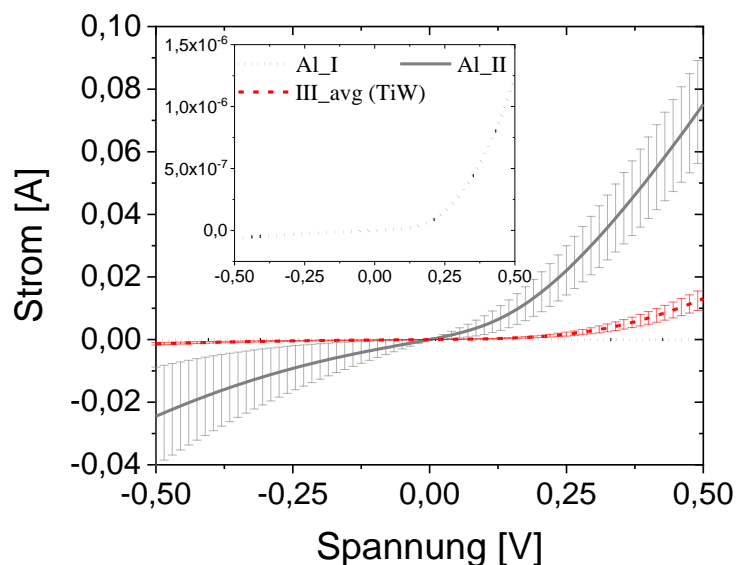


Abbildung 7.6: Linear aufgetragene IU-Charakteristiken unter Verwendung einer Al-Substratmetallisierung und die für Probenotyp Al_II als Fehlerbalken dargestellte Standardabweichung. Zudem ist zum Vergleich die gemittelte IU-Charakteristik mit als Fehlerbalken dargestellter Standardabweichung der Typ III-Diode ($p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) auf Ti/W eingezeichnet. Einschub: Vergrößerung der Kennlinie des Probenotypen Al_I.

Wird die Kennlinie von Al_I mit dem Mittelwert von Al_II verglichen, so wird durch die Verwendung von dotierten NP eine Stromerhöhung in Durchlassrichtung der Diode von vier Größenordnungen erzielt, von 10^{-6} A auf 10^{-2} A . Dieser Trend ist ebenfalls bei dem Vergleich der Sperrströme der Proben zu beobachten, wobei hier

sogar ein Unterschied von bis zu sechs Größenordnungen auftritt. Dies führt zu einer Reduzierung der Gleichrichtung von 100 (Al_I) auf < 5 (Al_II). Des Weiteren verschiebt sich mit steigender Dotierstoffkonzentration der verwendeten Si-NP die Einschaltspannung hin zu kleineren Spannungswerten von 0,3 V auf 0,18 V.

Folglich zeigen sich ähnliche Zusammenhänge zwischen der Dotierstoffkonzentration der verwendeten Si-NP und den IU-Charakteristiken wie unter Verwendung einer Ti/W-Substratmetallisierung. Werden allerdings die vermehrt auftretenden linearen Kennlinien, die vergleichsweise große Standardabweichung von Al_II und der Vergleich der Stromstärke mit den Dioden auf einer Ti/W-Substratmetallisierung mit in diese Betrachtung einbezogen, so lässt sich eine zusätzliche, inhomogene p-Dotierung der μ -Konen durch die Al-Substratmetallisierung vermuten. Diese könnte die durch die Si-NP bedingte Bor-Dotierung sogar übersteigen. Sowohl der Sperr- als auch der Durchlassstrom von Diodentyp Al_II übersteigen den der Typ III Diode auf Ti/W, obwohl die durch die NP eingebrachte Dotierung um eine Größenordnung kleiner ist (Abbildung 7.6). Auch könnte das lineare Verhalten der Mehrheit der Al_I Dioden auf solch eine erhöhte Dotierung hinweisen. Für hohe Dotierungen wird die Schottky-Barriere sehr dünn, sodass die Tunnelwahrscheinlichkeit für Ladungsträger durch die Barriere steigt und solche Kontakte ein ohmsches Verhalten aufweisen können. Demnach tritt bei solchen Kontakten keine Gleichrichtung des Stroms mehr auf.

Um die Reproduzierbarkeit der IU-Charakteristiken zwischen einzelnen baugleichen Dioden mit Al-Substratmetallisierung zu verbessern, müssen weitere Tests bezüglich der Al-Dotierung der Konen durchgeführt werden. Würde sich die Vermutung der inhomogenen Al-Dotierung der Konen bestätigen, so müsste ein Weg gefunden werden, diese zu kontrollieren (z.B. durch den Einsatz von Diffusionsbarrieren).

Um eine zusätzliche Dotierung der μ -Konen durch Al auszuschließen und den Einfluss der Dotierstoffkonzentration der Si-NP auf die Diodeneigenschaften nicht zu verfälschen, wird für alle folgenden Versuche eine Ti/W-Substratmetallisierung genutzt.

7.3 Einfluss der Einbettungshöhe der μ -Konen

Da sich die einzelnen μ -Konen einer Diode in Form und Höhe leicht voneinander unterscheiden (siehe Kapitel 5.3), sollen im Folgenden der Einfluss der Isolatorschichtdicke und somit der Einbettungshöhe der einzelnen Konen in den Isolator auf die elektrischen Eigenschaften der Diode untersucht werden. Dazu werden vier Probenotypen gemäß der in Kapitel 6.1 beschriebenen Probenprozessierung unter Verwendung einer Ti/W-Substratmetallisierung und eines Al-Topkontakts hergestellt. Die Dotierstoffkonzentration der verwendeten NP beträgt

$p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Lediglich die Dauer des Sauerstoffplasmaätzschritts wird beim Herstellungsprozess variiert. Da dieser Prozessschritt dazu dient, den Isolator abzutragen, lässt sich durch die Variation der Ätzzeit die Isolatorschichtdicke steuern. Während bei einem Probenotypen der Sauerstoffplasmaätzschritt ganz weggelassen wird, werden ebenfalls Ätzzeiten von 10 s, 20 s und 30 s getestet. Eine Erhöhung der Ätzzeit von 0 s auf 30 s führt dazu, dass sich die zu erkennende Fläche pro μ -Konus vergrößert (helle Punkte in Abbildung 7.7). Dies ist damit zu erklären, dass die Konen durch die Verlängerung der Ätzzeit und der somit verringerten Isolatorschichtdicke weiter aus diesem herausragen. Zudem steigt die Anzahl an freigeätzten μ -Konen pro Fläche, da nun auch kleine Konen aus dem Isolator herausragen, welche zuvor noch mit diesem benetzt waren.

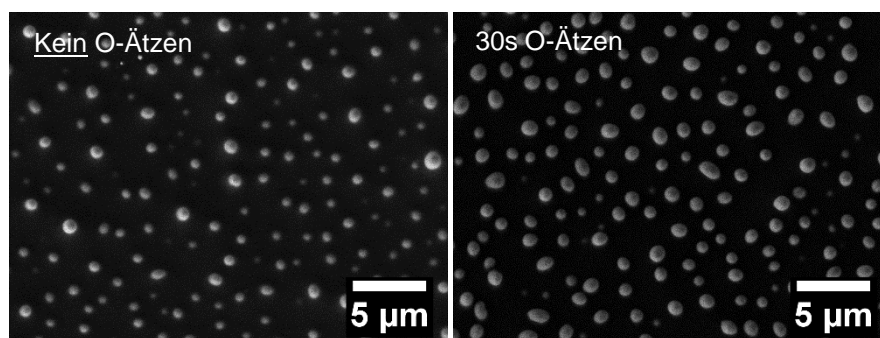


Abbildung 7.7: REM-Aufnahmen nach 0 s und 30 s Sauerstoffplasmaätzzeit. Die dunkle Fläche stellt die Isolatoroberfläche dar, während die μ -Konen als helle Punkte zu erkennen sind.

Um diese Zusammenhänge genauer zu analysieren, werden REM-Bilder der unterschiedlichen Probenotypen hinsichtlich der Anzahldichte der freigeätzten μ -Konen und der mittleren freien Konenfläche pro Konus mithilfe des Programms ImageJ analysiert und die Werte gegenüber der Ätzzeit aufgetragen (Abbildung 7.8). Dazu werden die mittels REM aufgenommenen Graustufenbilder zunächst in monochromatische Bilder umgewandelt. Anschließend kann die „Partikelanalyse“ des Programms genutzt werden um die Anzahldichte und die mittlere freie Fläche der μ -Konen zu bestimmen. Für eine genauere Beschreibung dieses Vorgangs siehe Anhang B.1. Da die analysierten Bilder keine Höheninformation enthalten, ist es an dieser Stelle wichtig zu erwähnen, dass sich die mittlere freie Konenfläche nicht auf die Oberfläche der Konen bezieht, welche aus dem Isolator herausragt. Es handelt sich vielmehr um die mittlere 2D-Querschnittsfläche der Konen auf Höhe der Isolatoroberfläche. Da sich die Querschnittsfläche der Konen von deren Spitze hin zur Grundfläche (Grenzfläche zur Substratmetallisierung) vergrößert, kann diese dennoch als Maß für die Einbettungshöhe der Konen herangezogen werden. Wird diese Querschnittsfläche im Mittel größer, so kann davon ausgegangen werden, dass die Konen weniger hoch in den Isolator eingebettet sind und demnach weiter aus diesem herausragen.

Die Analyse der REM-Bilder zeigt, dass sich die mittlere freigeätzte Fläche pro Konus mit der Verlängerung der Ätzzeit von $0,33 \mu\text{m}^2$ (0 s) auf $0,68 \mu\text{m}^2$ (30 s) vergrößert. Auch die Anzahldichte an freigeätzten Konen nimmt mit 195 000 pro mm^2 bei 0 s auf 270 000 pro mm^2 bei 30 s zu. Demnach führt eine Erhöhung der Ätzzeit nicht nur dazu, dass die Konen weiter aus dem Isolator herausragen. Auch die Konenspitzen kleinerer Konen, welche zunächst komplett mit dem Isolator bedeckt sind, werden durch eine Erhöhung der Ätzzeit freigeätzt.

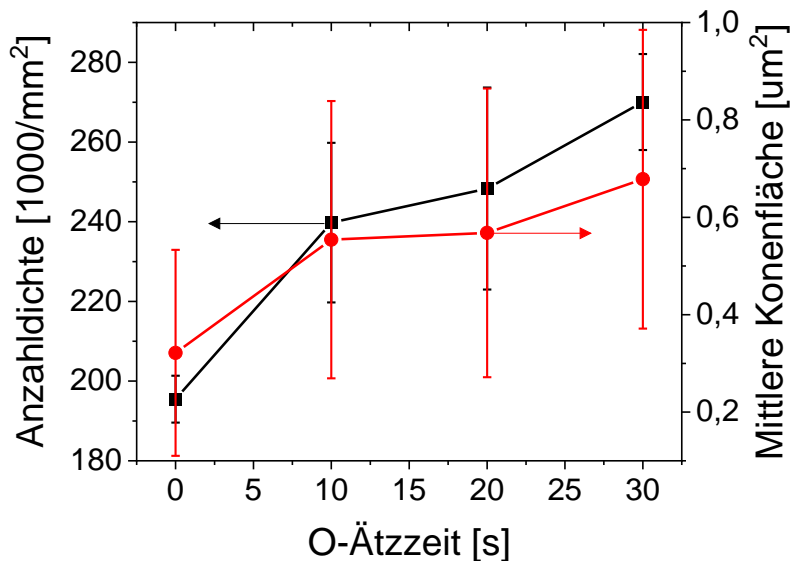


Abbildung 7.8: Auftragung der Anzahldichte der freigeätzten Konen (schwarze Quadrate) und der mittleren Konenfläche (rote Kreise), welche aus dem Isolator herausragt, über der Sauerstoffplasmaätzzeit. Die aufgetragenen Werte wurden aus REM-Aufnahmen der Proben gewonnen.

In Abbildung 7.9 sind die über zwei (ohne Ätzschritt und 20 s Ätzzeit), bzw. drei (10 s Ätzzeit) gemessene Dioden gemittelten IU-Kennlinien und die zugehörige Standardabweichung gezeigt. Die IU-Kennlinien der für 30 s geätzten Probe sind hingegen nicht gezeigt, da es sich dabei um Kurzschlüsse handelt. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die verbleibende SU-8-Schicht zu dünn und somit keine elektrische Isolation zwischen Topkontakt und Substratmetallisierung mehr gegeben ist. Aus diesem Grund wird bei der folgenden Betrachtung der IU-Charakteristiken nur auf die Kennlinien der Probentypen ohne Sauerstoffplasmaätzschritt sowie mit den Ätzzeiten von 10 s und 20 s eingegangen. Diese Diodentypen weisen ein gleichrichtendes Verhalten mit einer sich mit der Ätzzeit leicht verringernenden Einschaltspannung der Dioden von $U_{s,0s} = 0,46 \text{ V}$, $U_{s,10s} = 0,44 \text{ V}$ und $U_{s,20s} = 0,43 \text{ V}$ auf. Es ist zu beobachten, dass der Stromfluss in Durchlassrichtung mit steigender Ätzzeit zunimmt. Während für den Diodentyp ohne O-Ätzen bei 1 V im Mittel ein Strom von 0,037 A gemessen wird, lässt sich dieser durch einen Ätzschritt von 10 s um den Faktor 1,38 auf 0,051 A erhöhen. Eine Verlängerung der Ätzzeit auf 20 s führt zu einer weiteren Steigerung des Stromflusses auf 0,066 A,

was einer Erhöhung des Stroms um den Faktor 1,76 im Vergleich zu der nicht geätzten Probe entspricht. Während die Stromerhöhung zwischen den für 10 s und den für 20 s geätzten Proben (Faktor 1,27 bei 1 V) in guter Näherung auf den Anstieg der Kontaktfläche (Faktor 1,1) zurückgeführt werden kann, lässt sich der Stromanstieg im Vergleich zu den Proben ohne O-Ätzen nicht allein durch dieses Phänomen erklären. Dieser fällt geringer aus, als durch die Vergrößerung der Kontaktfläche erwartet wird. Auch liefert der Anstieg der Kontaktfläche keine Erklärung für das sich ändernde Sperrverhalten der Dioden. Durch das Einführen eines Ätzschritts wird der Sperrstrom erhöht. Bei -1 V tritt so eine Steigerung des Sperrstroms um den Faktor 3 von -0,004 A (ohne Ätzschritt) auf -0,012 A (10 s O-Ätzen) auf. Allerdings wird die Höhe des Sperrstroms nicht durch die Länge der Ätzzeit beeinflusst, da kein weiterer Anstieg des Stroms bei der Erhöhung der Ätzzeit auf 20 s beobachtet werden kann.

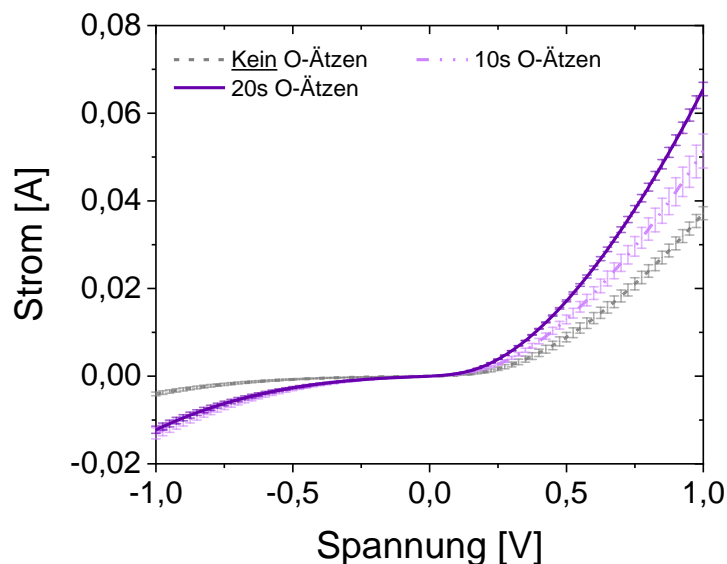


Abbildung 7.9: Linear aufgetragene, gemittelte I - U -Charakteristiken und als Fehlerbalken dargestellte Standardabweichung der mit unterschiedlichen Ätzzeiten hergestellten Proben. Der Sauerstoffplasmaätzschritt wurde bei gleichbleibender HF-Ätzdauer von 10 s variiert.

Dieses Verhalten spiegelt sich auch in dem Verlauf der Gleichrichtung der Diodentypen wider (Abbildung 7.10). Während der Diodentyp ohne O-Ätzschritt die beste Gleichrichtung mit Werten bis zu 12 aufweist, reduziert sich die Gleichrichtung auf Werte von maximal 4,4 bei einer Ätzzeit von 10 s. Durch den erhöhten Stromfluss in Durchlassrichtung weist der für 20 s geätzte Probentyp im Vergleich zu der für 10 s geätzten Probe eine größere Gleichrichtung von maximal 6,5 auf.

Da nur die ungeätzte Probe eine Abweichung des Sperrstroms aufweist, kann eine dünne Isolatorschicht zwischen Metall-Topkontakt und Konenspitzen für dieses Verhalten verantwortlich sein. Diese würde zu dem beobachteten reduzierten Stromfluss in Durchlassrichtung und zu einem verbesserten Sperrverhalten führen.

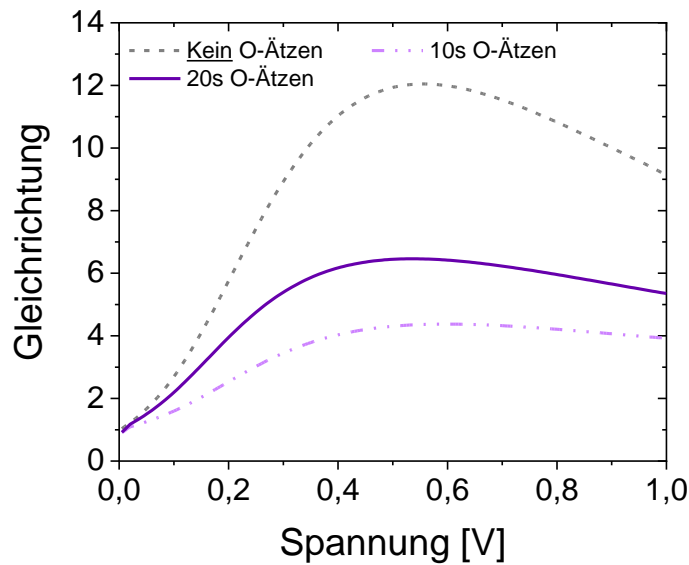


Abbildung 7.10: Aus den in Abbildung 7.9 gezeigten gemittelten IU-Kennlinien bestimmte Gleichrichtung der Dioden.

Eine Vermutung ist, dass diese Isolatorschicht dadurch zustande kommt, dass der HF-Dip zur Entfernung der die Konen umgebenden SiO_x -Hülle keine Wirkung zeigt, wenn die Konenspitzen aufgrund des fehlenden O-Ätzschritts noch von einer dünnen SU-8 Schicht bedeckt sind. Somit würde eine Isolatorschichtkombination aus SU-8 und SiO_x auf den Konenspitzen verbleiben. Dies lässt sich allerdings widerlegen. Dioden, bei denen auf den HF-Dip verzichtet wird (Abbildung 7.11a) und b)), weisen nicht die gleichen IU-Charakteristiken auf wie die zuvor gezeigten Dioden ohne O-Ätzschritt aber mit HF-Dip (Abbildung 7.11b)). In Abbildung 7.11a) ist die über drei gemessene, ohne HF-Dip hergestellte Dioden gemittelte IU-Kennlinie und die zugehörige Standardabweichung gezeigt. Die gemittelte Kennlinie weist einen eher S-förmigen Strom-Spannungs-Verlauf mit Strömen in Durchlassrichtung von $1,97 \cdot 10^{-5}$ A bei 1V und im Sperrbereich von $1,57 \cdot 10^{-5}$ A bei -1V auf. Diese Werte sind um drei (Durchlassbereich) bzw. 2 Größenordnungen (Sperrbereich) kleiner als die der zuvor gemessenen Dioden ohne O-Ätzschritt aber mit HF-Dip. Auch ist die Einschaltspannung mit $\sim 0,7$ V um den Faktor 1,56 größer.

Zusammengenommen spricht dies dafür, dass die Dioden ohne HF-Dip eine größere Schottky-Barriere aufweisen als die Proben ohne O-Ätzschritt, aber mit HF-Dip. Somit scheint der HF-Dip auch ohne O-Ätzschritt einen Einfluss auf die Dicke der die Konen umgebenden SiO_x -Hülle zu haben. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die HF-Moleküle wohlmöglich in der Lage sind durch die dünne SU-8-Schicht auf den Konenspitzen zu diffundieren, was an diesen Stellen sowohl zu einem Ätzen der SiO_x -Hülle als auch zu einem Abheben des SU-8 führen kann. Trifft dies zu, so könnte der Unterschied zwischen den mittels Sauerstoffplasma geätzten Dioden mit HF-Dip und

den Dioden ohne O-Ätzen und mit HF-Dip (Abbildung 7.10a) und b)) darauf zurückzuführen sein, dass die Länge des HF-Dips bei zuletzt genannter Diode wegen des zunächst erforderlichen Diffusionsprozesses nicht ausreichend war, um die gesamte SiO_x -Hülle zu entfernen. Die zurückbleibende dünne Oxidschicht zwischen Metall-Topkontakt und Konenspitzen könnte dann zu dem beobachteten reduzierten Stromfluss in Durchlassrichtung und zu dem beobachteten verbesserten Sperrverhalten führen.

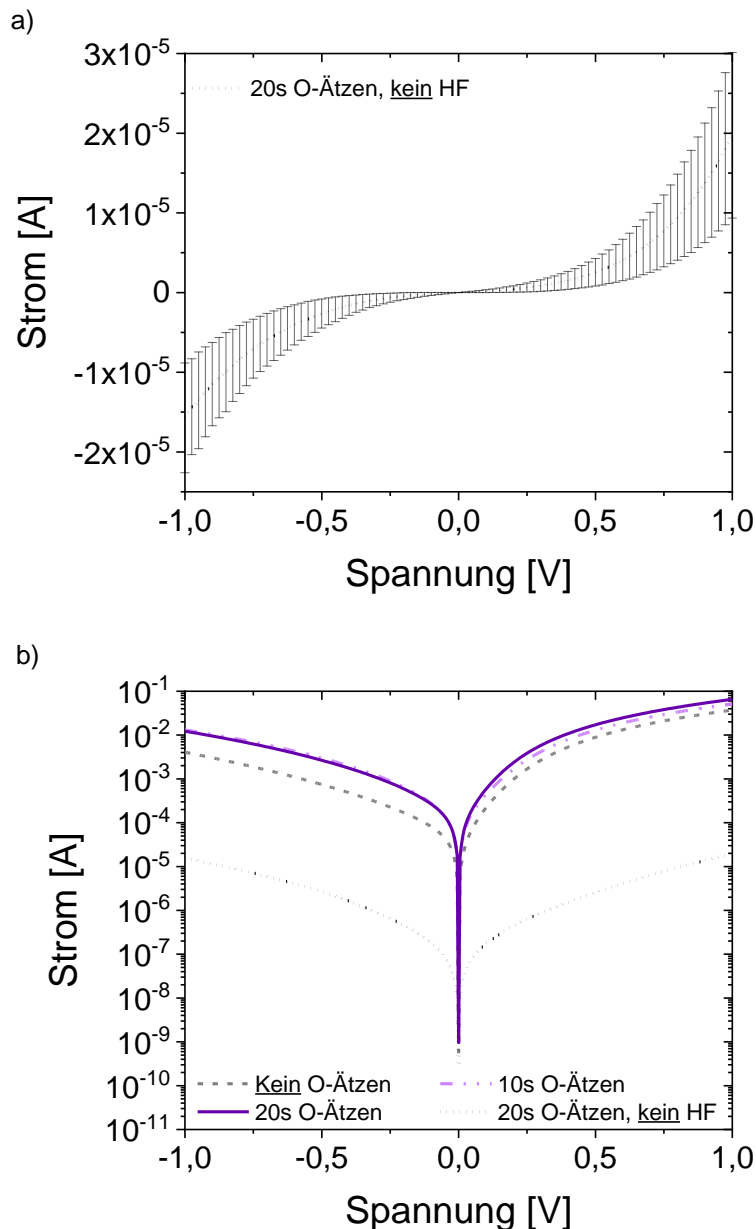


Abbildung 7.11: a) Linear aufgetragene gemittelte IU-Charakteristik und als Fehlerbalken dargestellte Standardabweichung der für 20 s im Sauerstoffplasma geätzten (O-Ätzen) Probe, bei welcher kein HF-Dip durchgeführt wurde und b) Auftragung als einfach logarithmischer Plot im Vergleich zu den Proben, bei welchen ein HF-Dip für 10 s durchgeführt und die O-Ätzzeit variiert wurde.

7.4 Schlussfolgerungen hinsichtlich der Generation von Harmonischen

Die Fourierkoeffizienten, welche den Gewichtungsfaktor der höheren Harmonischen und somit deren Signallevel angeben, können direkt aus der IU-Charakteristik der Diode abgeschätzt werden (Kapitel 2.2.4). Wird ein kleiner Eingangspegel $\Delta U_{ss} \ll 1$ V zur Ansteuerung der Dioden gewählt, so ist das Signallevel der durch die Diode generierten 2. und 3. Harmonischen proportional zur 2. und 3. Ableitung der IU-Charakteristik der Diode (Formeln (20) und (21)). Durch diesen Zusammenhang soll im Folgenden abgeschätzt werden, inwieweit die Dioden-Strukturparameter (Konenanzahldichte, Einbettungshöhe der μ -Konen) und die Dotierstoffkonzentration der verwendeten Si-NP die Fähigkeit der Diode höhere Harmonische zu generieren beeinflussen. Dazu werden zunächst die Dioden aus der Versuchsreihe zum Einfluss der Einbettungshöhe der μ -Konen (Kapitel 7.3) mit Proben III aus der Versuchsreihe zum Einfluss der Dotierstoffkonzentration (Kapitel 7.1) verglichen. Die Dotierstoffkonzentration der verwendeten Si-NP beträgt bei diesen Dioden $p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Lediglich die Einbettungshöhe der μ -Konen in den Isolator sowie die Anzahl der μ -Konen, die aus dem Isolator herausragen, variieren. Dies ist beispielhaft anhand von REM-Aufnahmen für zwei Proben der Versuchsreihe zum Einfluss der Einbettungshöhe (kein O-Ätzen und 20 s O-Ätzen) im Vergleich zu Proben III in Abbildung 7.12 gezeigt.

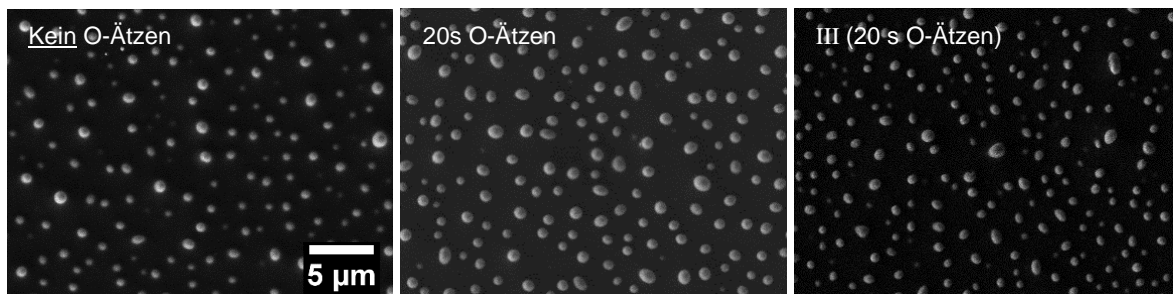


Abbildung 7.12: REM-Aufnahmen nach 0 s und 20 s Sauerstoffplasmaätzzeit der Proben aus der Versuchsreihe zum Einfluss der Einbettungshöhe der μ -Konen und des Probentypen III aus der Versuchsreihe zum Einfluss der Dotierstoffkonzentration. Die dunkle Fläche stellt die Isolatoroberfläche dar, während die μ -Konen als helle Punkte zu erkennen sind. Der Maßstab ist für alle Aufnahmen gültig.

Durch eine Analyse der REM-Bilder wird die mittlere freigeätzte Fläche pro Konus und die Anzahldichte an freigeätzten μ -Konen für alle betrachteten Proben bestimmt. Die mittlere freigeätzte Fläche pro Konus stellt, wie bereits in Kapitel 7.3 beschrieben, ein Maß für die Einbettungshöhe der μ -Konen dar. Die für die unterschiedlichen Proben ermittelten Werte sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Auch wenn bei Proben III eine Sauerstoffplasmaätzzeit von 20 s gewählt wurde, weichen die Einbettungshöhe und Anzahldichte an frei geätzten μ -Konen von den Ergebnissen der Versuchsreihe zum Einfluss der Einbettungshöhe ab. Für Proben III ragen die μ -Konen bei gleicher Isolatorschichtdicke (gleicher Sauerstoffplasmaätzzeit) weniger weit aus dem

Isolator heraus. Demnach sind die μ -Konen kleiner, was mit einer geringeren Si-NP-Massenkonzentration in der verwendeten Dispersion zusammenhängt. Auch können Variation der Laserenergiedichte zwischen den Versuchsreihen aufgrund von Reparaturen an der Laserquelle nicht ausgeschlossen werden, was die unterschiedliche Konenanzahldichte erklären kann.

Tabelle 7.1: Auflistung der Anzahldichte der freigeätzten μ -Konen und der mittleren Konenfläche, welche aus dem Isolator herausragt, für vier unterschiedliche Probenotypen. Betrachtet werden die Proben der Versuchsreihe zum Einfluss der Einbettungshöhe der μ -Konen und Probenotyp III der Dotierstoffkonzentrationsreihe. Die aufgelisteten Werte wurden aus REM-Aufnahmen der Proben gewonnen.

Probe	Anzahldichte [pro mm²]	Mittlere Konenfläche [μm^2]
<u>Kein O-Ätzen</u>	195 000	0,33
10s O-Ätzen	240 000	0,54
20s O-Ätzen	248 000	0,57
III (20s O-Ätzen)	341 000	0,31

In Abbildung 7.13a) sind die gemittelten IU-Kennlinien der unterschiedlichen Dioden gezeigt und in Abbildung 7.13b) – d) deren Ableitungen. Wird zunächst der Einfluss der mittlere freien Konenfläche der Dioden auf die IU-Charakteristiken betrachtet, so fällt auf, dass die Dioden, bei welchen die μ -Konen ähnlich weit aus dem Isolator herausragen (ähnliche mittlere freie Konenfläche), ein vergleichbares Sperrverhalten zeigen. Des Weiteren lässt sich erkennen, dass eine kleinere mittlere freie Konenfläche mit einem geringeren Sperrstrom korreliert. Dies lässt sich damit begründen, dass die Mehrheit der μ -Konen bei den Dioden mit geringerer mittlere freier Konenfläche (Diode III und die Diode ohne O-Ätzen) noch eine dünne isolierende Zwischenschicht zwischen Metall-Topkontakt und Konenspitzen aufweisen. Dies führt zu einer Erhöhung der Schottky-Barriere und somit zu einem verbesserten Sperrverhalten. Auch lässt sich über diesen Zusammenhang der bei diesen Dioden auftretende geringere Stromfluss bei kleinen Spannungen erklären.

Der von Diode III im Vergleich zur Diode ohne Sauerstoffplasmaätzschritt steilere Stromanstieg für Spannungen $> 0,22\text{ V}$ (Abbildung 7.13b)) kann darauf zurückzuführen sein, dass diese Diode eine größere Anzahldichte an kontaktierten μ -Konen besitzt. Des Weiteren weist Diode III, wie bereits geschrieben, eine geringere Konenhöhe auf. Zusammengenommen kann dies den reduzierten Serienwiderstand von Diode III, und somit den höheren Stromfluss und die vergrößerte Steigung der Kennlinie bei höheren Spannungen erklären.

Folglich haben die strukturellen Unterschiede einen direkten Einfluss auf die IU-Charakteristik und somit auch auf deren Ableitungen, welche nachfolgend verglichen

werden, sodass Herstellungsempfehlungen für die μ -Konen-Schottky-Dioden abgeleitet werden können.

Wie bereits erwähnt, kann durch die Betrachtung der 2. und 3. Ableitungen der IU-Charakteristik (Abbildung 7.13c) und d)), eine erste Abschätzung hinsichtlich der Fähigkeit höhere Harmonische zu generieren geliefert werden (Kapitel 2.2.4).

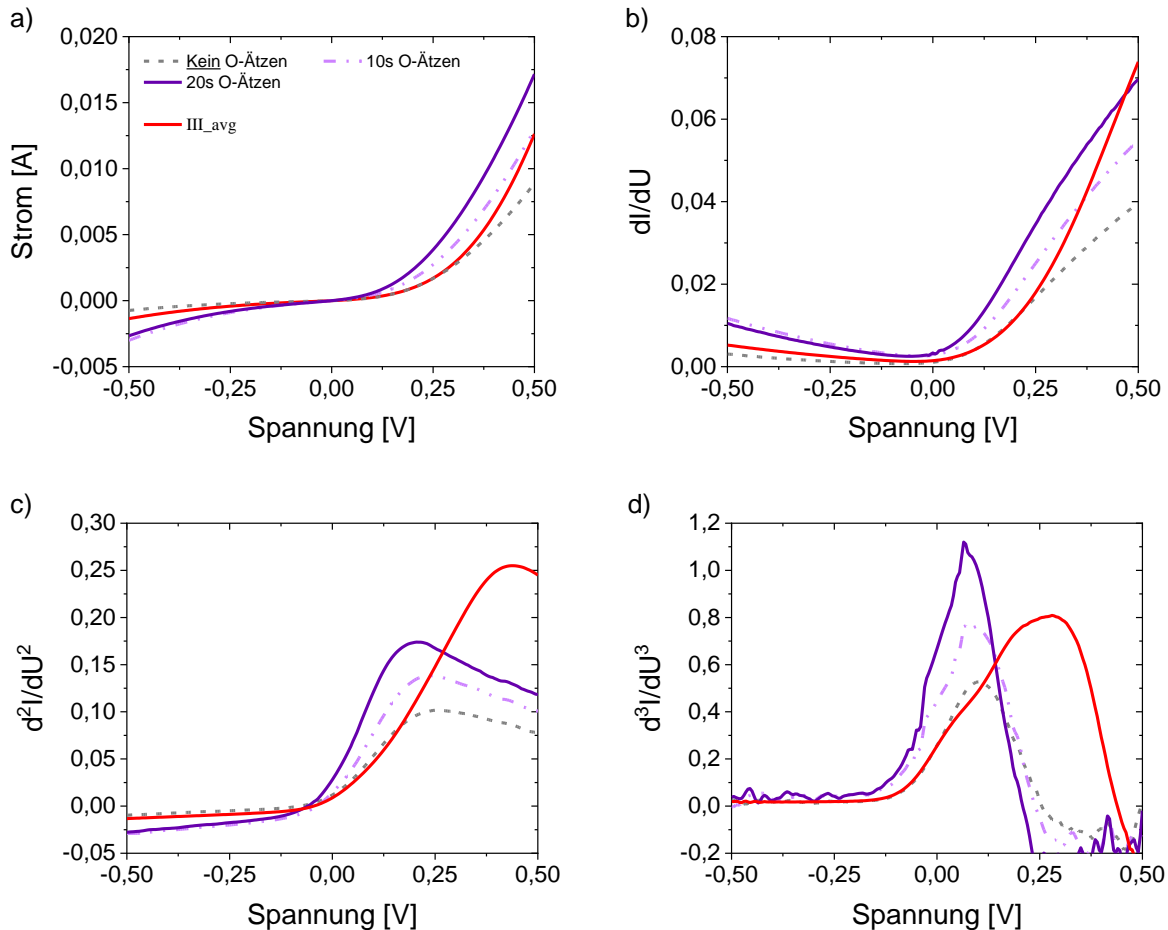


Abbildung 7.13: a) Linear aufgetragene gemittelte IU-Charakteristiken der in den Unterkapiteln zuvor betrachteten μ -Konen-Schottky-Dioden, hergestellt aus Si-NP mit einer Dotierstoffkonzentration von $p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und b) – d) den Ableitungen dieser IU-Charakteristiken.

Die Maxima der Ableitungen hängen dabei direkt mit der Lage der größten Signallevele der höheren Harmonischen zusammen und stellen somit den besten Arbeitspunkt der Diode hinsichtlich der Generation von höheren Harmonischen dar. Dieser ist für die hier betrachteten Dioden bei Spannungen $> 0 \text{ V}$ zu finden. Während für Diodentyp III das Maximum der 2. Ableitung bei $0,44 \text{ V}$ liegt, sind die Maxima der Dioden der Versuchsreihe zum Einfluss der Einbettungshöhe bei kleineren Spannungen zu finden, wobei sich das Maximum bei diesen mit steigender Ätzzzeit hin zu kleineren Spannungen schiebt (kein O-Ätzen: $0,25 \text{ V}$; 10 s O-Ätzen : $0,24 \text{ V}$; 20 s O-Ätzen : $0,21 \text{ V}$). Dieser Trend ist auch bei der Betrachtung der Maxima der 3. Ableitung zu beobachten. Das Maximum von Diodentyp III liegt bei $0,280 \text{ V}$ und die Maxima der Versuchsreihe

zum Einfluss der Einbettungshöhe bei 0,100 V (kein O-Ätzen), 0,070 V (10 s O-Ätzen) und 0,065 V (20 s O-Ätzen). Werden die Werte der Maxima verglichen, so ist auffällig, dass Diodentyp III bei der 2. Ableitung den höchsten Absolutwert aufweist, während es bei der 3. Ableitung die Probe der Ätzreihe mit 20 s O-Ätzen ist.

Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass über die Wahl der Dioden-Strukturparameter (Konenanzahldichte und Einbettungshöhe) die Generation der höheren Harmonischen optimiert werden kann. Es lassen sich die folgenden Hypothesen formulieren:

1. Mit größerer mittlerer freigeätzter Konenfläche (die μ -Konen ragen vergleichsweise weiter aus dem Isolator heraus) verschieben sich die Maxima der Signallevel der 2. und 3. Harmonischen hin zu kleineren Spannungen.
2. Durch größere Anzahldichten an μ -Konen lässt sich der Stromanstieg im Durchlassbereich steigern und somit auch die Höhe des Signallevels der 2. Harmonischen.

Durch die im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Anwendung der Dioden als Frequenzvervielfacher in chiplosen Funketiketten ist der Arbeitspunkt der Dioden allerdings auf 0 V festgelegt. Demnach werden nachfolgend die Werte der 2. und 3. Ableitungen bei 0 V verglichen, indem die Faktoren I_2^* und I_3^* der Fourierkoeffizienten berechnet werden (Formeln (20) und (21)). Diese sind in Tabelle 7.2 aufgelistet. Während Diode III den kleinsten Wert der 2. und 3. Ableitung bei 0 V und somit auch die kleinsten Faktoren I_2^* und I_3^* aufweist, zeigen die Dioden der Versuchsreihe zum Einfluss der Einbettungshöhe größere Werte. Mit steigender Ätzzeit steigern sich bei dieser Versuchsreihe auch die Werte der Ableitungen und folglich auch die der Faktoren I_2^* und I_3^* . Daraus kann eine weitere Hypothese abgeleitet werden:

3. Mit größerer mittlerer freigeätzter Konenfläche (die μ -Konen ragen vergleichsweise weiter aus dem Isolator heraus) steigt auch das Signallevel der 2. und 3. Harmonischen bei 0 V.

Wird der Quotient I_2^*/I_3^* betrachtet, so kann eine Aussage über das Verhältnis der Signallevel der 2. und 3. Harmonischen getroffen werden. Er gibt an, bei welchem Wert der Amplitude der Wechselspannung des Eingangssignals (ΔU_{ss}) die Fourierkoeffizienten I_2 und I_3 denselben Wert annehmen und folglich die 2. und 3. Harmonische dasselbe Signallevel aufweisen. Für kleinere ΔU_{ss} überwiegt dann das Signal der 2. und für größere Werte das der 3. Harmonischen. Für die hier betrachteten Dioden variiert diese Grenze der Amplitude der Wechselspannung zwischen $\sim 0,2$ und $0,3$ V.

Tabelle 7.2: Auflistung der Faktoren I_2^* und I_3^* der Fourierkoeffizienten bei 0 V (Arbeitspunkt der Diode) berechnet nach Formeln (20) und (21), sowie des Quotienten I_2^*/I_3^* , welcher den Wert für ΔU_{ss} angibt, für welchen die Fourierkoeffizienten I_2 und I_3 denselben Wert annehmen (gleiches Signallevel für die 2. und 3. Harmonische).

Probe	I_2^* [A^2V^{-2}]	I_3^* [A^3V^{-3}]	I_2^*/I_3^* [V]
Kein O-Ätzen	0,0029	0,0108	0,269
10s O-Ätzen	0,0036	0,0185	0,194
20s O-Ätzen	0,0070	0,0278	0,251
III (20s O-Ätzen)	0,0022	0,0107	0,206
II (20s O-Ätzen)	0,0018	0,0056	0,321

Wird nun Diodentyp II ($p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) mit in die Betrachtung einbezogen, so kann ebenfalls eine erste Vermutung über den Einfluss der Dotierstoffkonzentration auf die Generation der höheren Harmonischen geäußert werden. Werden Proben Typ II und III, welche sich nur durch die Dotierstoffkonzentration der verwendeten Si-NP unterscheiden, verglichen (Abbildung 7.14a) und b)), so fällt auf, dass die Maxima der jeweiligen Ableitungen von Diode II zu größeren Spannungswerten verschoben sind und deren Höhe geringer ausfällt. Auch sind die Werte sowohl der 2. als auch der 3. Ableitung von Proben Typ II bei 0 V geringer, was sich auch in den Werten der Faktoren I_2^* und I_3^* widerspiegelt (Tabelle 7.2).

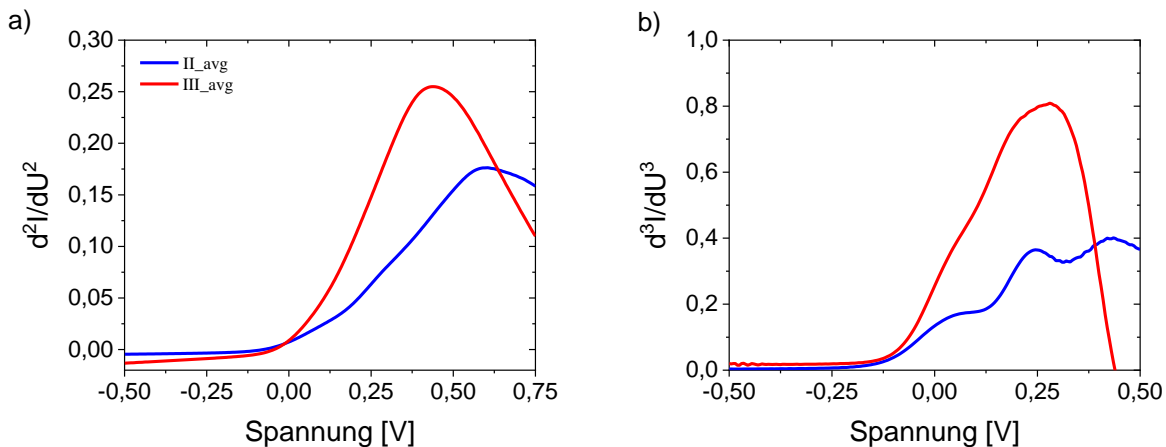


Abbildung 7.14: a) 2. Ableitung und b) 3. Ableitung der in Abbildung 7.2a) gezeigten gemittelte IU-Charakteristiken der Proben Typen II ($p_{NP} = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) und III ($p_{NP} = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) aus der Versuchsreihe zum Einfluss der Dotierstoffkonzentration.

Mögliche Erklärungsansätze für diese Beobachtungen sind ein späteres Öffnen, bzw. eine höhere Einschaltspannung der Diode II, verursacht durch die geringere Dotierstoffkonzentration, sowie ein erhöhter Serienwiderstand (vgl. Kapitel 7.1). Somit lässt sich eine weitere Hypothese aufstellen:

4. Mit steigender Dotierstoffkonzentration, steigt auch das Signallevel der höheren Harmonischen.

Für die Messung der höheren Harmonischen der μ -Konen-Schottky-Dioden empfiehlt es sich folglich, die Topkontaktflächen pro Konus möglichst groß zu gestalten. Dies kann zum einen durch hohe Si-NP-Schichtdicken, aus welchen große Konenhöhen resultieren und zum anderen durch eine hohe Sauerstoffätzzeit (maximal 20 s, Kapitel 7.3), sprich eine geringe Einbettungshöhe der Konen, erreicht werden. Des Weiteren sollten hohe Konendichten und hohe Dotierstoffkonzentrationen der verwendeten Si-NP genutzt werden. Zu beachten ist hierbei allerdings, dass die Dotierstoffkonzentration nicht beliebig hoch gewählt werden kann. Für höhere Dotierstoffkonzentrationen wird die Schottky-Barriere immer schmaler, sodass die Tunnelwahrscheinlichkeit für die Ladungsträger steigt. Wird die Barriere zu dünn und die Tunnelwahrscheinlichkeit zu hoch, so verliert der Schottky-Kontakt seine gleichrichtende Wirkung (Nichtlinearität) bezüglich der IU-Charakteristik. Somit würde es zu keiner durch eine Nichtlinearität des Widerstands hervorgerufenen Generation von Harmonischen mehr kommen.

8. Verwendung der μ -Konen-Schottky-Dioden als Frequenzvervielfacher

Die μ -Konen-Schottky-Dioden sollen als Frequenzvervielfacher in chiplosen Funketiketten eingesetzt werden. Aus diesem Grund wird in dem nachfolgenden Kapitel die GHz-Funktionsweise dieses Diodentypen untersucht, indem die Ausgangsleistung der durch die Diode generierten 2. und 3. Harmonischen gemessen und analysiert wird. In diesem Rahmen findet dann zudem ein erster Test der Diodenintegration in eine einfache Funketikettenstruktur statt.

8.1 Generation von Harmonischen

Der erste Nachweis der GHz-Funktionsweise der μ -Konen-Schottky-Diodenstruktur erfolgt durch die Untersuchung der durch die Dioden generierten 2. und 3. Harmonischen. Dazu werden Proben gemäß der in Kapitel 6.2 beschriebenen Probenprozessierung hergestellt. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Kapitel 5 und 7 wird eine Massenkonzentration der NP-Dispersion von 16 gew% (resultierende NP-Schichtdicke von ~ 450 nm) in Kombination mit einer Laserenergiedichte von $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$ und einer Sauerstoffplasmaätzzeit der eingebetteten Konen von 20 s gewählt, um möglichst viele freigeätzte und kontaktierte Konen zu erhalten und somit ein gesteigertes Signallevel der höheren Harmonischen zu erreichen. Zudem werden zur Herstellung der Dioden nur Si-NP der Dotierstoffkonzentrationen $p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (II) und $p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (III) genutzt. Auf die Herstellung von Proben aus intrinsischen Si-NP (I) wird aufgrund der hohen Einschaltspannung und eines hohen Serienwiderstands verzichtet. Die vermessenen Proben und deren Topkontaktflächen und Leiterbahnlängen sind in Tabelle 8.1 aufgelistet, wobei die Proben für beide

Tabelle 8.1: Auflistung der vermessenen HF-Proben für p -Dotierstoffkonzentrationen von $p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (oben) und $p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (unten), sowie deren Topkontaktflächen und Leiterbahnlängen.

$p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$		
Probenname	Kontaktfläche [μm^2]	Leiterbahnlänge [μm]
II_a	658	872
II_b	126	1056
$p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$		
Probenname	Kontaktfläche [μm^2]	Leiterbahnlänge [μm]
III_a	510	916
III_b	476	1743
III_c	196	1051

Dotierstoffkonzentrationen absteigend nach ihrer Topkontaktfläche sortiert sind. Die Farbcodierung zeigt die jeweilige Farbe der später gezeigten Kennlinien der Proben.

Bedingt durch den Herstellungsprozess weisen alle Dioden eine leicht unterschiedliche Topkontaktfläche und Leiterbahnlänge auf. Diese werden anhand von Lichtmikroskopaufnahmen, wie sie beispielhaft für die Probe III_c in Abbildung 8.1a) für die Vermessung der Kontaktfläche und in Abbildung 8.1b) für die Vermessung der Leiterbahnlänge gezeigt sind, mithilfe des Programms ImageJ bestimmt. Als Topkontaktfläche wird dabei nur der Teil der Leiterbahn, welcher sich in dem Bereich der einfach in das SU-8 eingebetteten Konen befindet, gewertet. Die Leiterbahnlänge wird von der Diode (Kante zwischen SU-8 und 2x SU-8) bis hin zum Ende der SU-8-Einbettung bestimmt.

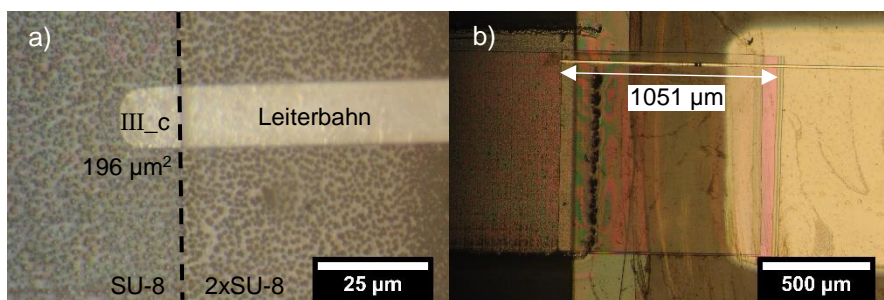


Abbildung 8.1: Lichtmikroskopbilder zur Auswertung a) der Topkontaktfläche und b) der Leiterbahnlänge beispielhaft gezeigt für Diode III_c.

Bei der Auswertung der Messergebnisse sollte beachtet werden, dass auch die Konen in dem Bereich mit einer doppelten SU-8-Schicht, einen Einfluss auf die Messergebnisse haben. Dies umfasst vor allem große Konen, wie sie am Rand von abgeplatzten Bereichen vorkommen. Diese Konen ragen aus der doppelten SU-8-Schicht heraus und können somit einen direkten Kontakt zum Topmetall ausbilden. Dadurch leisten sie einen Beitrag sowohl zum Stromfluss als zur Ausgangsleistung der höheren Harmonischen. Die vermessene Kontaktfläche stellt somit die Topkontaktfläche unter der Annahme einer optimalen elektrischen Isolierung durch die zweite SU-8-Schicht dar, was nicht bei allen Proben gegeben ist. Da der Beitrag der Konen, welche aus der doppelten SU-8-Schicht herausragen, verglichen mit den Unterschieden in den vermessenen Topkontaktflächen verhältnismäßig gering ausfällt, kann trotz Unsicherheiten in der genauen Kontaktflächengröße, diese zur Auswertung der Messergebnisse herangezogen werden.

Die Messung der durch die Dioden generierten 2. und 3. Harmonischen erfolgt mit dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Messaufbau. Dabei ist zu beachten, dass für den hier erfolgten ersten Nachweis der GHz-Funktionsweise keine Impedanzanpassung der Zuleitungen an die Diodenstruktur erfolgt ist. Die Frequenz der Eingangsleistung wird für die Messung von 2,5 – 4,6 GHz variiert, wobei eine Eingangsleistung von 10 dBm gewählt wird, welche sich in dieser Frequenzspanne durch die Halter- und

Filterverluste auf 5,9 – 4 dBm verringert (siehe Kapitel 3.2.2). Zudem kann nur für die Anregungsfrequenzbereiche von 2,78 – 4 GHz für die 2. Harmonische und von 2,5 – 2,67 GHz für die 3. Harmonische davon ausgegangen werden, dass die verwendeten Filter die Messungen nicht beeinflussen (Kapitel 3.2.2). Diese Bereiche sind für alle nachfolgenden Messungen mit kFE (keine Filtereinflüsse) gekennzeichnet und die Bereiche mit Filtereinflüssen sind grau hinterlegt. Die beschriebenen Filtereinflüsse sind für die erste Abschätzung der Diodenfunktionalität hinsichtlich der Generation der 2. und 3. Harmonischen in den jeweiligen Frequenzbereichen allerdings ausreichend gering, sodass für die Messungen der gesamte Bereich der Anregungsfrequenz von 2,50 GHz bis 4,60 GHz gewählt wird.

In dem gesamten Messbereich kann sowohl für Proben II (Abbildung 8.2a) und III (Abbildung 8.3a)) als auch für Proben III (Abbildung 8.2b) und III (Abbildung 8.3b)) ein Signal der 2. und 3. Harmonischen oberhalb des Rauschniveaus (-100 dBm) detektiert werden. Folglich weisen die Dioden im gesamten vermessenen Anregungsbereich (2,50 - 4,60 GHz) die erwartete Funktionalität als Frequenzverdoppler (2. Harmonische) sowie als Frequenzverdreifacher (3. Harmonische) auf. Diese Messung unterstreicht somit das große Potential dieser Si- μ -Konen-Dioden. Allerdings ist kein Einfluss der Dotierstoffkonzentration auf das Hochfrequenzverhalten erkennbar. Eigentlich wäre zu erwarten, dass eine höhere Dotierstoffkonzentration eine größere Ausgangsleistung zur Folge hat (Kapitel 7.4). Dies ist hier nicht zu beobachten. Die periodische Variation der Ausgangsleistung wird durch die Frequenzabhängigkeit des Reflexionsfaktors der einzelnen Komponenten und Leistungsschwankungen der Signalquelle hervorgerufen.^[127,128] Da diese periodische Variation im gesamten Messbereich auftritt, ist der jeweilige Einbruch nach den Maxima nicht auf das Erreichen der Grenzfrequenz der Diode zurückzuführen und kann somit auch nicht zur Bestimmung von f_{-3dB} herangezogen werden. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Lage der Maxima der einzelnen Messkurven näher untersucht.

Werden zunächst die Messungen der 2. Harmonischen betrachtet (Abbildung 8.2a) und b)), so fällt auf, dass die gemessene Ausgangsleistung der Dioden mit jeweils der größten Topkontaktfläche (II_a und III_a) über den gesamten Messbereich annähernd konstant bleibt, beziehungsweise in dem Bereich mit Filtereinflüssen nur leicht abnimmt. Die Maxima liegen für Probe II_a im Mittel bei -76 dBm und für III_a bei -74 dBm. Die Dioden mit kleineren Topkontaktflächen weisen im betrachteten Bereich hingegen einen deutlichen Abfall der gemessenen Ausgangsleistung der 2. Harmonischen auf. Während für die Dioden II_b und III_b bei kleineren Anregungsfrequenzen zunächst ähnliche Ausgangsleistungen gemessen werden können wie für die Proben II_a und III_a, weist die Probe III_c bereits zu Beginn des

Messbereichs ohne Filtereinflüsse sehr geringe Ausgangsleistungen von ≤ -90 dBm auf. Mögliche Erklärungsansätze für diese Unterschiede sind die variierende Kontaktfläche und somit variierende Anzahl an kontaktierten Konen und das Auftreten von parasitären Strompfaden, worauf im Verlauf dieses Kapitels noch genauer eingegangen wird.

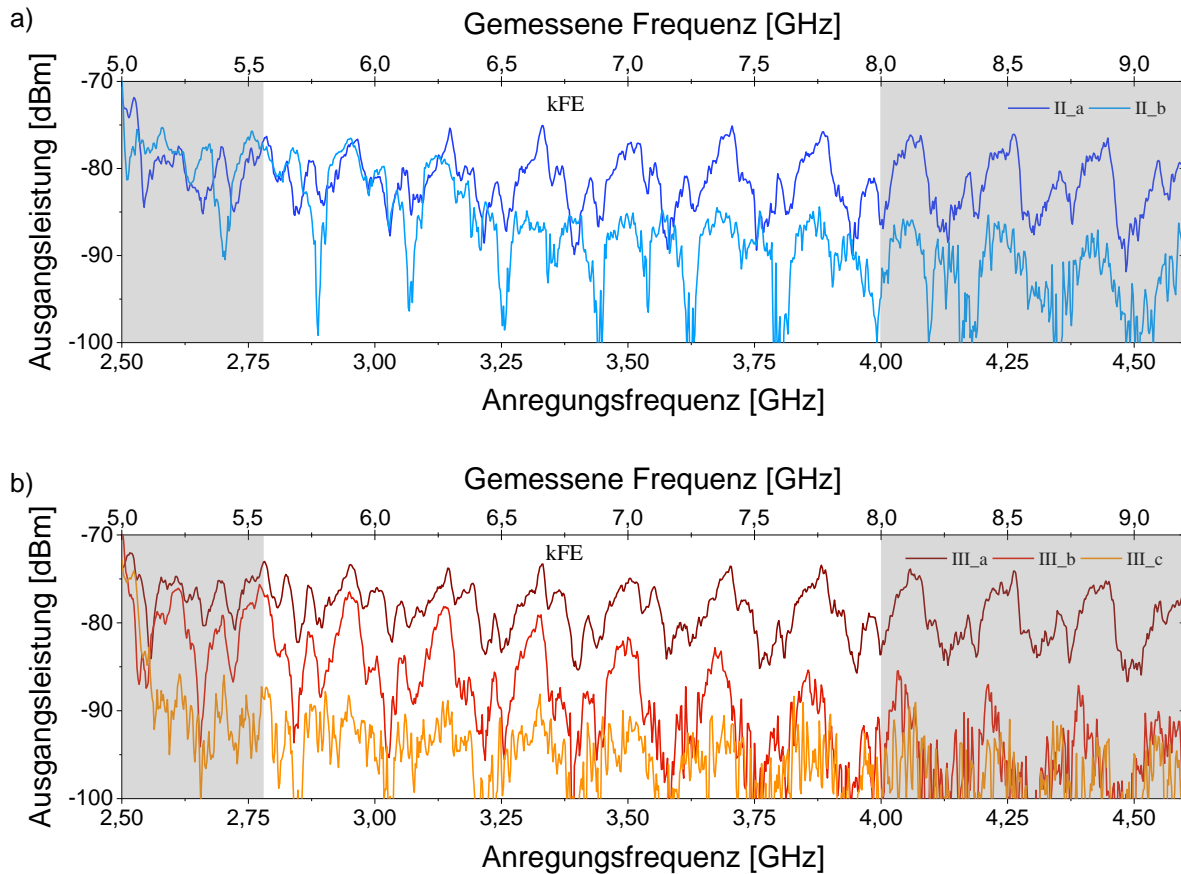


Abbildung 8.2: Gemessene Ausgangsleistung der durch die Dioden generierten 2. Harmonischen für a) Proben II ($p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) und b) Proben III ($p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Der Bereich ohne Filtereinflüsse ist jeweils mit kFE gekennzeichnet und die Bereiche mit Filtereinflüssen sind grau hinterlegt. Die Farbcodierung der Proben ist aus Tabelle 8.1 übernommen.

Soll nun die Grenzfrequenz $f_{3\text{dB}}$ für die 2. Harmonische der Dioden abgeschätzt werden, so wird dafür der Verlauf der Maxima der jeweiligen Proben im Frequenzbereich ohne Filtereinflüsse betrachtet. Für die Dioden II_a und III_a ist, wie bereits beschrieben, kein Einbruch der Ausgangsleistung zu beobachten. Folglich liegt die Grenzfrequenz bei Werten > 4 GHz (2. Harmonische bei 8 GHz). In dem Frequenzbereich von 4 – 4,6 GHz ist es wahrscheinlich, dass die auftretenden Filtereinflüsse einen möglichen Abfall der Ausgangsleistung überlagern, sodass keine weitere Aussage über $f_{3\text{dB}}$ getroffen werden kann. Die Dioden II_b und III_b weisen in dem Bereich ohne Filtereinflüsse hingegen einem Einbruch der gemessenen Ausgangsleistung auf. Werden die Werte der Maxima betrachtet und wird das jeweilige Maximum bei $\sim 2,78$ GHz (Beginn des kFE-Bereichs) als Referenzwert festgelegt, so kann $f_{3\text{dB}}$ ausgehend von diesem Wert abgeschätzt werden. Somit

ergeben sich $f_{-3\text{dB,II}_b} \sim 3,12$ GHz und $f_{-3\text{dB,III}_b} \sim 3,13$ GHz. Auch für die Diode III_c kommt es in dem Bereich ohne Filtereinflüsse zu einem Einbruch der gemessenen Ausgangsleistung. Die Abschätzung der Grenzfrequenz gestaltet sich aufgrund der geringen Ausgangsleistungen von ≤ -90 dBm und dem damit verbundenen verrauschten Signal allerdings als schwierig. Zudem spricht die bereits zu Beginn des Messbereichs deutlich geringere Ausgangsleistung der 2. Harmonischen dieser Dioden dafür, dass $f_{-3\text{dB}} < 2,75$ GHz ist oder sogar gänzlich außerhalb des Messbereichs liegt. Auffällig ist, dass bei dieser ersten Abschätzung der Grenzfrequenz über den Verlauf der Maxima der sonst übliche Abfall der Ausgangsleistung um ~ 20 dBmDek⁻¹ nach Erreichen von $f_{-3\text{dB}}$ nicht beobachtet werden kann. Dies ist vermutlich auf die Variation der Grenzfrequenz der einzelnen parallel verschalteten Einzelkonendioden zurückzuführen. In Kombination mit einem ebenfalls variierenden Serienwiderstand der Dioden führt das Erreichen der Grenzfrequenz einer Einzelkonendiode nicht zwangsläufig zu einem vollständigen Einbruch der gemessenen Ausgangsleistung, sondern lediglich zu einer Reduzierung des Signals. Wird nun nach und nach die Grenzfrequenz anderer Einzelkonendioden erreicht, so kommt es zu einem weiteren Abfall der Ausgangsleistung der μ -Konen-Schottky-Diode. Der Abfall der Ausgangsleistung dieses Diodentypen fällt somit flacher aus.

Werden die Messungen der 3. Harmonischen betrachtet (Abbildung 8.3a) und b)), so weisen auch hier die Dioden mit der jeweils größten Topkontaktfläche (II_a und III_a) die größte gemessene Ausgangsleistung auf. Die Maxima im Bereich ohne Filtereinflüsse liegen für die Proben II_a und III_a im Mittel bei -74,5 dBm und -78 dBm. Die Ausgangsleistung bleibt bis zu einer Anregungsfrequenz von $\sim 3,7$ GHz annähernd konstant und fällt anschließend ab. Dieses Verhalten trifft auch auf die Diode III_b zu, wobei die Ausgangsleistung mit im Mittel -82,5 dBm geringer ausfällt als für die Diode III_a. Die Diode II_b hingegen weist im Bereich ohne Filtereinflüsse eine ähnliche Ausgangsleistung wie die Diode II_a auf. Diese bleibt nur bis zu einer Anregungsfrequenz von ca. 3 GHz konstant. Die Diode III_c weist im betrachteten Messbereich die geringste gemessene Ausgangsleistung der 3. Harmonischen auf, mit Mittelwerten der Maxima im kFE-Bereich von -84,9 dBm. Da der Bereich ohne Filtereinflüsse sehr klein ausfällt, gestaltet sich die Abschätzung von $f_{-3\text{dB}}$ über die Betrachtung der Ausgangsleistung der 3. Harmonischen der Dioden schwieriger als bei der 2. Harmonischen. Wie bereits beschrieben, kommt es ab einer Anregungsfrequenz von 2,67 GHz bedingt durch das Ende des Passbands des HP zur Dämpfung der 3. Harmonischen. Da die Anregungsfrequenz von den Dioden II_a und III_a bis $\sim 3,7$ GHz trotz der steigenden Filterverluste annähernd konstant bleibt, kann die Grenzfrequenz auf Werte $> 3,7$ GHz (3. Harmonische bei 11,1 GHz) abgeschätzt werden. Da vor allem zwischen einer Anregungsfrequenz von 4 – 4,6 GHz die Dämpfung des HP mit Werten von bis zu 7,6 dB recht hoch ausfällt und auch die Dämpfung des Halters in dem Messbereich der 3. Harmonischen weiter zunimmt

(1,35 – 2 dB, siehe Kapitel 3.2.2), wird angenommen, dass der anschließende Einbruch der 3. Harmonischen dieser Dioden auch auf die Filter- und Halterdämpfung zurückzuführen ist. Für die restlichen Dioden liegt f_{-3dB} vermutlich zwischen 2,67 GHz und 4 GHz. Somit sind die abgeschätzten Werte für f_{-3dB} in guter Übereinstimmung mit denen, welche aus der Messung der 2. Harmonischen bestimmt wurden.

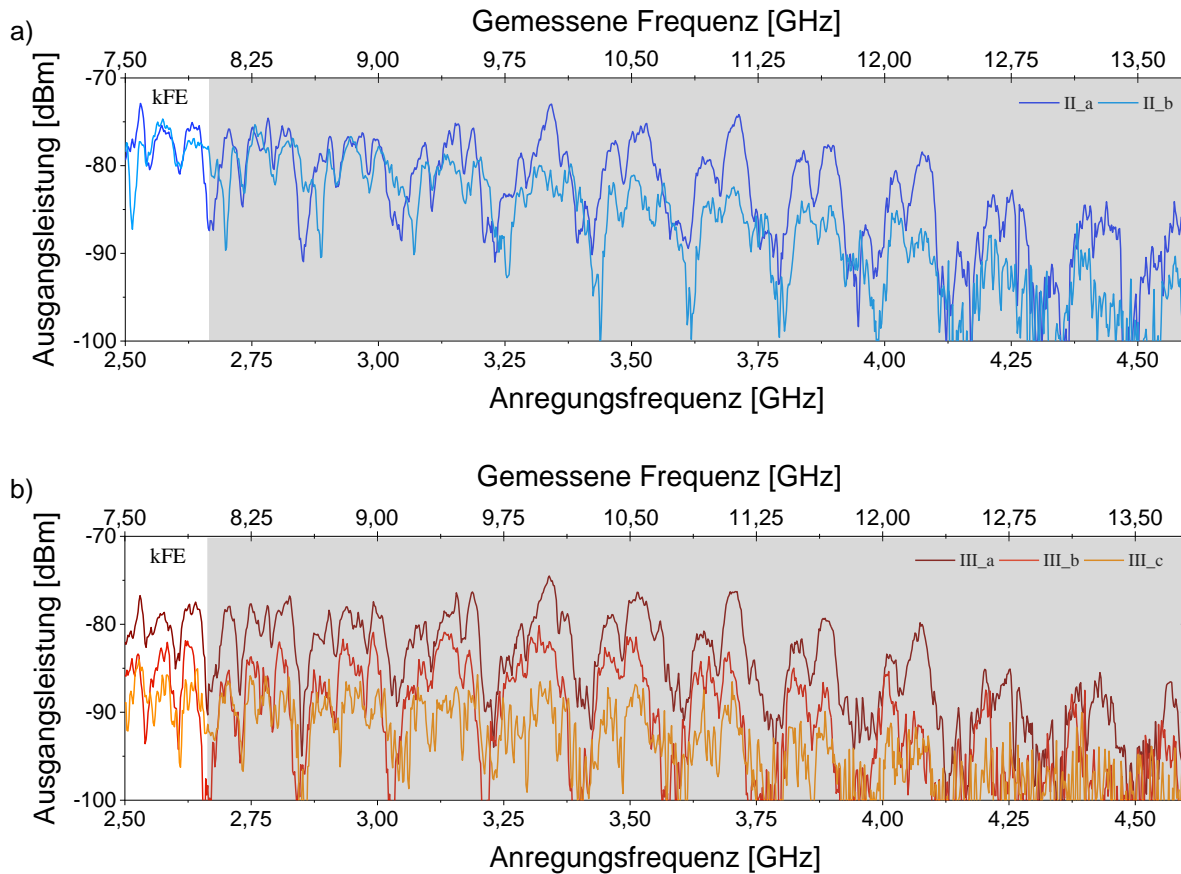


Abbildung 8.3: Gemessene Ausgangsleistung der durch die Dioden generierten 3. Harmonischen für a) Proben II ($p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) und b) Proben III ($p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Der Bereich ohne Filtereinflüsse ist jeweils mit kFE gekennzeichnet und die Bereiche mit Filtereinflüssen sind grau hinterlegt. Die Farbcodierung der Proben ist aus Tabelle 8.1 übernommen.

Wird nun die Ausgangsleistung der durch die Diode erzeugten 2. Harmonischen mit der der 3. Harmonischen verglichen, so fällt auf, dass diese für alle vermessenen Dioden in derselben Größenordnung liegen. Für Diodentyp II und Diode III_c übersteigt die Ausgangsleistung der 3. die der 2. Harmonischen sogar teilweise. Dies lässt sich durch die bei den Si- μ -Konen-Dioden auftretende Standardabweichung der Barrierhöhe erklären (Kapitel 7.1). Eine erhöhte Standardabweichung der Barrierhöhe führt dazu, dass die IU-Charakteristiken der Dioden von dem für Dioden sonst üblichen exponentiellen Verhalten abweichen. Je näher die IU-Charakteristik beispielsweise an einen eher S-förmigen Kennlinienverlauf heranreicht, sprich je größer der Fourierkoeffizient I_3 im Vergleich zu I_2 ist, desto vergleichsweise höher wird auch die Ausgangsleistung der 3. Harmonischen.^[48] Wie in Kapitel 7.4 und

Tabelle 7.2 bereits gezeigt wurde, führt dies dazu, dass bereits bei kleinen Anregungsamplituden des Eingangssignals die Ausgangsleistungen der 2. und 3. Harmonischen ähnliche Werte annehmen können.

Um diesen Zusammenhang zwischen der Generation der höheren Harmonischen und der IU-Charakteristik der Dioden zu prüfen, werden im Folgenden die IU-Kennlinien der Dioden betrachtet. Die Mehrheit der hier betrachteten Dioden weist, wie aus den Messungen der höheren Harmonischen zu erwarten ist, einen S-förmigen Verlauf der IU-Charakteristik auf (Abbildung 8.4a) und b)).

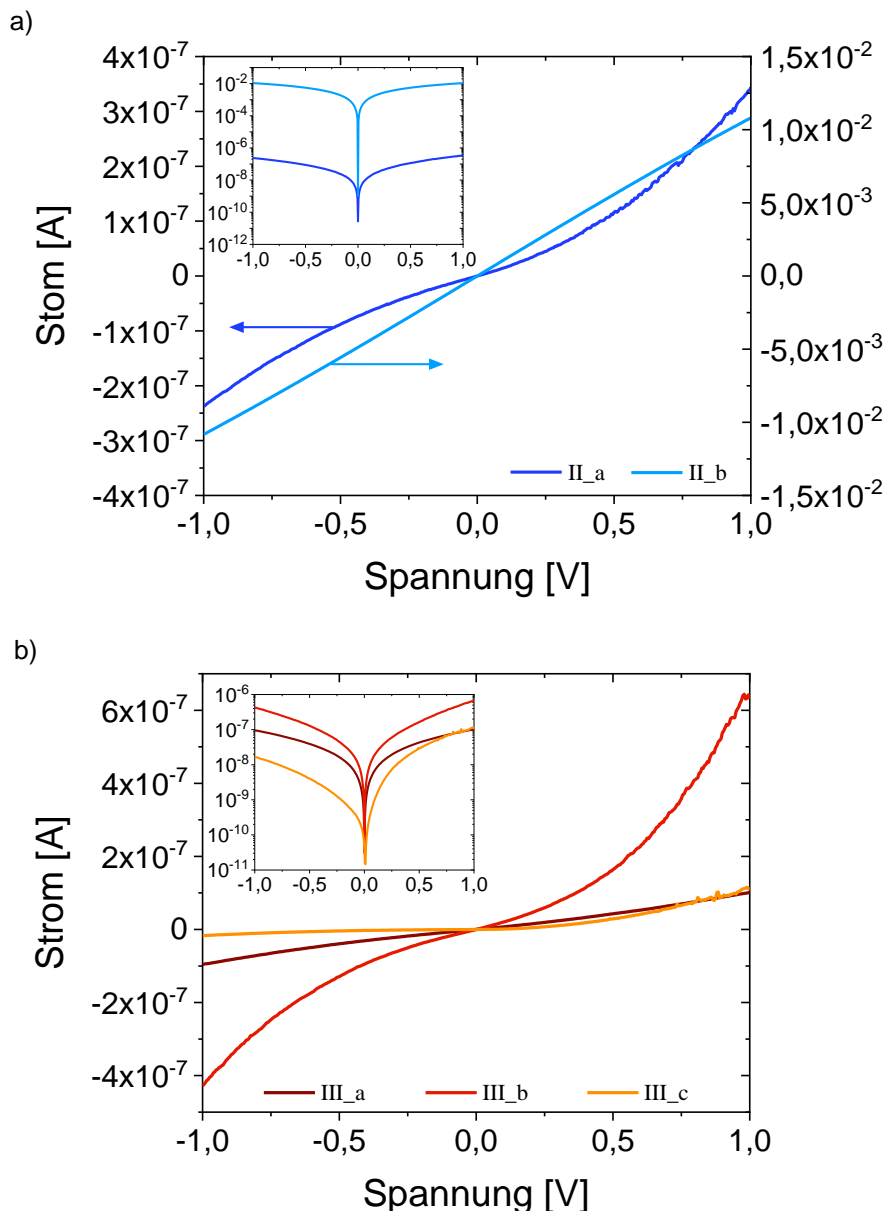


Abbildung 8.4: Linear aufgetragene IU-Charakteristiken der für die Messung der höheren Harmonischen hergestellten Probentypen II (a) und III (b). Einschub: Einfach logarithmischer Plot der IU-Kennlinien. Die Farbcodierung der Proben ist aus Tabelle 8.1 übernommen.

Mit Stromwerten bei 1 V von $3,4 \cdot 10^{-7}$ A für Diode II_a und $1 \cdot 10^{-7} - 6,4 \cdot 10^{-7}$ A für Diodentyp III, fallen die gemessenen Stromwerte bis zu zwei Größenordnungen geringer aus als die Werte, welche über den Vergleich der Topkontakte mit den in Kapitel 7.1 beschriebenen Dioden erwartet werden. Dies könnte auf einen hohen Serienwiderstand zurückzuführen sein, dessen Ursache unter anderem in dem verwendeten Topkontaktdesign (Kapitel 6.2) und der Kontaktierung über ungefederte Kontaktstifte (Kapitel 3.2.2) zu finden ist. Des Weiteren spricht die Linearität der IU-Kennlinie der Diode II_b und der nicht vorhandene Zusammenhang zwischen den IU-Kennlinien und den Topkontaktflächen und Leiterbahnlängen sowie der Dotierung dafür, dass sich vermehrt parasitäre Strompfade ausbilden, welche die Charakteristiken der eigentlichen μ -Konen-Schottky-Dioden überlagern. Somit ist keine Auswertung der Messergebnisse hinsichtlich der Diodeneigenschaften möglich. Diese parasitären Strompfade können durch abgeplatzte Stellen im zweifach mit SU-8 eingebetteten Bereich oder an der Kante des als unteren Diodenkontakt genutzten Teils der Mikrostreifenleitung durch fehlerhafte Einbettung hervorgerufen werden.

Die diskutierten Messungen weisen darauf hin, dass ein Zusammenhang der Topkontaktfläche der Dioden mit der Höhe der Ausgangsleistung und f_{3dB} sowohl für die 2. als auch 3. Harmonische vorliegt. Dieser Zusammenhang lässt sich aufgrund der auftretenden parasitären Strompfade allerdings nicht in den IU-Charakteristiken wiederfinden. Die hohen Verluste, welche sowohl in den IU-Kennlinien als auch den Messungen der höheren Harmonischen auftreten, lassen sich dabei auf einen hohen Serienwiderstand und im Falle der frequenzabhängigen Messungen zudem auf eine nicht ideale Impedanzanpassung und die Ausbildung besagter parasitären Strompfade zurückführen. Dennoch ist hervorzuheben, dass trotz des Optimierungsbedarfs durch diese Messungen die Funktionalität der Diode als Frequenzverdoppler bis mindestens 9,2 GHz (2. Harmonische) sowie als Frequenzverdreifacher bis mindestens 13,8 GHz (3. Harmonische) nachgewiesen werden konnte.

Eine Optimierung der Ausgangsleistung und der Grenzfrequenz kann durch eine Reduzierung der Leiterbahnlänge und Vergrößerung der Leiterbahnbreite, was zu einer Reduktion des Serienwiderstands führt, erwirkt werden. Zudem kann durch eine größere Topkontaktfläche die Anzahl an kontaktierten Konen und somit auch der Stromfluss erhöht werden, was wiederum die generierte Ausgangsleistung der höheren Harmonischen steigert (Kapitel 7.4). Zu beachten ist hierbei allerdings, dass eine größere Kontaktfläche auch die parasitäre Kapazität vergrößert, was eine kleinere Grenzfrequenz der resultierenden Dioden nach sich zieht.

8.1.1 Erste Funketikettenversuche

Die für die μ -Konen-Schottky-Diode angestrebte Anwendung ist deren Einsatz als Frequenzvervielfacher zur Raumechounterdrückung in chiplosen Funketiketten (Kapitel 2.3). Aus diesem Grund soll zusätzlich zu dem in Kapitel 8.1 erbrachten Nachweis der GHz-Funktionsweise der μ -Konen-Schottky-Diode ein erster Test bezüglich der Eignung dieses Diodentypen für dessen Einsatz in chiplosen Funketiketten durchgeführt werden.

Die für diesen Versuch genutzte Funketikettenstruktur ist in Abbildung 8.5 (ohne integrierte Diode) gezeigt und wurde von Dr. Maher Khaliel (Projektpartner ID4US), im Rahmen des INTERREG V Projekts DruIDe entworfen. Die Funketikette besteht aus einer einfach aufgebauten Antennenstruktur aus Al und ist für eine Anregungsfrequenz von ~ 1 GHz (obere, große Antenne in Abbildung 8.5) und einer von der Diode erzeugten und rückgestrahlten 2. Harmonischen bei ~ 2 GHz (untere, kleine Antenne in Abbildung 8.5) ausgelegt.

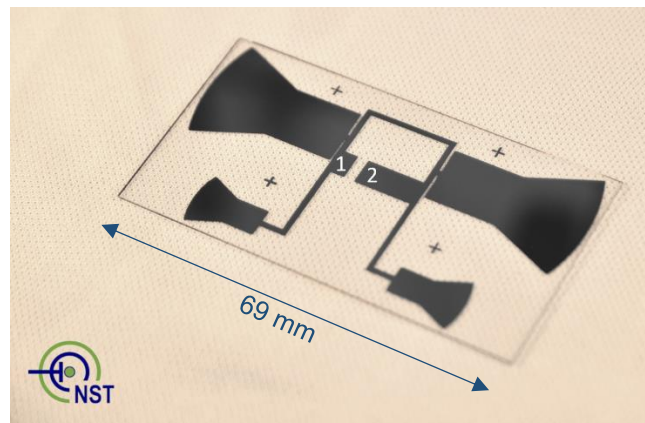


Abbildung 8.5: Antennenstruktur der ersten Funketiketten ausgelegt für eine Anregungsfrequenz von 1 GHz (obere, große Antenne) und einer von der Diode erzeugten und rückgestrahlten 2. Harmonischen bei 2 GHz (untere, kleine Antenne). Auf die mit einer 2 markierten Stelle wird bei der Realisierung der Funketikette der untere Kontakt der μ -Konen-Schottky-Diode aufgebracht. Der Topkontakt der Diode wird durch eine Leiterbahn mit der mit einer 1 markierten Stelle elektrisch verbunden.

Der Einfachheit halber und weil die Diodenfunktionalität im Vordergrund der Betrachtung steht, wird in diesem ersten Versuch auf die Integration von Resonatoren zur Codierung verzichtet, sodass die Funketikette nur eine Informationstiefe von 1 Bit enthält. Wichtig ist zudem zu erwähnen, dass für die Impedanzanpassung lediglich eine über die Betrachtung einer kommerziell erhältlichen Si-Schottky-Diode (HSMS 2850) abgeschätzte Diodenimpedanz herangezogen werden konnte, da zum Zeitpunkt des Funketikettendesigns noch keine Daten über die μ -Konen-Schottky-Diode vorlagen, bzw. deren Eigenschaften noch nicht hinreichend untersucht wurden.

Die Diode wird auf der in Abbildung 8.5 mit einer 2 markierten Stelle aufgebracht. Dazu wird zunächst Ti/W als unterer Kontakt der μ -Konen-Diode abgeschieden. Auf diesem erfolgt dann die Diodenprozessierung gemäß der bereits beschriebenen Abläufe (Kapitel 6.2), wobei eine Dotierstoffkonzentration der verwendeten Si-NP von $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ gewählt wird. Der Topkontakt der Diode wird durch eine Leiterbahn elektrisch mit der mit einer 1 markierten Stelle der Funketikettenstruktur verbunden, wobei für die Leiterbahn das selbe Design verwendet wird wie zur Herstellung der in die Mikrostreifenleitung integrierten Diode. Da der Abstand, welcher mit der Leiterbahn überbrückt werden muss, bei den Funketiketten allerdings 1,5 cm beträgt (Abstand zwischen Position 1 und 2), sind die durch den Serienwiderstand der Leiterbahn verursachten Verluste so hoch, dass keine Detektion der Funketikette möglich ist. Diese Verluste werden durch den Einsatz von Leitsilber reduziert, durch welches die Leiterbahn aufgeweitet und somit dessen Serienwiderstand verringert wird. Eine auf diese Weise in die Antennenstruktur integrierte Diode ist in Abbildung 8.6a) und b) gezeigt. Für nachfolgende Versuche sollte allerdings über ein alternatives Topkontaktdesign nachgedacht werden, welches einen reduzierten Serienwiderstand aufweist, wodurch auf die Verwendung von Leitsilber verzichtet werden kann.

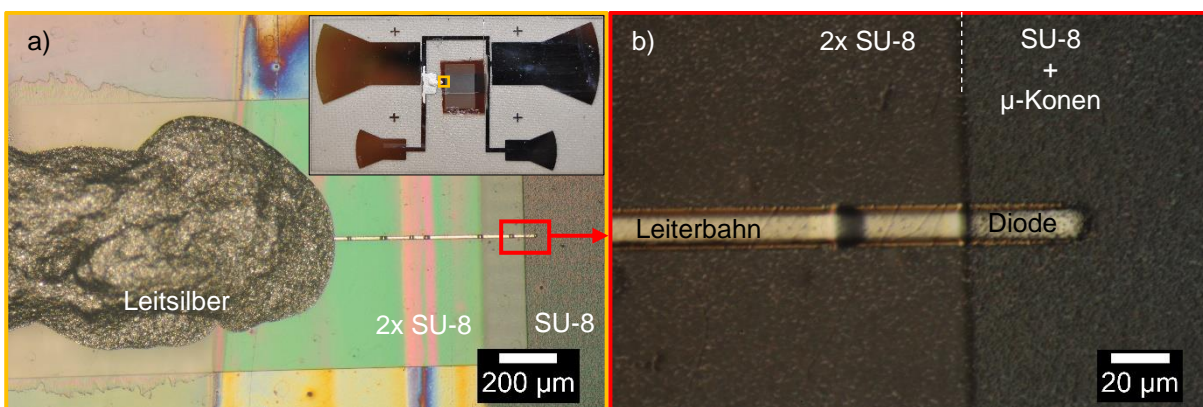


Abbildung 8.6: a) Lichtmikroskopaufnahme der in die Funketikette integrierten Diodenstruktur, Einschub: Übersichtsaufnahme der Funketikette mit Markierung an der Stelle, an welcher das Mikroskopbild aufgenommen wurde und b) Nahaufnahme der Diode.

Der verwendete Messaufbau zur Detektion der Funketikette (Abbildung 8.7a)) ähnelt dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Aufbau zur Messung der höheren Harmonischen der Diode. Anstelle des Messhalters werden nun allerdings zwei Hornantennen (LB-8180, A-INFO) als Empfangs- und Sendeantenne in den Messaufbau integriert. Die Funketikette wird für die Messung mittig zwischen den Antennen platziert (Abbildung 8.7b)).

Erste Messungen ohne in den Messaufbau integrierte Frequenzfilter (ohne HP und TP) (hier nicht gezeigt) ließen keine Detektion der Funketikette zu, da die durch den Analysator und Generator erzeugten Oberwellen stärker ausgeprägt sind als die höheren Harmonischen der Diode. Dies lässt sich durch die auftretenden hohen

Verluste der in die Funketikettenstruktur integrierten Diode erklären. Diese kommen, wie es bereits in Kapitel 8.1 diskutiert wurde, durch einen hohen Serienwiderstand, dessen Ursache unter anderem in dem verwendeten Topkontaktdesign zu finden ist, parasitären Strompfaden und der fehlerhaften Impedanzanpassung zu Stande. Aus diesem Grund ist die Integration von Frequenzfiltern in den Messaufbau unumgänglich. Der mögliche Messbereich ist somit durch die zur Verfügung stehenden Frequenzfilter vorgegeben, welche eine Grenzfrequenz von 2,8 GHz (TP) und 3 GHz (HP) besitzen.

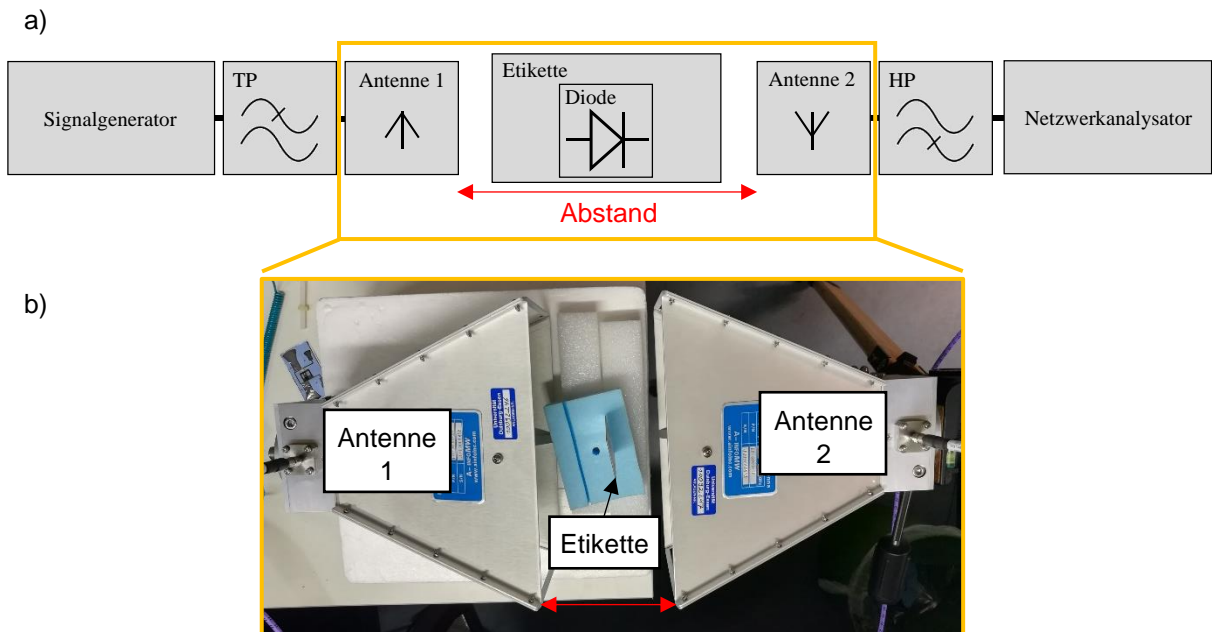


Abbildung 8.7: a) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Messung der Ausgangsleistung der höheren Harmonischen, welche durch die in eine Funketikette integrierte Diode generiert werden. b) Abbildung der Abstandsmessung zwischen Funketikette und Antennen 1 und 2.

Da der TP erst ab einer Frequenz von 3,6 GHz die vom Signalgenerator erzeugten Oberwellen vollständig dämpft, können für die Messung nur Detektionsfrequenzen $\geq 3,6$ GHz verwendet werden. Daraus ergibt sich das Problem, dass von den Frequenzen, auf welche das Antennendesign abgestimmt ist, abgewichen werden muss. Um dennoch möglichst nah an der ursprünglich angedachten Anregungsfrequenz von ~ 1 GHz zu bleiben, wird 1,2 GHz als Anregungsfrequenz festgelegt und die durch die Diode generierte 3. Harmonische bei 3,6 GHz gemessen. Diese Abweichung, welche durch die kegelförmige Aufweitung der Antennenstrukturen und somit vergrößerten Bandbreite dieser bis zu einem gewissen Grad toleriert werden kann, ist allerdings mit erhöhten Verlusten verbunden (eine Aussage über die genauen Bandbreiten der Antennen und deren frequenzabhängigen Verlusten ist an dieser Stelle allerdings nicht möglich, da keine Daten vorliegen). Trotz dieser gesteigerten Verluste, kann die Funketikette detektiert und deren Funktion somit nachgewiesen werden.

In Abbildung 8.8 ist die gemessene Ausgangsleistung der 3. Harmonischen in Abhängigkeit des Abstands der Hornantennen voneinander bei 18 dBm Eingangsleistung gezeigt. Bei einem Abstand der Hornantennen von 10 cm (Abstand von jeweils 5 cm zwischen den Antennen und der Funketikette) kann eine Ausgangsleistung der 3. Harmonischen von -83,4 dBm gemessen werden. Wird der Abstand zwischen den Hornantennen erhöht, so nimmt die Ausgangsleistung ab, bis sie bei einem Abstand von 21,5 cm einen Wert von -89,9 dBm erreicht. Bei größeren Abständen kann kein Signal der 3. Harmonischen oberhalb des Rauschniveaus bei -95 dBm mehr detektiert werden. Somit ist ein Ausleseabstand von bis zu 10,75 cm für diese erste Funketikette möglich. Wird die Etiketle bei diesen Ausleseabständen ($\leq 10,75$ cm) aus dem Feld der Hornantennen entfernt, wird nur noch ein Untergrundrauschen bei -95 dBm gemessen, was bestätigt, dass das gemessene, zuvor diskutierte Signal von der Funketikette stammt und somit der durch die Diode generierten 3. Harmonischen zugeordnet werden kann. Weitere Informationen können allerdings nicht aus dieser Messung gewonnen werden, da sich die Funketikette bei diesen Messabständen noch im Nahfeld der Hornantennen befindet.

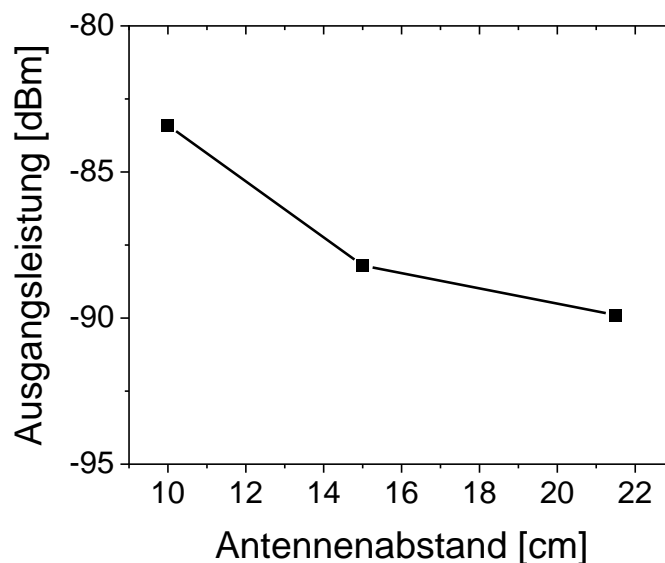


Abbildung 8.8: Gemessene Ausgangsleistung der Funketikette in Abhängigkeit des Abstands zwischen den Hornantennen. Die Anregungsfrequenz beträgt 1,2 GHz bei 18 dBm Eingangsleistung. Gemessen wird die von der Diode erzeugte und durch die Funketikette rückgestrahlte 3. Harmonische bei 3,6 GHz.

Mit dieser Messung kann folglich die Funktionsweise der in eine Funketikettenstruktur integrierten μ -Konen-Schottky-Dioden als Frequenzvervielfacher nachgewiesen werden.

In nachfolgenden Arbeiten sollte es allerdings das Ziel sein, die Verluste zu minimieren und den Messaufbau anzupassen, sodass auch Messungen bei größeren Ausleseabständen und im besten Fall ohne Frequenzfilter durchgeführt werden

können. Auch können höhere Anregungsfrequenzen genutzt werden, da, wie in Kapitel 8.1 gezeigt wurde, die Grenzfrequenz der Dioden oberhalb der hier verwendeten Anregungsfrequenz von 1,2 GHz liegt. So kann für zukünftige Versuche zudem die Funktiktengröße reduziert werden, da die Größe der benötigten Antennen mit steigender Frequenz abnimmt.

8.2 Möglichkeiten zur Optimierung des Diodenaufbaus

Nachfolgend soll der in Kapitel 8.1 beobachtete Zusammenhang zwischen Topkontakt- und Leiterbahndimensionen und der durch die Diode generierten Ausgangsleistung der höheren Harmonischen näher untersucht werden. Dazu wird zum einen auf Probe III_c ein neuer Topkontakt mit verändertem Design aufgebracht (Abbildung 8.9), welcher mit $24\,234\ \mu\text{m}^2$ größer ist als bei den zuvor betrachteten Dioden ($196 - 510\ \mu\text{m}^2$, Tabelle 8.1). Die $42\ \mu\text{m}$ lange Spitze dieses Topkontakts, weist mit $14\ \mu\text{m}$ dieselbe Breite wie der zuvor verwendete Topkontakt auf. Über eine Länge von $97\ \mu\text{m}$ weitet sich diese Spitze dann bis zur Breite der Leiterbahn von $0,4\ \text{mm}$ auf. Die vergrößerte Breite der Leiterbahn dient dazu den elektrischen Widerstand dieser zu senken. Diese neue Diode wird im Folgenden als III_c_neu bezeichnet.

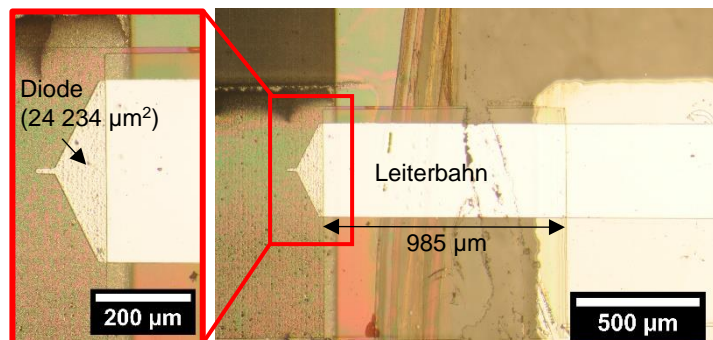


Abbildung 8.9: Lichtmikroskopbilder des optimierten Topkontaktdesigns der Probe III_c_neu mit einer Topkontaktfläche von $24\,234\ \mu\text{m}^2$ und einer Leiterbahnlänge von $985\ \mu\text{m}$.

Zum anderen wird das alte Kontaktdesign verwendet, um eine neue Diode zu realisieren, welche mit $783\ \mu\text{m}^2$ ebenfalls eine im Vergleich zu den in Kapitel 8.1 betrachteten Dioden vergrößerte Kontaktfläche aufweist (Abbildung 8.10).

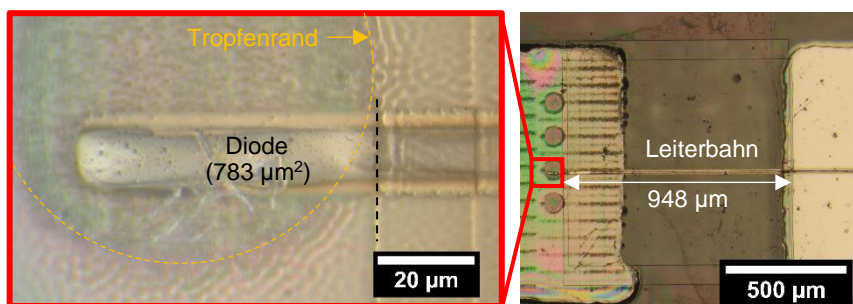


Abbildung 8.10: Lichtmikroskopbilder der Probe III_d mit einer Topkontaktfläche von $783\ \mu\text{m}^2$ und einer Leiterbahnlänge von $948\ \mu\text{m}$.

Bei der Herstellung dieser Diode wurde die Si-NP-Dispersion mithilfe eines Tintenstrahldruckers in Tropfenform auf die Mikrostreifenleitung aufgebracht (Anhang D). Der angewendete Druckprozess wurde von M.Sc. F. Langer parallel zu der hier vorliegenden Arbeit optimiert, sodass die Umsetzung einer ersten ausgedruckten Si-NP hergestellten Diode ermöglicht wurde. Diese Aufbringungsart ermöglicht die μ -Konenformation auf die Tropfenfläche zu beschränken, sodass die Fläche unter der Leiterbahn frei von Konen und abgeplatzten Si-NP gehalten werden kann. Diese Maßnahme wiederum reduziert die Ausbildungsmöglichkeiten für parasitäre Strompfade. Diese Diodenart wird im Folgenden als III_d bezeichnet.

Durch die Vergrößerung der Topkontaktflächen bei Probe III_c_neu und III_d im Vergleich zu Diode III_c lässt sich die Anzahl an kontaktierten Konen und somit auch der Strom steigern. Dies ist anhand der IU-Charakteristiken erkennbar (Abbildung 8.11). So weist Diode III_c_neu einen um ca. zwei Größenordnungen größeren Strom als Diode III_c auf (Einschub in Abbildung 8.11), was mit der Flächenvergrößerung des Topkontakts um ebenfalls zwei Größenordnungen übereinstimmt. Wird die Kennlinie von Diode III_d betrachtet, so fällt auf, dass der Strom im gesamten gemessenen Sperrbereich sowie für Spannungen bis 0,4 V im Durchlassbereich größer ausfällt als für Diode III_c_neu, obwohl sie eine geringere Kontaktfläche aufweist. Zudem ist der Kennlinienverlauf symmetrischer. Dies lässt sich durch die bei den μ -Konen-Dioden auftretende Standardabweichung der Barrierhöhe erklären, welche für Diode III_d vermutlich größer ausfällt.^[48] Eine mögliche Ursache hierfür ist die auftretende Inhomogenität der Si-NP-Schicht des gedruckten Tropfens, woraus eine größere Variation in der Konenhöhe resultiert (Anhang D).

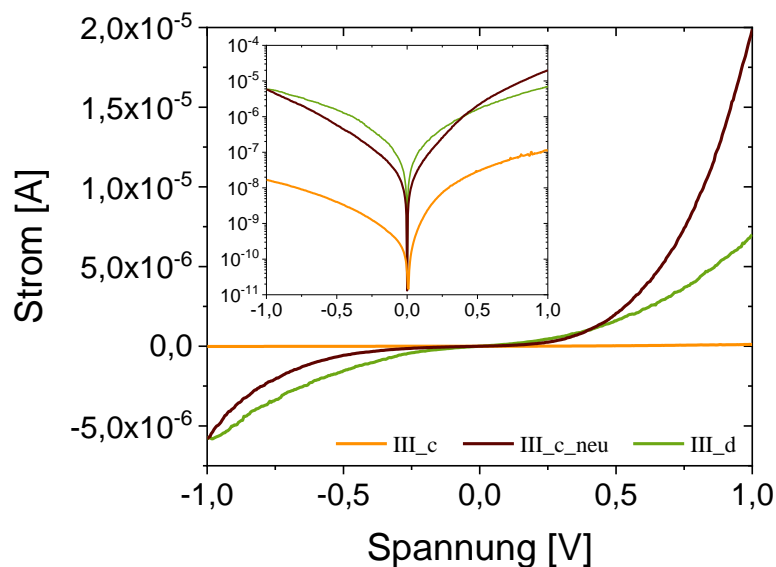


Abbildung 8.11: Linear aufgetragene IU-Charakteristik der Probe III_c_neu mit vergrößertem Topkontakt und breiterer Leiterbahn im Vergleich zur Probe III_c. Einschub: Einfach logarithmischer Plot der IU-Kennlinien.

Die Stromerhöhung im Vergleich zu Diode III_c spiegelt sich auch in den Hochfrequenzeigenschaften der Bauteile wider (Abbildung 8.12a) und b)).

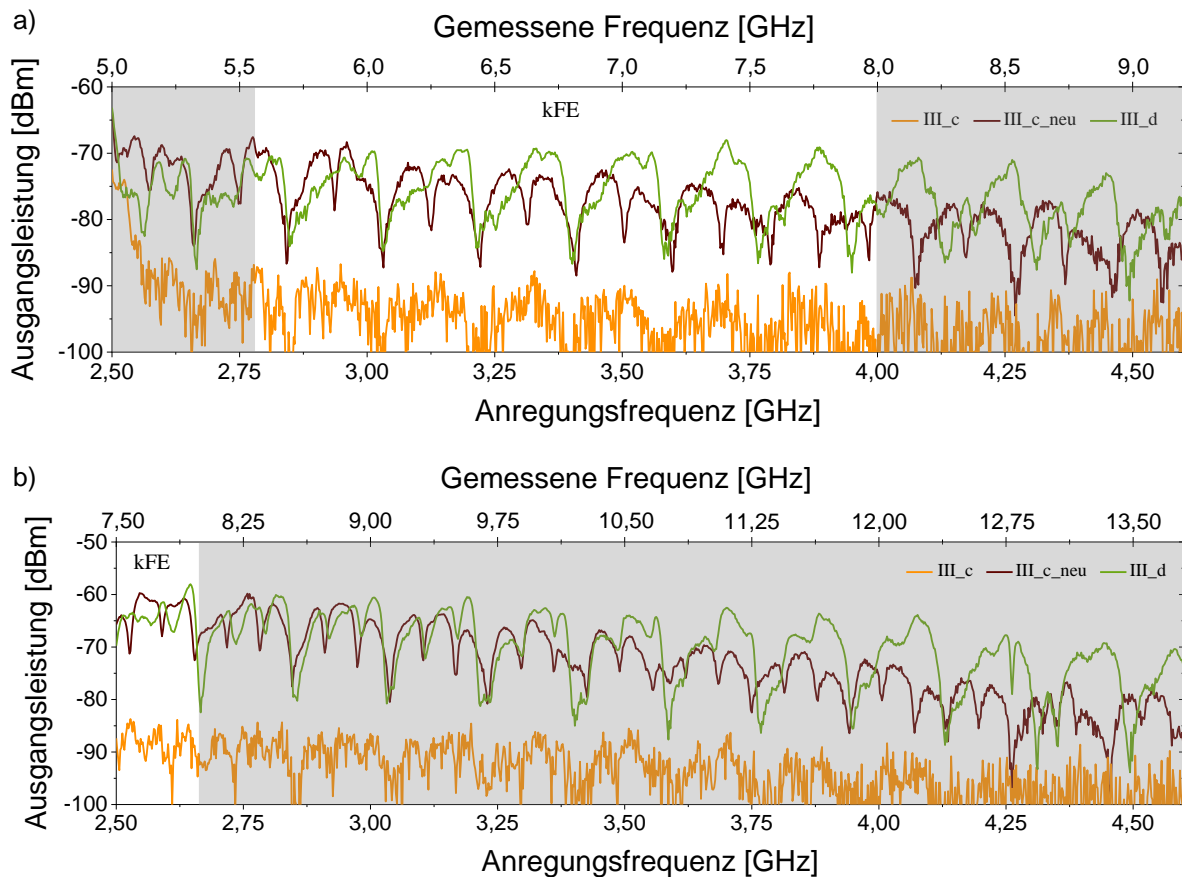


Abbildung 8.12: Gemessene Ausgangsleistungen der durch die Probe III_c_neu und III_d generierten a) 2. Harmonischen und b) 3. Harmonischen im Vergleich zur gemessenen Ausgangsleistung von Probe III_c. Der Bereich ohne Filtereinflüsse ist jeweils mit kFE gekennzeichnet und die Bereiche mit Filtereinflüssen sind grau hinterlegt.

Die betrachteten Dioden weisen im gesamten vermessenen Anregungsbereich (2,50 - 4,60 GHz) die erwartete Funktionalität auf. Wird wie zuvor (Kapitel 8.1) diskutiert der Verlauf der Maxima im kFE-Bereich betrachtet, so liegen diese für Probe III_d im Mittel bei -69 dBm (2. Harmonische) und bei -60 dBm (3. Harmonische). Die Ausgangsleistung der 2. Harmonischen ist somit um ~ 18 dB und die der 3. Harmonischen sogar um ~ 25 dB größer als die Messwerte von Diode III_c. Diode III_c_neu weist zu Beginn des kFE-Bereichs der 2. Harmonischen ähnliche Werte auf wie Diode III_d. Mit steigender Anregungsfrequenz sinkt die Ausgangsleistung allerdings leicht. Das Signal der 3. Harmonischen unterscheidet sich im kFE-Bereich hingegen kaum von Diode III_d. Auffällig ist allerdings, dass in dem Bereich mit Filtereinflüssen das Signal von Diode III_c_neu ein wenig schneller sinkt als das von Diode III_d. Der konstantere Verlauf der Ausgangsleistungen von Diode III_d könnte durch die Reduzierung parasitärer Strompfade (keine abgeplatzten μ -Konen und

Si-NP unter der Leiterbahn) zustande kommen. Werden nun die Ausgangsleistungen der 2. mit der 3. Harmonischen verglichen, so fällt auf, dass das Signal der 3. Harmonischen um ca. 10 dB größer ist. Dies ist, wie in Kapitel 8.1 bereits beschrieben, auf den eher symmetrischen, S-förmigen Kennlinienverlauf der Dioden um 0 V herum zurückzuführen.

Somit lässt sich sagen, dass durch die Wahl größerer Kontaktflächen, sowie durch die Reduzierung von parasitären Strompfaden sowohl der Stromfluss durch die Dioden als auch die Ausgangsleistung der 2. und 3. Harmonischen über den gesamten Messbereich gesteigert werden kann. Vor allem der Ansatz die Si-NP-Dispersion in Tropfenform auf die Mikrostreifenleitung aufzubringen, ist vielversprechend, da so die Fläche unter der Leiterbahn frei von μ -Konen und abgeplatzten Si-NP gehalten werden kann. Hervorzuheben ist hierbei, dass durch diesen Versuch die Realisierung einer ersten gedruckten Diode gelungen ist, welche genau wie die mittels Rotationsbeschichtung hergestellten Proben eine Funktionalität als Frequenzverdoppler bis mindestens 9,2 GHz (2. Harmonische) sowie als Frequenzverdreifacher bis mindestens 13,8 GHz (3. Harmonische) aufweist. Durch eine weitere Optimierung des Druckprozesses sollte sich die gemessene Ausgangsleistung dieser Dioden noch weiter steigern lassen. Zudem sollte es möglich sein sowohl die Schichthomogenität als auch die Höhe des Si-NP-Dünnsfilms besser einzustellen als mit der bisher verwendeten Rotationsbeschichtung, sodass sich mehr Freiheiten für das Diodendesign ergeben.

9. Druckbarkeit des Topkontakts

Nachfolgend werden erste Versuche zur Druckbarkeit eines Ag-Topkontakts für die Diodenstruktur vorgestellt. Wie bereits erwähnt, setzt der Einsatz von gedruckten Ag-Strukturen als Topkontakt die Realisierbarkeit von kleinen Kontaktflächen bei einer gleichzeitig hohen elektrischen Leitfähigkeit der gedruckten Struktur voraus. Um diese Anforderungen zu erfüllen, wird der in Kapitel 4.4.1 beschriebene Ansatz von Chu *et al.*^[85] und Ton *et al.*^[86] zum Drucken von Ag-Tinten genutzt, bei welchem mithilfe eines Heizschritts nach dem Druckprozess die Linienbreite der gedruckten Struktur minimiert und das Linienprofil stabilisiert wird. Angewendet auf die in dieser Arbeit betrachteten Diodenstrukturen erlaubt dies die Kontaktierung von in SU-8 eingebetteten μ -Konen (Abbildung 9.1).

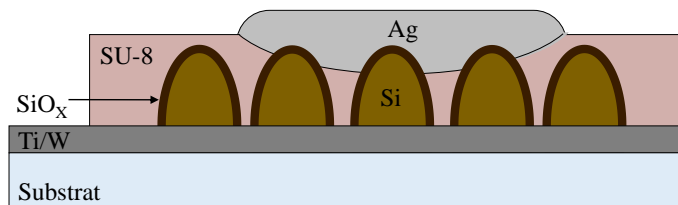


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung der μ -Konen-Diode mit gedruckter Ag-Linie als Topkontakt.

Um einen Kontakt zwischen Ag und den Si- μ -Konen zu erzielen, kann sowohl die SU-8-Schichtdicke angepasst, als auch die Eindringtiefe der Ag-Tinte variiert werden. Beide Methoden werden in den nachfolgenden Unterkapiteln genauer betrachtet. So wird zum einen der Eindringprozess der Ag-Tinte auf eine Abhängigkeit von der SU-8-Schichtdicke geprüft. Zum anderen wird der Einfluss der Temperatur des Heizschrittes, welcher auf den Druckprozess folgt, auf die Eindringtiefe der Ag-Tinte untersucht.

Für alle Versuche wird das SU-8 mittels Rotationsbeschichtung auf Glassubstrate aufgebracht. Nach einem ersten Heizschritt (Soft Bake), welcher dazu dient das Lösemittel aus der SU-8-Schicht zu verdampfen, wird die Ag-Tinte unter Verwendung des in Kapitel 4.4 beschriebenen Druckers mit einer Druckgeschwindigkeit von 100 mm s^{-1} in linienförmig auf das unvernetzte SU-8 gedruckt. Die Linie wird in nur einer Bewegung des Druckkopfs aus einer einzelnen Düse gedruckt und ist demnach nur einen einzelnen Tropfen breit. Es werden sowohl Linien mit einem Tropfenabstand entlang der Linie von $20 \text{ }\mu\text{m}$ (1270 dpi) als auch von $10 \text{ }\mu\text{m}$ (2540 dpi) hergestellt. Direkt nach dem Druckprozess wird die Probe je nach Versuchsreihe für 15 min bei Temperaturen zwischen $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und $80 \text{ }^\circ\text{C}$ auf einer Heizplatte erhitzt, um den Eindringprozess der Ag-Linie in das SU-8 zu steuern. Anschließend wird das SU-8 durch UV-Belichtung vernetzt. Die Belichtungsprozessparameter werden

entsprechend der vom Hersteller bereitgestellten Datenblätter für das SU-8 gewählt.^[129,130] In einem letzten Schritt wird die Probe mithilfe einer Heizplatte für 10 min auf 140 °C erhitzt, um die Ag-NP zu versintern und somit die Leitfähigkeit der Ag-Linie zu verbessern. Eine ausführliche Auflistung der Prozessparameter ist in Form einer Laufkarte im Anhang A.3 zu finden.

9.1 Einfluss der SU-8-Schichtdicke

Durch das Anpassen der SU-8-Schichtdicke an die Eindringtiefe der gedruckten Ag-Linien kann der Kontakt zwischen Ag und μ -Konen gesteuert werden. Die Messergebnisse von Chu *et al.*^[85] weisen allerdings darauf hin, dass für den erfolgreichen Ablauf des Eindringprozesses der Ag-Linie in das SU-8 eine gewisse SU-8-Schichtdicke benötigt wird. Während Chu *et al.*^[85] durch die Verwendung einer 2 μ m dicken SU-8-Schicht lediglich eine Linienbreite von 10 μ m erreichen konnten, führte die Verwendung einer 5 μ m dicken SU-8-Schicht zu einer Reduktion der Linienbreite auf 4,6 μ m, was auf eine gesteigerte Eindringtiefe der Ag-Tinte schließen lässt.

Aus diesem Grund soll im Folgenden der Einfluss der SU-8-Schichtdicke auf den Eindringprozess der Ag-Linie getestet werden. Dazu werden sechs unterschiedliche SU-8-Schichtdicken auf Glassubstrate (Kantenlänge: 25,4 mm) aufgebracht (Tabelle 9.1). Um einen möglichst großen Schichtdickenbereich testen zu können, werden dazu drei verschiedene SU-8-Varianten genutzt, welche sich nur durch deren Feststoffanteil voneinander unterscheiden.^[129,130] Variante I ist SU-8 2000.5. Die Dicke der aufgeschleuderten Schicht beträgt ~650 nm. Variante II ist SU-8 2002, welche in den vier Dicken 2,3 μ m, 2,6 μ m, 3,0 μ m und 3,5 μ m aufgeschleudert wird. Variante III ist SU-8 2150, welche in Form einer 54 μ m dicken Schicht aufgebracht wird.

Tabelle 9.1: Auflistung der verwendeten SU-8-Varianten und der mit diesen Varianten realisierten Schichtdicken.

	Variante I		Variante II			Variante III
SU-8	2000.5		2002			2150
Schichtdicke [μm]	0,65	2,3	2,6	3,0	3,5	54

Auf jede Probe werden mehrere 5 mm lange Ag-Linien mit jeweils einem Tropfenabstand von 20 μ m und 10 μ m gedruckt, welche direkt nach dem Druckprozess für 15 min bei 60 °C ausgeheizt werden. Diese Temperatur stellt nach Ton *et al.*^[86] die optimale Temperatur für diesen Schritt dar.

Während die Ag-Linien auf Variante I für beide Tropfenabstände nicht über die gesamte Länge stabil sind und entnetzen (Abbildung 9.2a)), können durch die

Verwendung von dickeren SU-8-Schichten (Variante II und III) stabile Ag-Linien gedruckt werden. Eine solche stabile Linie ist beispielhaft in Abbildung 9.2b) gezeigt.

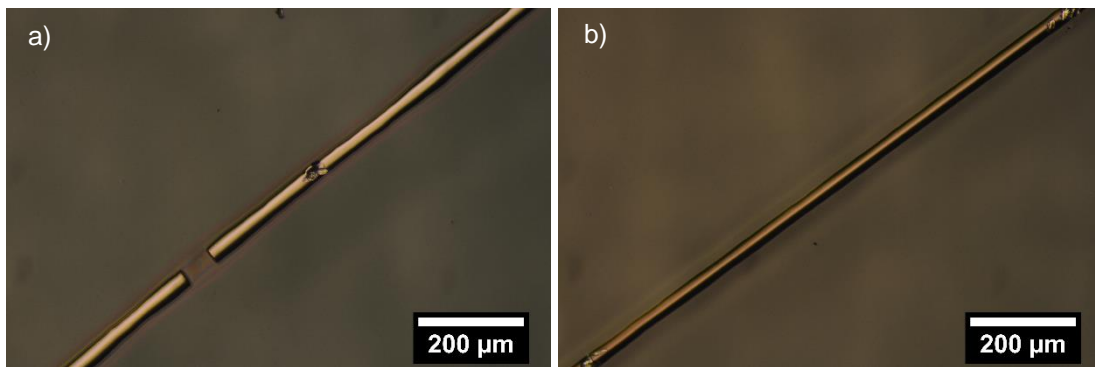


Abbildung 9.2: Beispielhafte Ausschnitte der auf unterschiedlich dicke SU-8-Schichten gedruckten Ag-Linien. a) Mit einem Tropfenabstand von 20 µm gedruckte, entnetzte Ag-Linien auf SU-8 2000.5 ($d = 650 \text{ nm}$). b) Mit einem Tropfenabstand von 20 µm gedruckte, stabile Ag-Linien auf SU-8 2002 ($d = 2,3 \text{ µm}$).

Die Zunahme der Stabilität bei der Verwendung dickerer SU-8-Schichten kann über die Betrachtung der Querschnitte der gedruckten Ag-Linien erklärt werden (Abbildung 9.3). Es ist zu erkennen, dass sich das die Ag-Linie umgebende Profil für die unterschiedlichen SU-8-Varianten unterscheidet. Während für Variante I das SU-8-Profil nur leicht ausgeprägt ist (Abbildung 9.3a)), umschließt das SU-8 für Variante II und III die Ag-Linienkante, indem es diese überlappt, wodurch die Stabilität der Ag-Linien verbessert wird (Abbildung 9.3b) und c)).

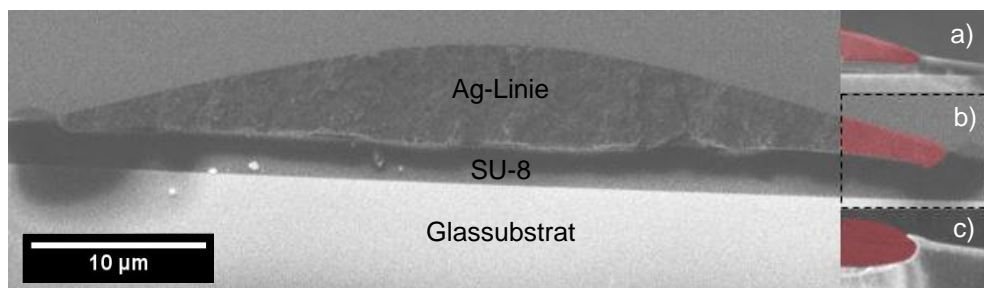


Abbildung 9.3: a) REM-Aufnahme des Linienquerschnitts einer gedruckten Ag-Linie auf SU-8 a) Variante I, b) Variante II und c) Variante III. Der Maßstab ist für alle Bilder gültig. Der Randbereich der eingesunkenen Ag-Linien ist rot hinterlegt.

Anders als erwartet sinken die Ag-Linien allerdings kaum bis gar nicht in das SU-8 ein, sodass die SU-8-Schichtdicke unterhalb der Ag-Linien kaum von der ursprünglichen SU-8-Schichtdicke abweicht. Dies ist für alle drei SU-8-Varianten zu beobachten. Somit lässt sich schlussfolgern, dass zwar SU-8 in der Ag-Tinte gelöst wird, der Transport von SU-8-Molekülen unterhalb der gedruckten Ag-Linie von der Mitte hin zu deren Rand, welcher für das Einsinken der Ag-Linie verantwortlich wäre (Kapitel 4.4.1), allerdings kaum bis gar nicht auftritt. Wird die Kante der Ag-Linie genauer betrachtet, so fällt auf, dass die Schichtdicke neben und nicht unter der gedruckten Linie dünner ist (Abbildung 9.4). Der Bereich mit einer dünneren SU-8-

Schichtdicke (im Folgenden „SU-8-Graben“ genannt) ist in Abbildung 9.4 mit einem Pfeil markiert.

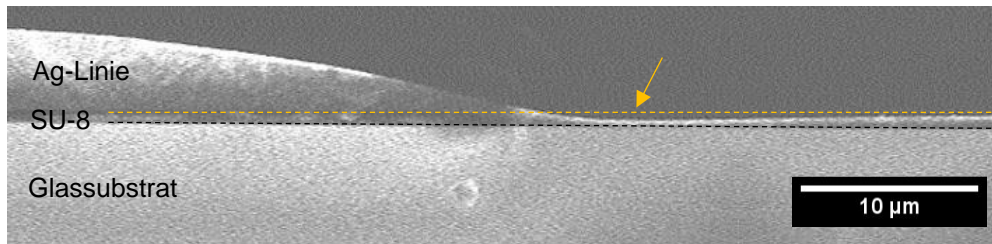


Abbildung 9.4: Beispielhafte REM-Aufnahme des Linienquerschnitts einer gedruckten Ag-Linie auf SU-8 Variante I mit einem Tropfenabstand von 10 µm. Der sich neben der gedruckten Ag-Linie befindliche SU-8-Graben ist mit einem Pfeil markiert.

Dies lässt sich durch die Betrachtung einer Ag-Linie bestätigen, welche auf in SU-8 eingebetteten Konen gedruckt wurde (Abbildung 9.5a) und b)). Es ist zu erkennen, dass um die Ag-Linie herum und in den Bereichen zwischen den einzelnen Teilen der entnetzten Ag-Linie ein Graben im SU-8 entsteht, sodass dort die Konen aus dem SU-8 herausragen (helle Punkte in Abbildung 9.5b)).

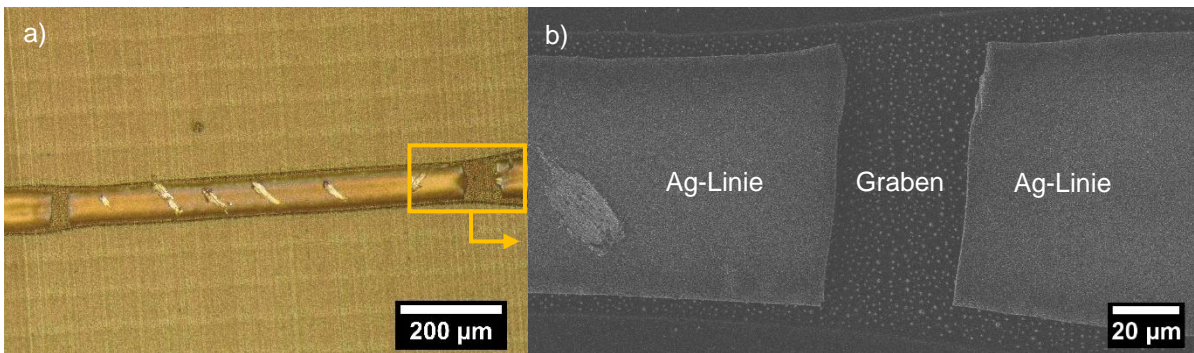


Abbildung 9.5: a) Lichtmikroskopaufnahme einer gedruckten Ag-Linie auf in SU-8 eingebetteten µ-Konen. b) REM-Aufnahme des entnetzten Bereichs.

Einen Erklärungsansatz für die Ausbildung dieses Grabens liefert das Zusammenziehen der Ag-Linie nach dem Druckprozess, welches in dem hier betrachteten Fall allerdings nicht wie erwartet mit einem Einsinken der Ag-Linie einher geht. Die Stelle, an welcher sich der SU-8-Graben ausbildet, ist zunächst mit Ag-Tinte bedeckt. Wie bereits beschrieben, ist SU-8 in dem Lösemittel der Ag-Tinte löslich. Zieht sich die Ag-Tinte nun zusammen, so wird auch das in der Tinte gelöste SU-8 transportiert, sodass die Ag-Tinte einen Graben im SU-8 hinterlässt. Das Ausfallen des in der Ag-Tinte gelösten SU-8 führt anschließend zur Ausbildung des den Rand der Ag-Linie umschließenden Profils.

Wird die Linienbreite der gedruckten Ag-Linien als Maß für das Zusammenziehen dieser für alle verwendeten SU-8-Varianten verglichen (Abbildung 9.6), so fällt auf, dass kein wirklicher Zusammenhang zwischen der Linienbreite und der SU-8-Schichtdicke zu beobachten ist. Nur durch die Verwendung der dicksten SU-8-Schicht

kommt es zu einer nennenswerten Verringerung der Linienbreite auf $12\ \mu\text{m}$ (Tropfenabstand von $20\ \mu\text{m}$) bzw. $15\ \mu\text{m}$ (Tropfenabstand von $10\ \mu\text{m}$). Ein geringerer Tropfenabstand von $10\ \mu\text{m}$ führt dabei zur Ausbildung dickerer Ag-Linien. Dies ist mit der im Vergleich zum Tropfenabstand von $20\ \mu\text{m}$ vergrößerten Tintenmenge je Längeneinheit der Linie zu erklären.

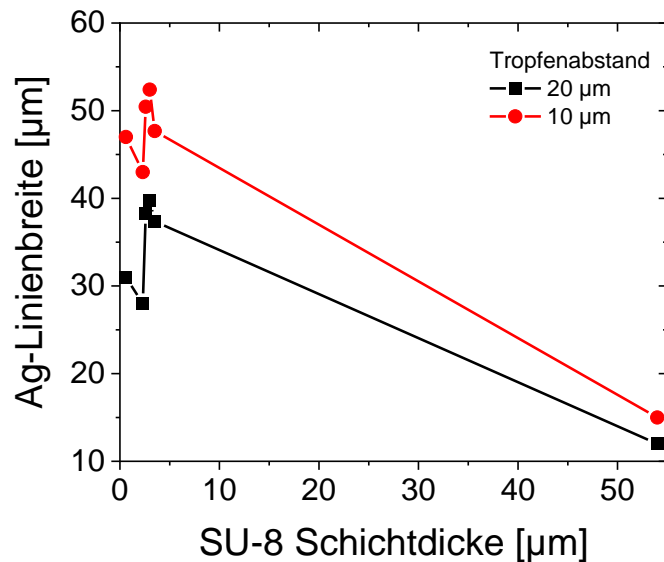


Abbildung 9.6: Abhängigkeit der Ag-Linienbreite von der SU-8-Schichtdicke für unterschiedliche Tropfenabstände von $20\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$.

Aus dem fehlenden Zusammenhang zwischen Linienbreite und SU-8-Schichtdicke, sowie der Beobachtung, dass die gedruckten Ag-Linien kaum bis gar nicht in das SU-8 einsinken, kann geschlussfolgert werden, dass der Unterschied zwischen den SU-8-Varianten vermutlich nicht primär auf die SU-8-Schichtdicke und die Menge an SU-8 unter der Ag-Linie zurückzuführen ist. Einen alternativen Erklärungsansatz liefert der Trocknungsgrad der SU-8-Schichten, sprich die in den Schichten enthaltene Restlösemittelkonzentration an Cyclopentanon. Da die SU-8 Variante III mit $54\ \mu\text{m}$ die mit Abstand größte Schichtdicke aufweist, enthält diese Schicht vermutlich auch die höchste Restlösemittelkonzentration an Cyclopentanon. Da Cyclopentanon mit $33,8\ \text{mNm}^{-1}$ [131] eine kleinere Oberflächenspannung aufweist als unvernetztes SU-8 ($42,7\ \text{mNm}^{-1}$) [85], führt eine erhöhte Cyclopentanon Konzentration in der SU-8-Schicht zu einer Reduzierung der Oberflächenspannung. Dies wiederum beeinflusst das Benetzungsverhalten der gedruckten Ag-Linie. Die Reduzierung der Substrat-Oberflächenspannung bewirkt eine Vergrößerung des Kontaktwinkels der Ag-Linie, sprich diese zieht sich weiter zusammen (Formel (21), Kapitel 4.3.3). Dies kann die geringere Linienbreite der Ag-Linie auf der SU-8 Variante III erklären. Auch kann dieser Zusammenhang für das veränderte SU-8-Profil am Rand der Ag-Linie verantwortlich sein. Durch das stärkere Zusammenziehen der Ag-Linie wird mehr SU-8

transportiert, welches bei Verfestigung der Ag-Linie diese am Rand umschließt. Der Trocknungsgrad wird durch den „Softbake“-Schritt der SU-8-Schicht, welcher dazu dient das Lösemittel aus der Schicht zu verdampfen und diese zu verfestigen, und die Lagerdauer im Labor vor dem Drucken beeinflusst. Vor allem der Einfluss der „Softbake“-Dauer und -Temperatur, sollte daher in folgenden Arbeiten näher untersucht werden.

9.2 Einfluss der Temperatur

Da die Ag-Linien bei einer Ausheiztemperatur des direkt nach dem Druckprozess folgenden Heizschritts von 60 °C kaum in das SU-8 einsinken (Kapitel 9.1), wird im Folgenden versucht durch Erhöhen dieser Ausheiztemperatur ein Einsinken der Ag-Linie zu erzielen. Durch ein Erhöhen der Ausheiztemperatur wird die Löslichkeit von SU-8 in der Tinte gesteigert und die Viskosität der sich ausbildenden Phase gesenkt, damit mehr SU-8 von der Mitte der Linie zu deren Rand transportiert werden kann und die Ag-Linie somit in das SU-8 einsinkt (Kapitel 4.4.1). Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel der Einfluss der Ausheiztemperatur auf die Stabilität, Form und Eindringtiefe der Ag-Linien getestet. Dazu wird auf drei Glassubstrate (Kantenlänge: 25,4 mm) jeweils eine ~2,6 µm dicke Schicht SU-8 2002 aufgeschleudert. Auf jede Probe werden anschließend 5 mm lange Ag-Linien mit einem Tropfenabstand von 20 µm und 10 µm gedruckt. Die Ausheiztemperatur wird von Probe zu Probe variiert. Getestet werden 60 °C, 70 °C und 80 °C.

Es ist zu beobachten, dass die Linienbreite der gedruckten Ag-Linien, mit steigender Temperatur abnimmt (Abbildung 9.7). Unterschiede zu den in Kapitel 9.1 diskutierten Ag-Linienbreiten kommen dadurch zu Stande, dass die Ag-Tinte für jede Versuchsreihe neu angesetzt wurde, sodass der Anteil an Ag-NP in der Tinte vermutlich leicht variiert. Die Ag-Linien, welche mit einem Tropfenabstand von 20 µm gedruckt wurden, sind weitestgehend stabil (Abbildung 9.7a), c) und e)). Nur die bei 80 °C ausgeheizte Probe weist leichte periodisch wiederkehrende Diskontinuitäten in Form von Ausbeulungen auf (Einschub Abbildung 9.7e)), welche eine Form der instabilen Linienformation darstellen.^[132,133] Solch ein Verhalten kann damit erklärt werden, dass die Linien zu schnell und rapide entnetzen. Die durch die höhere Temperatur gesenkte Viskosität der Tinte und das schnellere Verdampfen des Lösemittels führen dazu, dass sich die Ag-Linie schneller zusammenzieht, als dass eine die Ag-Linie begrenzende SU-8-Struktur entstehen kann. Somit kann die Ausbildung einer instabilen Linienformation durch das SU-8 nicht unterdrückt werden.

Das periodische Auftreten von Diskontinuitäten ist für die Ag-Linien, welche mit einem Tropfenabstand von 10 µm gedruckt wurden (Abbildung 9.7b), d) und f)),

bereits ab 60 °C zu beobachten, was auf die größere Tintenmenge pro Längeneinheit zurückzuführen sein kann. Aus diesem Grund werden diese gedruckten Ag-Linien nachfolgend nicht weiter analysiert und es wird sich auf die gedruckten Linien mit einem Tropfenabstand von 20 µm konzentriert.

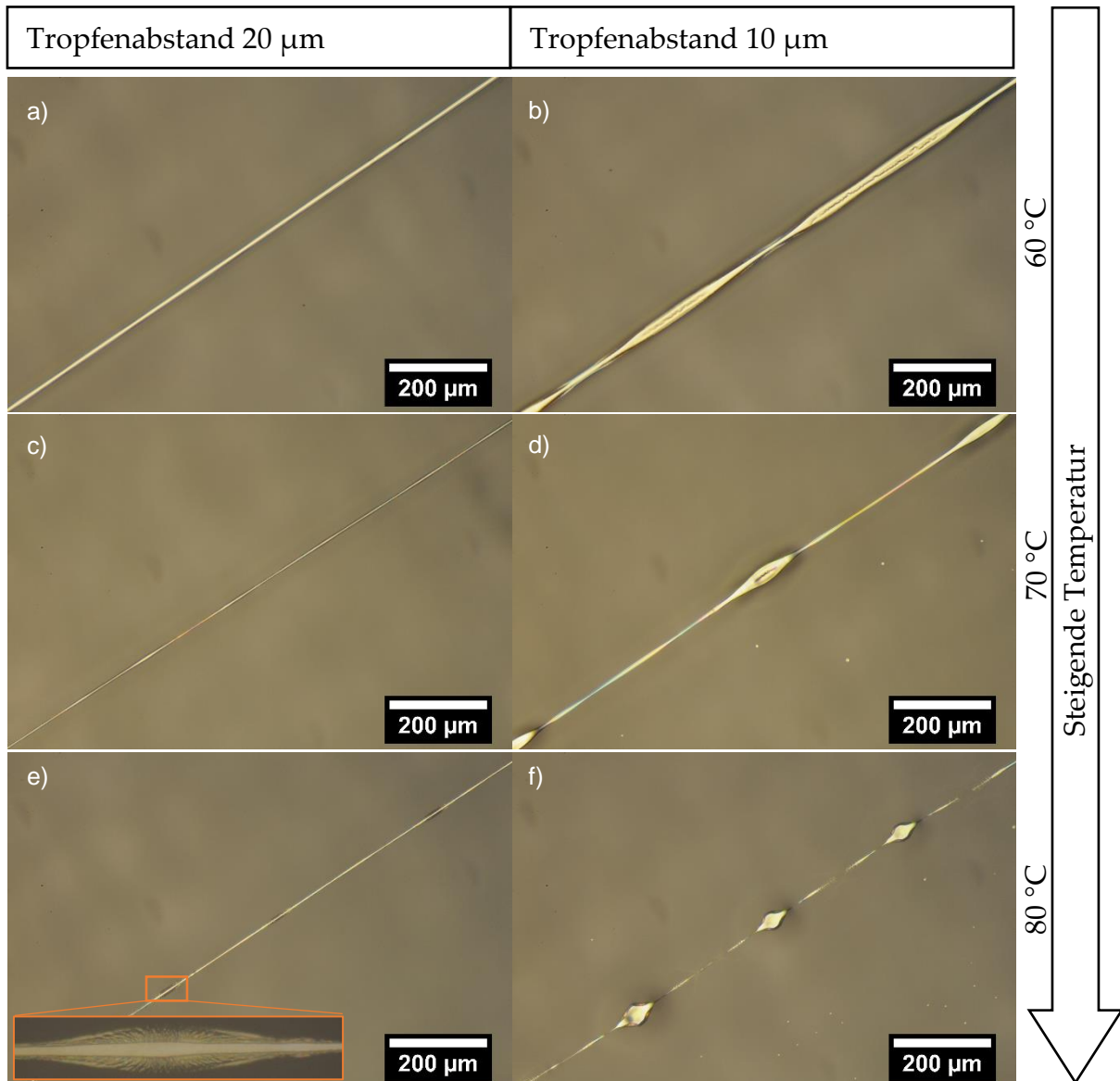


Abbildung 9.7: Ausschnitte der bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizten gedruckten Ag-Linien auf SU-8 2002 (Schichtdicke $d = 2,6 \mu\text{m}$). a) Mit einem Tropfenabstand von 20 µm und b) 10 µm gedruckte Ag-Linien bei 60 °C ausgeheizt. c) Mit einem Tropfenabstand von 20 µm und d) 10 µm gedruckte Ag-Linien bei 70 °C ausgeheizt. e) Mit einem Tropfenabstand von 20 µm und f) 10 µm gedruckte Ag-Linien bei 80 °C ausgeheizt.

Die Linienbreite der mit einem Tropfenabstand von 20 µm gedruckten Ag-Linien, welche über den in der Aufsicht zu erkennenden Teil der Ag-Linie bestimmt wurde, ist in Abbildung 9.8 gezeigt. Während sich für 60 °C eine Linienbreite von 12 µm ergibt, kann diese durch die Erhöhung der Temperatur auf 80 °C auf 5 µm gesenkt werden. Die Reduzierung der Linienbreite geht nun zudem mit einem tieferen Einsinken der Linien in das SU-8 einher (Abbildung 9.8 und Abbildung 9.9).

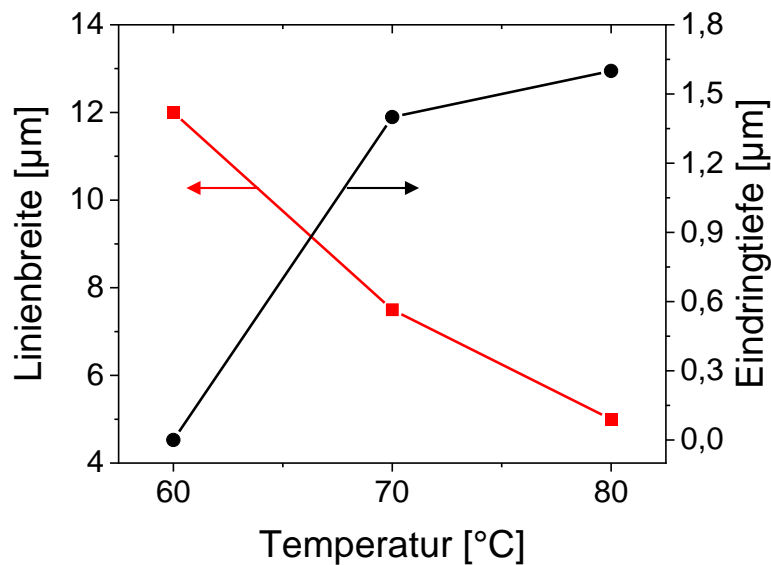


Abbildung 9.8: Abhängigkeit der Eindringtiefe und Linienbreite von der Temperatur des Heizschritts direkt nach dem Druckprozess für einen Tropfenabstand von 20 μm.

Während die Linie bei 60 °C kaum einsinkt (vergleiche Abbildung 9.3 Kapitel 9.1), sinkt die Ag-Linie für 70 °C um ~1,4 μm (Abbildung 9.9a) und für 80 °C um ~1,6 μm (Abbildung 9.9b)) in das SU-8 ein, wobei die Querschnittsfläche der Ag-Linien annähernd konstant bleibt ($A_{Ag} = 6 \mu\text{m}^2$). Folglich sollte es durch eine Erhöhung der Ausheiztemperatur nun möglich sein in das SU-8 eingebettet Konen in einer Tiefe von ~1,4 μm bei 70 °C und ~1,6 μm bei 80 °C mithilfe der gedruckten Ag-Linie zu kontaktieren. Bei einer ursprünglichen Höhe der SU-8-Schicht von ~2,6 μm müssen die μ-Konen folglich mindestens 1,2 μm (70 °C) bzw. 1 μm (80 °C) hoch sein. Alternativ kann die SU-8-Schichtdicke weiter reduziert werden, um auch kleinere μ-Konen kontaktieren zu können. Dies gilt es in nachfolgenden Arbeiten zu testen.

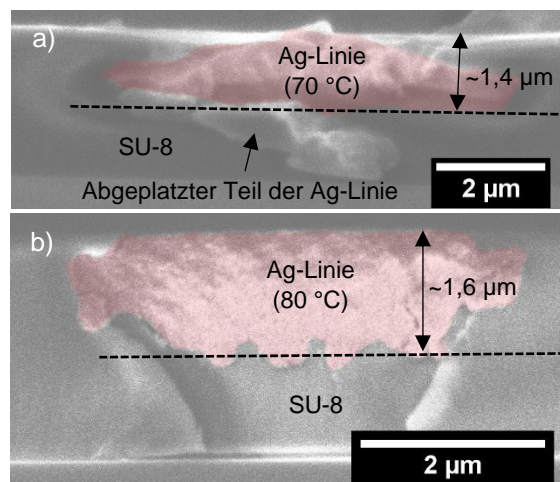


Abbildung 9.9: REM-Aufnahme des Querschnitts der gedruckten Ag-Linien auf SU-8 2002 a) bei 70 °C und b) bei 80 °C. Der Bereich der eingesunkenen Ag-Linie ist rot hinterlegt.

9.3 Leitfähigkeit der gedruckten Silber-Linien

Damit sich der gedruckte Ag-Topkontakt für den Einsatz in Hochfrequenzdioden eignet, sollte dieser eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Aus diesem Grund wird in dem folgenden Unterkapitel die elektrische Leitfähigkeit der gedruckten Ag-Linien näher betrachtet. Durch den Vergleich mit den bisher genutzten Al-Leiterbahnen soll abgeschätzt werden, ob sich gedrucktes Ag als Material zur Kontaktierung der μ -Konen-Dioden eignet und wie die Leitfähigkeit der Ag-Linie die Messung der Hochfrequenzeigenschaften der μ -Konen-Schottky-Diode beeinflussen könnte.

Dazu wird zunächst der Einfluss des thermischen Sinterschritts für 10 min bei 140 °C, welcher dazu dient die Ag-NP zu versintern und somit die Leitfähigkeit der Ag-Linie zu verbessern, näher untersucht. Es werden jeweils zwei Linien mit unterschiedlichem Tropfenabstand auf unvernetztes SU-8 2000.5 ($d_{\text{SU-8 2000.5}} \sim 650 \text{ nm}$) und SU-8 2002 ($d_{\text{SU-8 2002}} \sim 2,3 \mu\text{m}$) gedruckt. Direkt nach dem Druckprozess werden die Proben für 15 min auf 60 °C erhitzt und das SU-8 anschließend vernetzt. Der spezifische Widerstand wird dann sowohl vor (T_0) als auch nach dem anschließenden thermischen Sinterschritt (T_1 , 10 min bei 140 °C) gemessen. Die Messergebnisse sind in Abbildung 9.10 gezeigt. Vor dem Sinterschritt beträgt der spezifische Widerstand für die mit einem Tropfenabstand von 10 μm gedruckten Ag-Linien im Mittel $\rho_{\text{Ag-T0,10}} = 55 \Omega\text{cm}$ und für die mit einem Tropfenabstand von 20 μm gedruckten Linien $\rho_{\text{Ag-T0,20}} = 286 \Omega\text{cm}$. Durch den thermischen Sinterschritt kann der spezifische Widerstand für beide Tropfenabstände auf im Mittel $\rho_{\text{Ag-T1}} = 113 \pm 24 \mu\Omega\text{cm}$ gesenkt werden.

Die Reduktion des spezifischen Widerstandes kommt dadurch zu Stande, dass durch den Sinterschritt zunächst organische Anteile der Tinte entfernt werden, welche oftmals zur Stabilisierung der Ag-NP und somit zur Verbesserung ihrer Dispergierbarkeit verwendet werden. Aus dem Entfernen der organischen Anteile resultiert ein direkter Kontakt zwischen den Ag-NP. Es bilden sich Sinterhalse zwischen den Ag-NP aus und die Partikel wachsen bedingt durch Oswald Reifung und dem Bestreben nach der Reduktion des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses weiter an.^[134,135] Es entsteht ein poröses, leitfähiges Partikelnetzwerk. Auffällig ist, dass der gemessene Wert des spezifischen Widerstands um den Faktor 3,6 größer ist als der vom Tinten-Hersteller angegebene Wert von $\rho_{\text{Ag-Tinte, therm.}} < 31 \mu\Omega\text{cm}$.^[89] Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Herstellerangabe des spezifischen Widerstands der gedruckten und thermisch versinterten Ag-Tinte auf der Annahme einer gedruckten Ag-Schicht mit einer Porosität von 50 % beruht. Wird diese Annahme auf die hier betrachteten Linien übertragen, so beträgt der spezifische Widerstand nach dem Sinterschritt im Mittel nur noch $\rho_{\text{Ag-T1}} = 56,5 \mu\Omega\text{cm}$. Somit wird der vom Hersteller

angegebene Wert nur leicht überschritten, was darauf zurückzuführen sein könnte, dass für die hier betrachteten Versuche die Ag-Tinte zu 50 % mit Ethanol verdünnt wird, was wiederum die Porosität der Ag-Linie erhöhen könnte. Auch Ton *et al.*^[86] haben eine Abhängigkeit des spezifischen Widerstands der Ag-Tinte von der Ethanolkonzentration beobachtet. Sie führen an, dass das Beimischen von Ethanol eine Wirkung auf unbekannte Zusatzstoffe in der Tinte haben könnte, was wiederum die thermische Sinterung beeinträchtigt, indem die Bildung einer dicht gepackten und leitfähigen Ag-Linie verhindert wird.

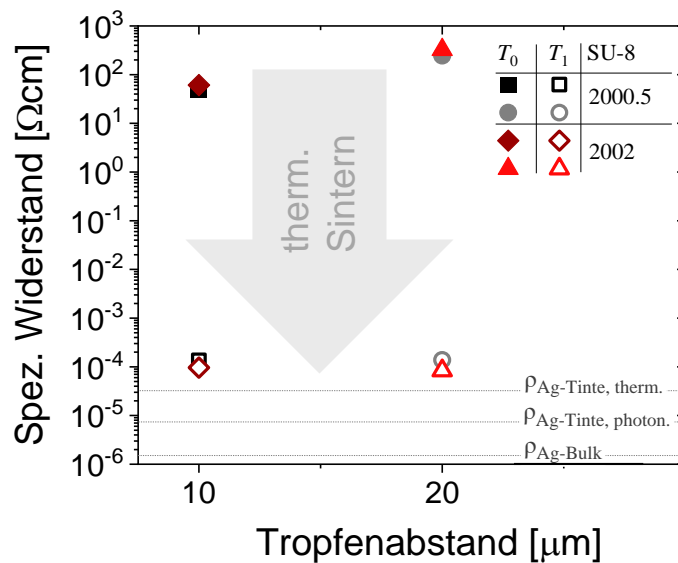


Abbildung 9.10: Einfluss eines thermischen Sinterschritts (10 min bei 140 °C) auf den spezifischen Widerstand der gedruckten Ag-Linien. Gezeigt ist der spezifische Widerstand vor (T_0) und nach dem thermischen Sinterschritt (T_1) für unterschiedliche Tropfenabstände der gedruckten Ag-Linien. Eingezeichnet sind zudem die vom Hersteller der Ag-Tinte angegebenen durch thermische und photonische Sinterung erreichbaren spezifischen Widerstände ($\rho_{\text{Ag-Tinte, therm.}}$, $\rho_{\text{Ag-Tinte, photon.}}$), sowie der spezifische Widerstand von Bulk-Ag ($\rho_{\text{Ag-Bulk}}$).

Für eine erste Abschätzung, ob sich gedruckte, thermisch versinterte Ag-NP als Material zur Kontaktierung der μ -Konen-Dioden eignen, wird mithilfe des gemessenen spezifischen Widerstands, der Querschnittsfläche einer um 1,6 μm in das SU-8 eingesunkenen Ag-Linie (Kapitel 9.2, 80 °C – $A_{\text{Ag}} = 6 \mu\text{m}^2$) und der zur Messung der Hochfrequenzeigenschaften verwendeten Leiterbahnlänge von $\sim 1 \text{ mm}$ (Kapitel 8.1) der resultierende Widerstand berechnet. Die Rechnung ergibt einen theoretischen Widerstand der Ag-Linie von $R_{\text{Ag-T1}} = 222 \Omega$. Im Gegensatz dazu weist die bisher verwendete 500 nm dicke Al Leiterbahn (Breite: 14 μm ; Länge: 1 mm) einen niedrigeren theoretischen Widerstandswert von $R_{\text{Al}} = 3,9 \Omega$ (mit $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \mu\Omega\text{cm}$ ^[103]) auf.

Um diesen Widerstand zu reduzieren kann zum einen versucht werden die Querschnittsfläche der Ag-Linie zu vergrößern, indem beim Drucken ein geringerer Tropfenabstand genutzt wird, um mehr Material pro Längeneinheit abzuscheiden.

Zum anderen können alternative Sintermethoden wie z.B. die photonische Sinterung angewendet werden, um den spezifischen Widerstand der gedruckten Ag-Linie und somit auch den Widerstand der Leiterbahn weiter zu senken.^[85,134] Bei dieser Sintermethode werden kurze, hochenergetische Pulse einer Blitzlampe mit einem breiten Spektrum (UV - IR) genutzt, um die gedruckten Ag-NP umgehend aufzuschmelzen und zu einer dichten, leitfähigen Schicht zu versintern. Laut Herstellerangaben kann der spezifische Widerstand auf diese Weise auf $\rho_{\text{Ag-Tinte, photon.}} = 7,8 \mu\Omega\text{cm}$ reduziert werden, was nur noch dem 5-fachen des Bulk-Widerstands von Ag entspricht ($\rho_{\text{Bulk-Ag}} = 1,55 \mu\Omega\text{cm}^{[103]}$). Ton *et al.*^[86] konnten diesen Wert durch das Anpassen der Sinterparameter (Pulsdauer, Pulsanzahl, etc.) sogar noch auf $\rho_{\text{Ag-Tinte}} = 6 \mu\Omega\text{cm}$ reduzieren ($3,9 \times \rho_{\text{Bulk-Ag}}$). Dies würde zu einer Reduktion des Widerstands der Leiterbahn auf $R_{\text{Ag-NP, photon.}} = 10 \Omega$ führen.

Wenn durch Anpassen der Parameter bei der Prozessierung der Ag-Linien die Linienbreite bei gleichbleibender Eindringtiefe auf $14 \mu\text{m}$ (gleiche Breite wie Al-Leiterbahn) erhöht werden könnte, wäre der Widerstand rein theoretisch betrachtet durch das bessere Aspektverhältnis von Höhe zu Breite der Ag-Linie im Vergleich zur Al-Leiterbahn mit $R_{\text{Ag-NP, photon.}} = 2,7 \Omega$ sogar geringer.

Folglich stellt gedrucktes Ag bezogen auf den elektrischen Widerstand eine gute Alternative zu den bisher verwendeten Al-Leiterbahnen dar.

10. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neuartige Methode aufgezeigt um druckbare, potentiell flexible und dennoch im GHz-Bereich schaltende Silizium(Si)-Schottky-Dioden zu realisieren. Die gezeigte Methode basiert auf der Verwendung von Si-Nanopartikel(Si-NP)-Tinten, wobei die Dotierung der Si-NP dabei frei zwischen n- und p-typ gewählt und die Dotierstoffkonzentration von intrinsisch bis über 1 % eingestellt werden kann.

Um diesen Diodentyp herzustellen, wird auf ein metallbeschichtetes Substrat (unterer Kontakt der Diode) ein Si-NP-Dünnsfilm aufgebracht und anschließend mithilfe eines Lasers modifiziert, sodass sich selbstorganisiert kegelförmige μ -Strukturen ausbilden, die in dieser Arbeit als μ -Konen bezeichnet werden. Diese μ -Konen sind kristallin, was mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Die Lasermaterialbearbeitung der Si-NP-Schicht wurde hinsichtlich der verwendeten Substratmetallisierung, der NP-Schichtthomogenität und -Schichtdicke, sowie der verwendeten Laserenergiedichte untersucht. Als Substratmetallisierung wurden Wolfram (W) und Aluminium (Al) getestet. Auf beiden Metallen konnten μ -Konen generiert werden. Bei der Verwendung einer W-Metallisierung muss diese allerdings vor der Abscheidung der NP zunächst durch einen Laserprozess vorbehandelt werden. Bei Al hingegen ist dies nicht nötig. Dieses Metall ist allerdings weniger temperaturstabil und stellt zudem einen p-typ Dotierstoff für Si dar, was bei der Diodenherstellung beachtet werden sollte, da es die Dotierung der μ -Konen erhöht. Zudem konnte eine Abhängigkeit der Konenhöhe von der NP-Schichtdicke und eine Abhängigkeit der Konenanzahldichte und -grundfläche von der Laserenergiedichte nachgewiesen werden.

Durch die Untersuchung dieser Parameter konnte anschließend ein Prozessfenster zur Herstellung der μ -Konen-Schottky-Dioden definiert werden. Um ausreichend hohe Konen zu generieren und einen Kurzschluss über eine zu dünne Isolatorschicht zu vermeiden, wurde zur Herstellung der μ -Konen für Schottky-Dioden eine NP-Schichtdicke von 450 - 500 nm gewählt. Für diese Schichtdicke können ab Laserenergiedichten von $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$ freistehende μ -Konen generiert werden. Bei der Verwendung von höheren Laserenergiedichten separieren sich die μ -Konen weiter voneinander, wodurch die Konenanzahldichte sinkt. Da dies in den finalen Schottky-Dioden vermutlich zu einer Reduzierung der Stromdichte und Erhöhung der parasitären Kapazität führt, wurde eine Laserenergiedichte von $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$ für die Herstellung der μ -Konen festgesetzt. Werden die μ -Konen in eine Isolatormatrix eingebettet und mit Al (unter Verwendung einer W-Substratmetallisierung) bzw. W

(unter Verwendung einer Al-Substratmetallisierung) als Schottky-Kontakt versehen, können Schottky-Dioden hergestellt werden.

Die IU-Charakteristik der μ -Konen-Schottky-Dioden kann in guter Übereinstimmung mit der thermionischen Emissions- und thermionischen Feldemissionstheorie beschrieben werden. Im Gegensatz zu der IU-Charakteristik von Standard-Si-Dioden weisen die hier gezeigten μ -Konen-Dioden allerdings eine Abweichung zum erwarteten exponentiellen Anstieg auf, wie er gemäß der Shockley-Gleichung zu erwarten wäre. Zudem sind die gemessenen Sperrströme verglichen mit denen von Standard-Si-Dioden relativ hoch, sodass deren Gleichrichtung erheblich reduziert wird (Gleichrichtung < 20). Dies ist auf die Variation der Schottky-Barrierehöhe der einzelnen parallel verschalteten Einzelkonendioden zurückzuführen, was wiederum durch die unterschiedliche Höhe der einzelnen Konen und der daraus resultierenden unterschiedlichen Einbettungshöhe dieser erklärt werden kann. Es konnte nachgewiesen werden, dass der Stromfluss in Durchlass- und Sperrrichtung der μ -Konen-Diode von der Sauerstoffplasma-Ätzeit des Isolators und folglich der Einbettungshöhe der Konen abhängt, wobei die Schwellspannung der μ -Konen-Diode mit steigender Ätzeit leicht abnimmt. Auch konnten durch die Verwendung von unterschiedlich hoch p-dotierten Si-NP die Dotierstoffkonzentrationen in den μ -Konen beeinflusst werden. So ist es möglich durch die Verwendung von Si-NP mit einer Dotierstoffkonzentration von $p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ im Vergleich zu intrinsischen Si-NP die Einschaltspannung der Dioden von 0,59 V auf 0,47 V zu reduzieren und den Serienwiderstand von 547 Ω auf 6,8 Ω zu senken.

Da die μ -Konen-Dioden als Frequenzvervielfacher in chiplosen Funketiketten eingesetzt werden sollen, wurde in einem nächsten Schritt die Ausgangsleistung der durch die Dioden generierten 2. und 3. Harmonischen gemessen. Die zuvor bei der DC-Charakterisierung der μ -Konen-Dioden festgestellte Abweichung vom exponentiellen Verhalten gemäß der Shockley-Gleichung, führt dazu, dass die Ausgangsleistung der 2. und 3. Harmonischen im selben Größenbereich liegen und die Ausgangsleistung der 3. die der 2. Harmonischen sogar übersteigen kann. Trotz hoher Verluste, welche sich auf einen hohen Serienwiderstand, vornehmlich der Leiterbahn und dessen Kontaktierung, und eine nicht ideale Impedanzanpassung zurückführen lassen, zeigten erste Versuche bereits das große Potential dieser Dioden. Es konnten Bandbreiten bis 9,2 GHz bei deren Nutzung als Frequenzverdoppler und bis zu 13,8 GHz bei Betrachtung der 3. Harmonischen nachgewiesen werden. Somit reicht die Schaltfrequenz der μ -Konen-Dioden in den Mikrowellenbereich (GHz) hinein und zeigt dadurch die potentielle Umsetzbarkeit flexibler, druckbarer und somit kostengünstiger Hochfrequenzelektronik. Durch die Integration der μ -Konen-Diode in eine Antennenstruktur konnte zudem eine erste chiplose Funketikette mit getrennter Anregungs- und Detektionsfrequenz realisiert werden. Trotz der bereits

angesprochenen hohen Diodenverluste und der fehlenden Impedananzpassung, konnte die Funketikette bis zu einem Ausleseabstand von 10,75 cm detektiert werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass sich die Ausgangsleistung der durch die μ -Konen-Dioden generierten 2. und 3. Harmonischen steigern lässt, indem die Kontaktfläche der Dioden vergrößert und somit mehr μ -Konen kontaktiert werden, und die Ausbildung parasitärerer Strompfade (Diodenverluste) reduziert wird. Vielversprechend ist hierbei der Ansatz die Si-NP-Dispersion durch einen Druckprozess in Tropfenform auf die Mikrostreifenleitung aufzubringen, da so die Fläche unter der Leiterbahn frei von μ -Konen und abgeplatzten Si-NP gehalten werden kann.

Des Weiteren wurden, um die vollständige Druckbarkeit der Dioden zu adressieren, gedruckte Silber(Ag)-Linien als Topkontakt für die μ -Konen-Diode untersucht. Dazu wurde auf das Konzept von Chu *et al.*^[85] und Ton *et al.*^[86] zurückgegriffen, bei welchem mithilfe eines Heizschritts direkt nach dem Druckprozess der Eindringprozess der gedruckten Ag-Line in unvernetztes SU-8 und somit deren Linienbreite, Eindringtiefe und Stabilität gesteuert werden kann. Dabei konnten erste Hinweise auf eine Abhängigkeit der Ag-Linienbreite von dem Trocknungsgrad der SU-8-Schicht gefunden und eine Abhängigkeit der Eindringtiefe der Ag-Linie in das SU-8 von der Temperatur des Heizschritts direkt nach dem Druckprozess festgestellt werden. Während Ag-Linien bei 60 °C nicht in das SU-8 einsinken, wurden für 70 °C und 80 °C Eindringtiefen von 1,4 μm und 1,6 μm gemessen. Demnach kann die Eindringtiefe und somit in Zukunft auch die Kontaktierung der μ -Konen-Dioden über die Temperatur eingestellt werden.

10.1 Ausblick

In zukünftigen Arbeiten sollte die Funktionsweise der μ -Konen-Schottky-Dioden weiter optimiert und deren Flexibilität nachgewiesen werden, um deren großes Potential für den Einsatz als Frequenzvervielfacher in chiplosen Funketiketten besser nutzen zu können. Dabei ist es wichtig die Ausgangsleistung der durch die Diode generierten höheren Harmonischen weiter zu steigern und die auftretenden Verluste zu reduzieren.

Ein wichtiger Ansatzpunkt ist hierbei die Verbesserung des Druckprozesses der Si-NP, durch welchen homogene NP-Schichten an definierten Stellen abgeschieden und parasitären Strompfade somit reduziert werden können. Wird eine Möglichkeit gefunden die Schichthomogenität durch den Druckprozess zu steuern, ließe sich die Variation der Konenhöhe und somit auch die Standardabweichung der Schottky-Barrierehöhe einstellen. Des Weiteren ist es wichtig, dass Serien- und Kontaktwiderstand der μ -Konen-Dioden reduziert werden, um die elektrischen

Verluste der Diode zu minimieren. Durch die Verwendung von n-dotierten Si-NP kann beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit der μ -Konen-Schottky-Dioden gesteigert und deren Schwellspannung weiter reduziert werden. Auch wäre es in diesem Zusammenhang denkbar die Grenzfläche zwischen der Substratmetallisierung und den μ -Konen weiter zu optimieren.

In Bezug auf die HF-Charakterisierung der μ -Konen-Schottky-Dioden und der Realisierung weiterer Funketiketten, sollte eine Impedanzanpassung durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang könnte eine S-Parameter-Studie weitere Einblicke in die Diodeneigenschaften gewähren und der Serienwiderstand und die Kapazität der μ -Konen-Schottky-Dioden könnten genauer bestimmt werden.

Auch gilt es in den nachfolgenden Arbeiten die vollständige Druckbarkeit der Dioden zu realisieren. So kann neben den Si-NP auch der Isolator SU-8 mittels Tintenstrahldruck abgeschieden werden. Für die Realisierung gedruckter Topkontakte können dann die in dieser Arbeit diskutierten Ag-Linien genutzt werden.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist im Kontext des INTERREG V Projekts „Druckbare RFID-Tags für Massenmärkte (DruIDe)“ im Rahmen meiner Arbeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl Nanostrukturtechnik der Universität Duisburg-Essen entstanden. Dieses Projekt und somit auch meine Arbeit profitierten dabei sehr von der guten Zusammenarbeit aller beteiligten Projektpartner, wobei auf meine Arbeit bezogen vor allem die Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Allgemeine und Theoretische Elektrotechnik hervorzuheben ist.

Zu allererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Niels Benson für die Ermöglichung dieser Arbeit in seiner Arbeitsgruppe und sein Vertrauen in meine Arbeit bedanken. Sein Motto „Der Tag hat 24 h und die Nacht dazu“ und sein Glaube an den Erfolg dieser Arbeit haben mich stets angespornt und motiviert. Seine Unterstützung und die angeregten Diskussionen über die Umsetzung neuer Ideen, haben schlussendlich zum Projekterfolg und der Ausgründung von AirCode geführt.

Des Weiteren gilt mein Dank Prof. Dr. rer. nat. Roland Schmechel für die Aufnahme an seinem Lehrstuhl. Seine Unterstützung und die vielen angeregten Diskussionen an der Kaffeemaschine oder im Rahmen von Vorträgen, haben meine Forschungsarbeit stets verbessert.

Zudem danke ich Prof. Dr. sc. techn. Daniel Erni für die Bereitschaft das Zweitgutachten für diese Arbeit zu übernehmen. Er und sein Mitarbeiter M.Sc. Kevin Neumann haben durch ihre theoretischen Betrachtungen der μ -Konen-Schottky-Dioden zudem dazu beigetragen, die Funktionsweise dieses Diodentypen besser zu verstehen. Ein großer Dank gilt M.Sc. Kevin Neumann für die Simulationen der IU-Charakteristik der Diodenstruktur und die vielen angeregten und gewinnbringenden Diskussionen.

Ein großer Dank gilt allen Mitarbeitern des Lehrstuhls Nanostrukturtechnik. Hervorzuheben sind hier Martin Dehnen, der mich bei der Herstellung der Nanopartikeldispersionen und chemischen Fragestellungen stets unterstützt hat, Felix Bensel, ohne den die Anlagen im Labor sicher schon lange den Geist aufgegeben hätten, Dipl.-Ing. Klaus Kubernus-Perscheid, der stets zu verhindern wusste, dass mein PC aufgrund von Fehlverhalten aus dem Fenster fliegt, Dipl.-Ing. Andreas Trampe für die Unterstützung bei den Klausuren und der Hilfe bei schaltungstechnischen Fragestellungen und zu guter Letzt Nadine Abbing und Dagmar Kamin-Düster für ihre Unterstützung bezüglich organisatorischer Dinge. Mein Dank gilt ebenfalls M.Sc. Fabian Langer für seine Hilfe beim Umgang mit dem Tintenstrahldrucker beim Drucken der Ag-Linien und die zahlreichen Diskussionen

über die μ -Konen-Schottky-Dioden. Ihm wünsche ich weiterhin viel Erfolg und Gelingen dabei, die einzelnen Bestandteile der Diodenstruktur zu drucken und somit die hier angefangene Arbeit erfolgreich weiter zu führen (no pressure 😊). Ebenfalls Danke ich M.Sc. Julian Neises für seine Hilfe bei den Raman-Messungen der Si- μ -Konen. Auch danke ich Dr. Franziska Maculewicz für die anfängliche Unterstützung im Labor, ihre aufbauenden Worte und stets positive Einstellung.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Studenten M.Sc. Roman Stibora, M.Sc. Michael Bathon, B.Sc. Yuntian Ding, B.Sc. Zheng Sun, B.Sc. Umut Kaya und B.Sc. Lars Leander Schaberg für deren Hilfe bei der Bearbeitung interessanter Fragestellungen bezüglich meines Promotionsthemas bedanken. Besonderer Dank gilt hier M.Sc. Roman Stibora (auch bekannt als Roms), der mich von Anfang bis Ende durch alle Höhen und Tiefen der Promotion begleitet hat. Am Ende sind wir durchgestartet!

Zudem möchte ich mich bei Dr. Adrian Münzer und apl. Prof. Dr. Hartmut Wiggers für die Unterstützung bei der Herstellung der n-dotierten Si-Nanopartikel bedanken.

Für die Präparation der FIB-Lamelle danke ich Mathias Bartsch und Prof. Dr. Axel Lorke.

Des Weiteren möchte ich mich beim DAAD für die Förderung meines Forschungsaufenthalts in Japan im Rahmen des DAAD PAJAKO Projekts und beim CENIDE für die finanzielle Unterstützung meines Forschungsaufenthalts in Kanada bedanken.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und insbesondere bei meinem Partner Julian Neises bedanken. Ohne ihre Unterstützung wäre ich nicht der Mensch, der ich heute bin. Sie haben mein erfolgreiches Studium und die erfolgreiche Umsetzung dieser Arbeit erst möglich gemacht. Julian Neises gilt dabei besonderer Dank für die Korrektur dieser Arbeit, seine Nerven für die Zeit mit mir im Home Office, seine Unterstützung in jeglichen Belangen und seinen Glauben an mich und mein Können!

Literaturverzeichnis

- [1] R. H. Weber, R. Weber, *Internet of Things*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2010**.
- [2] K. Finkenzerler, *RFID handbook: Fundamentals and applications in contactless smart cards, radio frequency identification and near-field communication*, Wiley, Chichester **2010**.
- [3] S. Preradovic, N. Karmakar, *IEEE Microwave* **2010**, 11, 87.
- [4] Y. Chen, F. Zheng, T. Kaiser, A. J. H. Vinck, *IEEE Access* **2019**, 7, 96984.
- [5] M. Garbati, E. Perret, R. Siragusa, C. Halope, *IEEE Microwave* **2019**, 20, 74.
- [6] R. Das, *IDTechEx* **2006**, <https://www.idtechex.com/en/research-article/chipless-rfid-the-end-game/435>.
- [7] P. Nintanavongsa, U. Muncuk, D. R. Lewis, K. R. Chowdhury, *IEEE J. Emerg. Sel. Topics Circuits Syst.* **2012**, 2, 24.
- [8] H. Jabbar, Y. Song, T. Jeong, *IEEE Trans. Consumer Electron.* **2010**, 56, 247.
- [9] S. Mondal, D. Kumar, P. Chahal, *Micromachines* **2021**, 12, 420.
- [10] S. Karuppuswami, M. I. M. Ghazali, A. Kaur, P. Chahal, in *2017 IEEE 67th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, IEEE **2017 - 2017**, p. 1861.
- [11] J. Semple, D. G. Georgiadou, G. Wyatt-Moon, G. Gelinck, T. D. Anthopoulos, *Semicond. Sci. Technol.* **2017**, 32, 123002.
- [12] Y. Chu, C. Qian, P. Chahal, C. Cao, *Adv. Sci.* **2019**, 206, 1801653.
- [13] K. E. Lilja, T. G. Bäcklund, D. Lupo, T. Hassinen, T. Joutsenoja, *Organic Electronics* **2009**, 10, 1011.
- [14] C.-m. Kang, J. Wade, S. Yun, J. Lim, H. Cho, J. Roh, H. Lee, S. Nam, D. D. C. Bradley, J.-S. Kim, C. Lee, *Adv. Electron. Mater.* **2016**, 2, 1500282.
- [15] J. Zhang, H. Wang, J. Wilson, X. Ma, J. Jin, A. Song, *IEEE Electron Device Lett.* **2016**, 37, 389.
- [16] D. G. Georgiadou, J. Semple, A. A. Sagade, H. Forstén, P. Rantakari, Y.-H. Lin, F. Alkhalil, A. Seitkhan, K. Loganathan, H. Faber, T. D. Anthopoulos, *Nat Electron* **2020**.
- [17] T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, Y. Takeuchi, *Nature* **2006**, 440, 783.
- [18] S. Han, X. Dai, P. Loy, J. Lovaasen, J. Huether, J. M. Hoey, A. Wagner, J. Sandstrom, D. Bunzow, O. F. Swenson, I. S. Akhatov, D. L. Schulz, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, 354, 2623.
- [19] N. Sani, M. Robertsson, P. Cooper, X. Wang, M. Svensson, P. Andersson Ersman, P. Norberg, M. Nilsson, D. Nilsson, X. Liu, H. Hesselbom, L. Akesso, M. Fahlman,

-
- X. Crispin, I. Engquist, M. Berggren, G. Gustafsson, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2014**, 111, 11943.
- [20] N. Sani, X. Wang, H. Granberg, P. Andersson Ersman, X. Crispin, P. Dyreklev, I. Engquist, G. Gustafsson, M. Berggren, *Scientific reports* **2016**, 6, 28921.
- [21] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden **2014**.
- [22] B. El-Kareh, *Silicon Devices and Process Integration: Deep Submicron and Nano-Scale Technologies*, Springer US, Boston, MA **2009**.
- [23] S. M. Sze, K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ **2007**.
- [24] R. A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge Univ. Press, Cambridge **1978**.
- [25] L. Stiny, in *Aktive elektronische Bauelemente: Aufbau, Struktur, Wirkungsweise, Eigenschaften und praktischer Einsatz diskreter und integrierter Halbleiter-Bauteile* (Ed.: L. Stiny), Springer Vieweg, Wiesbaden **2016**, p. 5.
- [26] P. A. Tipler, G. Mosca, J. Wagner, *Physik: Für Wissenschaftler und Ingenieure*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2015**.
- [27] M. Allmen, A. Blatter, *Laser-Beam Interactions with Materials: Physical Principles and Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg **1995**.
- [28] N. D. Arora, J. R. Hauser, D. J. Roulston, *IEEE Trans. Electron Devices* **1982**, 29, 292.
- [29] H. Beneking, *Halbleiter-Technologie: Eine Einführung in die Prozesstechnik von Silizium und III-V-Verbindungen*, Teubner, Stuttgart **1991**.
- [30] C. Bulucea, *Solid-State Electronics* **1993**, 36, 489.
- [31] W. Schottky, *Naturwissenschaften* **1938**, 26, 843.
- [32] Raymond T. Tung, *Applied Physics Reviews* **2014**, 1, 11304.
- [33] E. H. Rhoderick, *IEE Proc. I Solid State Electron. Devices UK* **1982**, 129, 1.
- [34] C. Wagner, *Phys. Z* **1931**, 32, 641.
- [35] W. Schottky, E. Spenke, *Wiss. Veroff. Siemens-Werken* **1939**, 18, 225.
- [36] H. A. Bethe, *Radiation Lab. Mass. Inst. Technology, Cambridge, Rep* **1942**.
- [37] J. M. Andrews, M. P. Lepselter, *Solid-State Electronics* **1970**, 13, 1011.
- [38] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, IEEE Press, Piscataway, New Jersey **2006**.
- [39] K. K. Ng, R. Liu, *IEEE Trans. Electron Devices* **1990**, 37, 1535.
- [40] F. A. Padovani, R. Stratton, *Solid-State Electronics* **1966**, 9, 695.
- [41] C. R. Crowell, V. L. Rideout, *Solid-State Electronics* **1969**, 12, 89.
- [42] E. H. Rhoderick, R. H. Williams, *Metal-semiconductor contacts*, Clarendon Press, Oxford **1988**.
- [43] S. A. Maas, *Microwave mixers*, Artech House, Boston **1993**.
- [44] K. S. Champlin, G. Eisenstein, *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* **1978**, 26, 31.
- [45] G. Messenger, C. McCoy, *Proc. IRE* **1957**, 45, 1269.
-

-
- [46] J. S. Schür, *Schottky-Dioden-Mischer im Sub-Millimeter-Wellenlängenbereich für bildgebende Anwendungen*, Dissertation, **2013**.
- [47] W. Lai, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 5511.
- [48] K. Neumann, L. Kuhnel, F. Langer, A. Rennings, N. Benson, R. Schmechel, D. Erni, *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* **2020**, *68*, 2151.
- [49] INTERREG, *Druckbare RFID-Tags für Massenmärkte (DruIDE)* **2020**, <https://www.deutschland-nederland.eu/project/druide-2/>.
- [50] M. Khaliel, M. El-Hadidy, T. Kaiser, in *2015 9th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP)*.
- [51] F. Zheng, Y. Chen, T. Kaiser, A. J. H. Vinck, *IEEE J. Radio Freq. Identif.* **2018**, *2*, 170.
- [52] M. Khaliel, A. Fawky, A. El-Awamry, A.-E. Mahmoud, T. Kaiser, in *2017 IEEE 14th International Conference on Networking, Sensing and Control (ICNSC)*, IEEE **2017 - 2017**, p. 351.
- [53] M. Kitajima, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **1997**, *22*, 275.
- [54] C. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, H. Donker, A. M. H. N. Petit, W. M. M. Kessels, M. C. M. van de Sanden, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 3582.
- [55] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 2*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2013**.
- [56] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, *Solid State Communications* **1981**, *39*, 625.
- [57] R. Loudon, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1963**,
<https://www.jstor.org/stable/pdf/2414628.pdf?refreqid=excelsior%3A5ec8c6cbed6cbac8f9611ac80bc43def>.
- [58] H. Kohl, L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, Springer-Verlag New York, New York, NY **2008**.
- [59] Keithley Instruments, Inc., *Model 4200-SCS: Semiconductor Characterization System* **2008**.
- [60] N. H. Nickel, *Laser crystallization of silicon*, Elsevier Acad. Press, Amsterdam **2003**.
- [61] J. Narayan, R. T. Young, C. W. White, *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 3912.
- [62] Jain, Shukla, Abbi, Balkanski, *Physical review. B, Condensed matter* **1985**, *32*, 5464.
- [63] K. K. Ng, G. K. Celler, E. I. Povilonis, R. C. Frye, H. J. Leamy, S. M. Sze, *IEEE Electron Device Lett.* **1981**, *2*, 316.
- [64] G. Fortunato, A. Pecora, L. Maiolo, M. Cuscuna, D. Simeone, A. Minotti, L. Mariucci, in *2007 15th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors*, IEEE **2007 - 2007**, p. 301.
- [65] D. P. Gosain, T. Noguchi, S. Usui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, L179-L181.
- [66] S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information*, Springer US, Boston, MA, s.l. **1999**.
- [67] X. D. Pi, R. Gresback, R. W. Liptak, S. A. Campbell, U. Kortshagen, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 123102.
-

-
- [68] N. Petermann, N. Stein, G. Schierning, R. Theissmann, B. Stoib, M. S. Brandt, C. Hecht, C. Schulz, H. Wiggers, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 174034.
- [69] A. R. Stegner, R. N. Pereira, K. Klein, H. Wiggers, M. S. Brandt, M. Stutzmann, *Physica B: Condensed Matter* **2007**, *401-402*, 541.
- [70] A. R. Stegner, R. N. Pereira, R. Lechner, K. Klein, H. Wiggers, M. Stutzmann, M. S. Brandt, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 13.
- [71] T. Hülser, S. M. Schnurre, H. Wiggers, C. Schulz, *KONA* **2011**, *29*, 191.
- [72] H. Wiggers, R. Starke, P. Roth, *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24*, 261.
- [73] M. Caninenberg, E. Verheyen, D. Kiesler, B. Stoib, M. S. Brandt, N. Benson, R. Schmechel, *Optics & Laser Technology* **2015**, *74*, 132.
- [74] M. Meseth, *Photovoltaics with Silicon Nanoparticles*, Dissertation, Duisburg **2015**.
- [75] S. D. Hoath (Ed.), *Fundamentals of inkjet printing: The science of inkjet and droplets*, Wiley-VCH, Weinheim **2016**.
- [76] T. Young, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1805**, *95*, 65.
- [77] M. Caninenberg, D. Kiesler, N. Benson, R. Schmechel, *Optics & Laser Technology* **2017**, *90*, 33.
- [78] M. Caninenberg, *Simulation und grundlegende Experimente zu Silizium-Dünnschichten aus laserbearbeiteten Siliziumnanopartikeln*, Dissertation, Duisburg **2017**.
- [79] M. T. Duffy, S. Berkman, G. W. Cullen, R. V. D'Aiello, H. I. Moss, *Journal of Crystal Growth* **1980**, *50*, 347.
- [80] B. Drevet, O. Pajani, N. Eustathopoulos, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94*, 425.
- [81] R. Lechner, A. R. Stegner, R. N. Pereira, R. Dietmueller, M. S. Brandt, A. Ebbers, M. Trocha, H. Wiggers, M. Stutzmann, *Journal of Applied Physics* **2008**, *104*, 53701.
- [82] S. Pöss, J. Konieczny, *Inkjet-Druck von Nanopartikeldispersionen und Fotolack für elektrische Dünnschichtanwendungen*, Master-Projektarbeit, Duisburg **2021**.
- [83] Meyer Burger, *PiXDRO LP50: User manual - V5.0* **2015**.
- [84] B. Derby, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40*, 395.
- [85] T.-Y. Chu, Z. Zhang, Y. Tao, *Adv. Mater. Technol.* **2018**, *3*, 1700321.
- [86] K. Ton, T.-Y. Chu, Z. Zhang, Y. Tao, *IEEE J. Electron Devices Soc.* **2019**, *7*, 756.
- [87] G. Li, K. Graf, E. Bonaccorso, D. S. Golovko, A. Best, H.-J. Butt, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 2134.
- [88] T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend, T. Shimoda, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1601.
- [89] Novacentrix, <https://www.novacentrix.com/>.
- [90] J. P. Gambino, E. G. Colgan, *Materials Chemistry and Physics* **1998**, *52*, 99.
- [91] D. Dellasega, M. Bollani, L. Anzi, A. Pezzoli, D. Chrastina, A. Gulinatti, G. Irde, R. Sordan, M. Passoni, S. M. Pietralunga, *Thin Solid Films* **2018**, *666*, 121.
- [92] M. S. Haque, H. A. Naseem, W. D. Brown, *Journal of Applied Physics* **1996**, *79*, 7529.
- [93] F. E. Harper, M. I. Cohen, *Solid-State Electronics* **1970**, *13*, 1103.
- [94] B. L. Smith, E. H. Rhoderick, *Solid-State Electronics* **1971**, *14*, 71.
-

-
- [95] H. C. Card, *IEEE Trans. Electron Devices* **1976**, 23, 538.
- [96] A.Y.C. Yu, C. A. Mead, *Solid-State Electronics* **1970**, 13, 97.
- [97] T. M. Reith, J. D. Schick, *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 25, 524.
- [98] H. C. Card, *Solid State Communications* **1975**, 16, 87.
- [99] H. C. Card, K. E. Singer, *Thin Solid Films* **1975**, 28, 265.
- [100] H. M. Naguib, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 573.
- [101] *Elemente* **2020**, <https://www.lenntech.de/pse/elemente/index.htm>.
- [102] D. Choi, K. Barmak, *Electron. Mater. Lett.* **2017**, 13, 449.
- [103] *MatWeb: Material Property Data* **2021**, <http://www.matweb.com/>.
- [104] M. O. Aboelfotoh, *Solid-State Electronics* **1991**, 34, 51.
- [105] K. Bouziane, M. Mamor, F. Meyer, *Appl. Phys.* **2005**, 81, 209.
- [106] B. Sopori, V. Mehta, P. Rupnowski, H. Moutinho, A. Shaikh, C. Khadilkar, M. Bennett, D. Carlson, *MRS Proc.* **2008**, 1123.
- [107] O. Nast, S. Brehme, S. Pritchard, A. G. Aberle, S. R. Wenham, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, 65, 385.
- [108] R. A. Gudmundsen, J. Maserjian, *Journal of Applied Physics* **1957**, 28, 1308.
- [109] O. Krause, H. Ryssel, P. Pichler, *Journal of Applied Physics* **2002**, 91, 5645.
- [110] T. Karabacak, C. R. Picu, J. J. Senkevich, G.-C. Wang, T.-M. Lu, *Journal of Applied Physics* **2004**, 96, 5740.
- [111] T. Karabacak, J. J. Senkevich, G.-C. Wang, T.-M. Lu, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2005**, 23, 986.
- [112] P. Benjamin, C. Weaver, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1961**, 261, 516.
- [113] Kurt J. Lesker Company, *Depositionsmaterialien: Sputtertargets* **2020**, https://de.lesker.com/newweb/menu_depositionmaterials.cfm?section=target&nit=skip.
- [114] M. Bastwros, G.-Y. Kim, *Powder Technology* **2016**, 288, 279.
- [115] R. Stibora, *N-typ Silizium μ -Konen für Schottky-Dioden Anwendungen*, Bachelorarbeit, Duisburg **2017**.
- [116] D. Pandel, *Optimierung des Si- μ -Konen Wachstums auf Ti für deren Einsatz in Schottky Dioden*, Bachelorarbeit, Duisburg **2015**.
- [117] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollár, *Surface Science* **1998**, 411, 186.
- [118] I. de Wolf, C. Jian, W.M. van Spengen, *Optics and Lasers in Engineering* **2001**, 36, 213.
- [119] C. Meier, S. Lüttjohann, V. G. Kravets, H. Nienhaus, A. Lorke, H. Wiggers, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2006**, 32, 155.
- [120] C. Ossadnik, S. Vepřek, I. Gregora, *Thin Solid Films* **1999**, 337, 148.
- [121] J. Osvald, *Phys. Status Solidi A* **2015**, 212, 2754.
- [122] R. Nouchi, *Journal of Applied Physics* **2014**, 116, 184505.

-
- [123] A. J. Chiquito, C. A. Amorim, O. M. Berengue, L. S. Araujo, E. P. Bernardo, E. R. Leite, *Journal of physics. Condensed matter an Institute of Physics journal* **2012**, *24*, 225303.
- [124] E. J. Charlson, J. C. Lien, *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 3982.
- [125] R. Williams, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A569-A575.
- [126] H. C. Card, E. H. Rhoderick, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1971**, *4*, 1589.
- [127] H. Heuermann, O. Mildenerger, *Hochfrequenztechnik*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden **2005**.
- [128] D. M. Pozar, *Microwave engineering*, Wiley, Hoboken **2012**.
- [129] MicroChem, *SU-8 2000: Permanent Epoxy Negative Photoresist*, https://kayakuam.com/wp-content/uploads/2019/09/SU-82000DataSheet2000_5thru2015Ver4.pdf.
- [130] MicroChem, *SU-8 2000: Permanent Epoxy Negative Photoresist*, <https://kayakuam.com/wp-content/uploads/2019/09/SU-82000DataSheet2100and2150Ver5.pdf>.
- [131] C. Wohlfarth, in *Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures* (Eds.: C. Wohlfarth, M. D. Lechner), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2016**, p. 84.
- [132] P. C. Duineveld, *J. Fluid Mech.* **2003**, 477.
- [133] J. Stringer, B. Derby, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 10365.
- [134] J. Niittynen, R. Abbel, M. Mäntysalo, J. Perelaer, U. S. Schubert, D. Lupo, *Thin Solid Films* **2014**, *556*, 452.
- [135] B. J. Perelaer, A. W. M. de Laat, C. E. Hendriks, U. S. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3209.
- [136] Tiago Ferreira & Wayne Rasband, <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf>.
- [137] B. Sankur, *J. Electron. Imaging* **2004**, *13*, 146.

Eigene Veröffentlichungen

1. K. Neumann, L. Kühnel, F. Langer, A. Rennings, N. Benson, R. Schmechel, D. Erni, "A Stochastic Large-Signal Model for Printed High-Frequency Rectifiers Used for Efficient Generation of Higher Harmonics", *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* **2020**, 68, 2151.
2. L. Kühnel, K. Neumann, J. Neises, F. Langer, D. Erni, R. Schmechel, N. Benson, „Nanoparticle ink-based silicon Schottky diodes operating up to 2.84 GHz“, *Nano Select* **2020**.

Konferenzbeiträge

1. L. Kühnel, D. Pandel, A. Münzer, H. Wiggers, N. Benson, R. Schmechel, J. Möller, K. Neumann, A. Rennings, D. Erni, A. Hierzenberger, M. Schleberger, O. J. Nguon, J. Duvigneau, G. J. Vancso, "Silicon Nanoparticle inks for RF electronic applications", presented at *FLEX Europe 2017/SEMICON Europa 2017*, Nov. 15-16, Munich, Germany, session 3 'Materials Advancement', **2017**
2. K. Neumann, J. Möller, L. Kühnel, A. Rennings, N. Benson, R. Schmechel, D. Erni, "Modeling of random nanostructures based on SEM images and analysis of resulting RF-performance", presented at *COMSOL Conference 2018*, Oct. 22-24, Swisstech Convention Center, EPFL Lausanne, Switzerland, **2018**
3. K. Neumann, L. Kühnel, F. Langer, A. Rennings, N. Benson, R. Schmechel, D. Erni, "Analysis of stochastic Schottky barrier variations within printed high frequency rectifiers for harmonics generation", presented at the *IEEE MTT-S Int. Microwave Workshop Series on Advanced Materials and Processes (IMWS-AMP 2019)*, July 16-18, Bochum, Germany, Session TH2.2: 'Advanced Devices and Circuits', paper no. TH2.2-1, pp. 169-171, **2019**
4. L. Kühnel, F. Langer, N. Benson, "Printable Si for a novel RFID System approach on flexible substrates", presented at *IMAPS Advanced Technology Workshop on Additive Manufacturing & Printed Electronics*, Sep. 30, Boston, USA, **2019**
5. L. Kühnel, K. Neumann, F. Langer, D. Erni, R. Schmechel, N. Benson, "Solution processable GHz silicon Schottky diodes", presented at *IEEE International Flexible Electronics Technology Conference (IFETC 2021)*, Aug. 08-11, Columbus, USA, **2021**

Forschungsaufenthalte

1. University of Tsukuba, Tsukuba, Japan, Catalyst and Surface Science Group (Ass. Prof. Takahiro Kondo), "STM-Messungen der μ -Konen-Strukturen", 1.11.2018 - 30.11.2018
2. NRC, Ottawa, Kanada, Organic Materials and Devices Group (Ta-Ya Chu), "Gedruckte Ag-Linien zur Kontaktierung von in SU-8 eingebetteten μ -Konen", 29.02.2020 – geplant 25.07.2020, Corona bedingter Abbruch 17.03.2020 und Weiterführung in der Nanostrukturtechnik, Universität Duisburg-Essen

Ausgründung auf Basis dieser Arbeit

1. [airCode UG](#)

Anhang A: Prozesslaufkarten

A.1 Schottky-Dioden – IU-Charakterisierung

Substratreinigung (15x15mm Gläser)	Wasserstoffperoxid:Schwefelsäure (1:1)	10 min
	Abspülen mit Bidestilliertem Wasser	
	Bidestilliertes Wasser + 2 ml Mucosol	10 min Ultraschall 60 °C
	Abspülen mit Bidestilliertem Wasser	
	Bidestilliertes Wasser	5 min Ultraschall 60 °C
	Aceton	5 min Ultraschall 60 °C
	Isopropanol	5 min Ultraschall 60 °C
	Abspülen mit Bidestilliertem Wasser	
	Bidestilliertem Wasser	5 min Ultraschall 60 °C
	mit N ₂ trocknen	
Aufbringen der Substratmetallisierung	Ti/W sputtern oder	1 µm / 120 nm
	Al	1 µm
Vorlasern	Laserprimärenergie	14 mJ
	Winkel	30,8°
	eff. Energie	5 mJ (1,72 Jcm ⁻²)
Schleuderbeschichtung Si-NP	Partikel dispergieren	20 min Ultraschallbad
	Substrat mit N ₂ abpusten	
	Schleudern Progr. 2 (durch 0,7 µm Filter)	6000rpm 30s 6000rpm/s
	Heizen	5 min 80 °C
Laser-materialbearbeitung	Laserprimärenergie	14 mJ
	Winkel	29,3°
	eff. Energie	6 mJ (2,07 Jcm ⁻²)
SU8 Einbettung	Schleudern Progr. 10 80 µl	Step 1 500rpm 10s 300rpm/s Step 2 4500rpm 15s 300rpm/s
	Soft Bake	1 min 95 °C
	Belichten	57 s
	PostExposureBake	1 min 95 °C
	Entwickeln	1 min MrDev600 Entwickler
	Spülen mit Isopropanol	
	mit N ₂ trocknen	
	Heizen	1 min 130 °C
	Aushärten	180 °C 38 min
	Sauerstoffplasmaätzen	20 s
	Aufbringen Topkontakt	HF-Dip (5 %)
Al sputtern		250 nm

A.2 Schottky-Dioden – Hochfrequenz-Charakterisierung

Substratreinigung (1 Zoll Gläser)	Wasserstoffperoxid:Schwefelsäure (1:1)	10 min
	Abspülen mit Bidestilliertem Wasser	
	Bidestilliertes Wasser + 2 ml Mucosol	10 min Ultraschall 60 °C
	Abspülen mit Bidestilliertem Wasser	
	Bidestilliertes Wasser	5 min Ultraschall 60 °C
	Aceton	5 min Ultraschall 60 °C
	Isopropanol	5 min Ultraschall 60 °C
	Abspülen mit Bidestilliertem Wasser	
	Bidestilliertem Wasser	5 min Ultraschall 60 °C
	mit N ₂ trocknen	
Aufbringen der Substratmetallisierung	Ti/W sputtern	1 µm / 120 nm
Vorlasern	Laserprimärenergie	14 mJ
	Winkel	29,3°
	eff. Energie	5 mJ (1,72 Jcm ⁻²)
Schleuderbeschichtung Si-NP	Partikel dispergieren	20 min Ultraschallbad
	Substrat mit N ₂ abpusten	
	Schleudern Progr. 2 (durch 0,7 µm Filter)	6000rpm 30s 6000rpm/s
	Heizen	5 min 80 °C
Laser-materialbearbeitung	Laserprimärenergie	14 mJ
	Winkel	29,3°
	eff. Energie	6 mJ (2,07 Jcm ⁻²)
SU8 Einbettung	Schleudern Progr. 10 320 µl	Step 1 500rpm 10s 300rpm/s Step 2 4500rpm 15s 300rpm/s
	Soft Bake	1 min 95 °C
	Belichten	57 s
	PostExposureBake	1 min 95 °C
	Entwickeln	1 min MrDev600 Entwickler
	Spülen mit Isopropanol	
	mit N ₂ trocknen	
	Heizen	1 min 130 °C
	Aushärten	180 °C 38 min
	Sauerstoffplasmaätzen	20 s
Fotolack AZ nLOF 2070	Schleudern Progr. 47 1 ml	Step 1 400rpm 20s 2000rpm/s Step 2 2000rpm 20s 2000rpm/s
	Soft Bake	8 min 100 °C

	Belichten	5 s
	PostExposureBake	90 s 115 °C
	Entwickeln	90 s AZ 826MIF
		Spülen mit bidestilliertem Wasser
Aufbringen	HF-Dip (5 %)	20 s
Topkontakt	Al sputtern	500 nm
Lift-Off	Aceton	15 min

A.3 Drucken der Ag-Linien

Substratreinigung (1 Zoll)	Aceton	5 min Ultraschall 60 °C
	Isopropanol	5 min Ultraschall 60 °C
	Abspülen mit Bidestilliertem Wasser	
	Bidestilliertes Wasser	5 min Ultraschall 60 °C
	mit N ₂ trocknen	
SU-8 2000.5	Schleudern Progr. 10 320 µl	Step 1 500rpm 10s 300rpm/s Step 2 4500rpm 15s 300rpm/s
	Soft Bake	1 min 90 °C
	Ag Drucken	JS-A191 + 50 % Ethanol
	Heizen	15 min 60 °C
	Belichten	90 s
	PostExposureBake	
	Heizen	10 min 140 °C
	SU-8 2002	Schleudern Progr. 10 320 µl
Soft Bake		1 min 90 °C
Ag Drucken		JS-A191 + 50 % Ethanol
Heizen		15 min 60 °C
Belichten		90 s
PostExposureBake		1min 90 °C
Heizen		10 min 140 °C
SU-8 2150		Schleudern Progr. 10 1 ml
	Soft Bake	10 min 65 °C, 120 min 95 °C
	Ag Drucken	JS-A191 + 50 % Ethanol
	Heizen	15 min 60 °C
	Belichten	10 min
	PostExposureBake	5 min 65 °C, 30 min 95 °C
	Heizen	10 min 140 °C

Anhang B: Automatisierte Analyse von REM-Bildern

B.1 Auswertung Konendichte und Einbettungshöhe

Um die Anzahldichte der durch den Laserprozess generierten μ -Konen und die Anzahldichte der durch den O-Ätzschritt freigeätzten Konen zu bestimmen, werden zunächst REM-Bilder der Proben bei 4000-facher Vergrößerung mit dem tieferliegenden Sekundärelektronendetektor (LEI-Detektor) aufgenommen. Für die Auswertung der REM-Bilder wird anschließend die Bildanalyse Software ImageJ verwendet, was im Folgenden näher erläutert werden soll.

Zur Analyse wird das mittels REM aufgenommene Graustufenbild (Abbildung B.1.1a)) zunächst in ein Binärbild umgewandelt (Abbildung B.1.1b)), sodass die Strukturen von Interesse, in dem hier vorliegenden Fall die μ -Konen, schwarz und der restliche Teil des Bildes als Hintergrund weiß dargestellt wird. Dies wird durch die Festlegung eines Schwellwerts (*engl.* threshold) erreicht, oberhalb dessen ein Bild-Pixel schwarz und unterhalb dessen ein Bild-Pixel bei der Konvertierung weiß eingefärbt wird. Die zugrundeliegenden Algorithmen sollen hier nicht weiter diskutiert werden, können aber in ^[136] und ^[137] nachgelesen werden. Um eine Vergleichbarkeit mehrerer aufgenommener Bilder zu gewährleisten, ist es wichtig, dass die REM-Bilder mit dem gleichen Kontrastverhältnis aufgenommen werden und die Umwandlung in ein Binärbild mit demselben Schwellwert erfolgt.

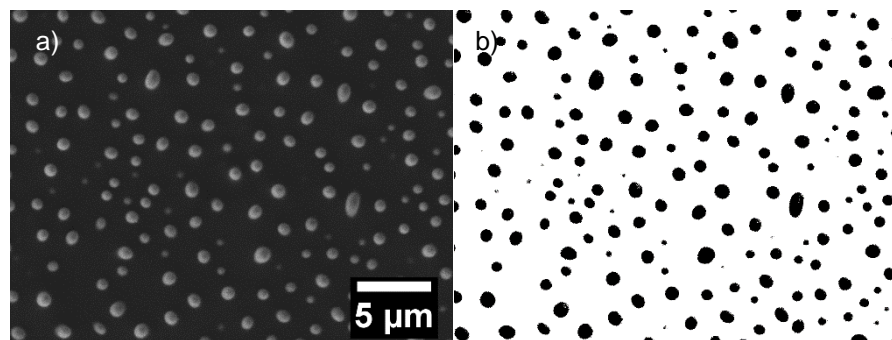


Abbildung B.1.1: Umwandlung des mittels REM aufgenommenen Graustufenbildes a) in ein Binärbild b).

In einem nächsten Schritt kann die Funktion „Partikelanalyse“ (*engl.* analyze particles) von ImageJ genutzt werden, um die Anzahl an Konen in dem Bildausschnitt zu zählen und deren Größe zu bestimmen.^[136] Welche Strukturen dabei berücksichtigt werden, kann über die Rundheit (*engl.* circularity) und Größe (*engl.* size) der zu analysierenden Partikel/Konen eingestellt werden. So ist es möglich, bei der Analyse der Anzahldichte der durch den Laserprozess generierten μ -Konen weitere Strukturen auf der

Oberfläche, welche durch Unebenheiten der verwendeten Substratmetallisierung oder durch nichtaufgeschmolzene NP hervorgerufen werden und demnach kleiner als die Konen sind, von der Betrachtung auszuschließen. Das zu analysierende Größenspektrum wird dazu auf $0,15 \mu\text{m}^2 - \infty$ gesetzt. Für die Analyse der durch den O-Ätzschritt freigeätzten Konen ist es wichtig, dass die Konen gezählt werden, sobald sie aus dem Isolator herausragen, was ab einer Strukturgröße von $0,05 \mu\text{m}^2$ der Fall ist. Erst wenn, die Konen aus dem Isolator hervorragen, tragen sie zum Stromfluss bei. Somit wird das Größenspektrum auf $0,05 \mu\text{m}^2 - \infty$ gesetzt. Da die Form der Konen variieren kann und alle Konen gezählt werden sollen, wird die Rundheit der zu analysierenden Strukturen hingegen nicht eingeschränkt (Spanne $0 - \infty$). Die Anwendung der Funktion „Partikelanalyse“ ist beispielhaft für die Analyse der freigeätzten Konen in Abbildung B.1.2 gezeigt. Während in Abbildung B.1.2a) das Binärbild von in SU-8 eingebetteten und freigeätzten Konen zu sehen ist, ist in Abbildung B.1.2b) das Bild der ausgewerteten Strukturen gezeigt. Die rote Umrandung markiert beispielhaft drei Konen, welche nicht aus dem Isolator herausragen, aber dennoch im Binärbild angezeigt werden. Durch die Einschränkung der Größe der zu analysierenden Strukturen, können diese von der Betrachtung ausgeschlossen werden.

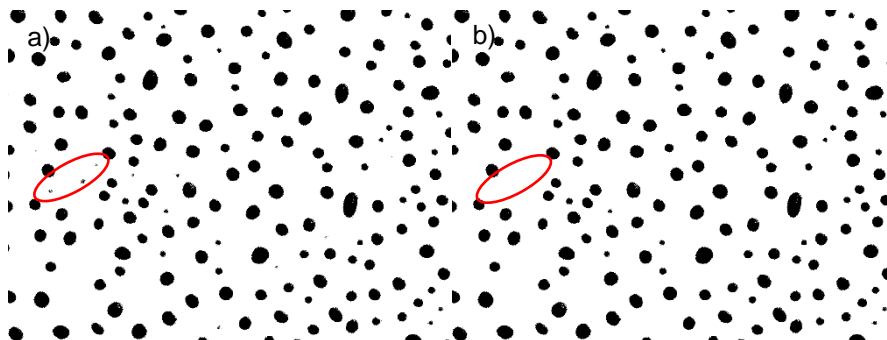


Abbildung B.1.2: Anwendung der „Partikelanalyse“ von ImageJ. a) Binärbild vor der Analyse und b) Bild der ausgewerteten „Partikel“ nach der Analyse.

Anhang C: Verwendung von flexiblen Substraten

In dem folgenden Kapitel wird auf die Verwendung von flexiblen Substraten für die Herstellung der μ -Konen-Schottky-Dioden eingegangen, um einen ersten Nachweis für die Flexibilität dieses Diodentypen zu erbringen. Als flexibles Substrat werden für die ersten Versuche Teonex® Q51 Folien der Firma DuPont mit einer Stärke von 25 μm genutzt. Diese Folien werden für die Diodenprozessierung zunächst auf 15 x 15 mm große und 1 mm dicke, gereinigte Glassubstrate auflaminiert und anschließend temperaturstabilisiert. Letzteres wird erreicht indem die Proben in einem Ofen ausgeheizt werden. Die Temperatur wird dabei von 100 °C – 200 °C in 25 °C Schritten erhöht, wobei jede Temperatur für 10 min gehalten wird. Nach einem Reinigungsschritt (10 min in Aceton, gefolgt von 10 min in Isopropanol; jeweils im Ultraschallbad) kann dann die in Kapitel 6.1 beschriebene Diodenprozessierung erfolgen. Einziger Unterschied ist, dass nun dickere Substratmetallisierungen genutzt werden müssen, um die darunter befindliche Folie während des Laserprozesses vor zu hohen Temperaturen zu schützen und eine Rissbildung des Metalls zu vermeiden. Für Al-Kontakte hat sich dabei eine Schichtdicke von 3 μm und für die Schichtkombination aus Ti/W von 2 μm /120 nm als ausreichend dick erwiesen.

C.1 Konenbildung auf flexiblen Substraten

Die Konenbildung auf flexiblen Substraten wie Teonex® Q51 Folien wird näher untersucht, indem diese mit der Konenbildung auf einem Glassubstrat verglichen wird. Dazu wird ein Glassubstrat zur Hälfte mit der Teonex® Q51 Folie versehen. Anschließend werden 3 μm Al als Substratmetallisierung aufgebracht und ein ~450 nm dicker Si-NP-Dünnsfilm aufgeschleudert. Dieser wird, wie in Abbildung C.1.1a) zu sehen ist, mit fünf verschiedenen Laserenergiedichten von 1,72 Jcm^{-2} – 3,10 Jcm^{-2} laserbehandelt, sodass sich selbstorganisiert μ -Konen ausbilden. Eine Erhöhung der Laserenergiedichte führt sowohl auf dem Glassubstrat als auch auf der Teonex® Q51 Folie zu einer Verringerung der Anzahldichte der Konen (Abbildung C.1.1c) - e)), wie es unter Verwendung von Glassubstraten bereits in Kapitel 5.4 näher beschrieben wurde. Einziger Unterschied ist, dass die Konendichte auf der Folie höher zu sein scheint, als auf dem Glassubstrat. Um diese Zusammenhänge genauer zu analysieren, müssten allerdings in zukünftigen Arbeiten weitere REM-Bilder aufgenommen und hinsichtlich der Anzahldichte und Grundfläche der Konen analysiert werden.

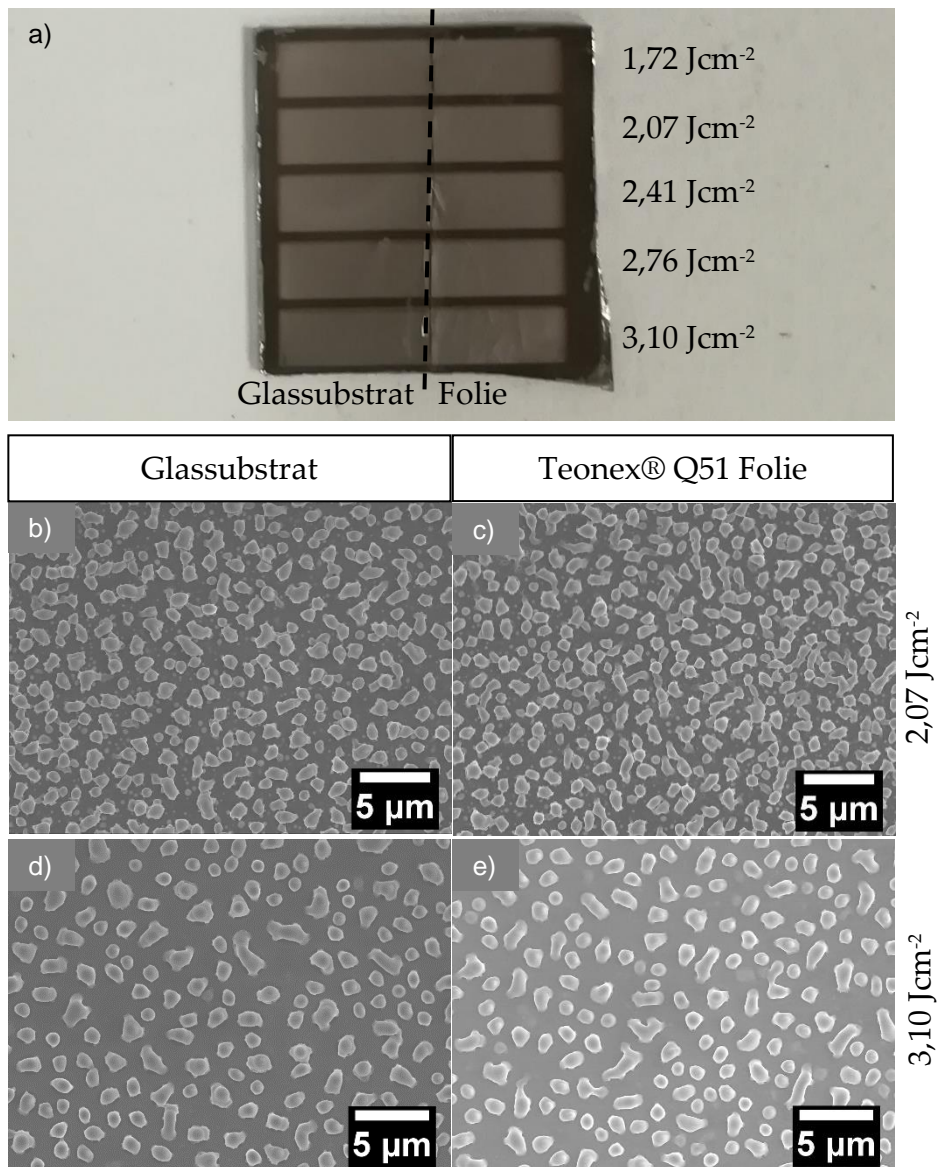


Abbildung C.1.1: Vergleich der Konenbildung auf einem Glassubstrat mit der Konenbildung auf einem flexiblen Substrat (Glassubstrat + Teonex® Q51 Folie). a) Übersichtsaufnahme der mit unterschiedlichen Laserenergiedichten behandelten Si-NP auf einem metallbeschichteten Glassubstrat (links) und einer metallbeschichteten Folie (rechts), sowie der REM-Aufnahmen eines auf einem metallbeschichteten Glassubstrat und auf einer metallbeschichteten Folie b) - c) mit 2,07 Jcm⁻² und d) - e) mit 3,10 Jcm⁻² behandelten Si-NP-Dünnschichten.

Dieses erste Experiment zeigt, dass es möglich ist Si-μ-Konen auf flexiblen Substraten herzustellen, sodass auch flexible μ-Konen-Schottky-Dioden in Zukunft realisiert werden können.

Anhang D: Gedruckte Silizium-Nanopartikel

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit Fabian Langer die erste μ -Konen-Schottky-Diode aus gedruckten Si-NP-Tropfen realisiert. Die Herstellung der gedruckten Diode findet gemäß der in Kapitel 6.2 beschriebenen Probenprozessierung statt, wobei der Si-NP-Dünnsfilm nun nicht mittels Rotationsbeschichtung, sondern durch einen Druckprozess abgeschieden wird.

Für den Druckprozess der Si-NP wird der in Kapitel 4.4 bereits beschriebene Tintenstrahldrucker PIXDRO LP50 der Firma Meyer genutzt. Abweichend kommt hier allerdings der Druckkopf SE-128 AA von FUJIFILM Dimatrix zum Einsatz, welcher 128 Düsen besitzt. Die Düsen, welche in einem Abstand von 508 μm angeordnet sind, weisen einen Durchmesser von je 35 μm auf und erzeugen Tropfen mit einem Volumen von 30 pl. Als Tinte wird eine Mischung aus Diethylenglykolmonobutylether (DEGBE) und Cyclopentanon im Verhältnis 4:1 verwendet, in welcher 4 gew% Si-NP ($p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) dispergiert sind. Die Tinte wird unter Verwendung nur einer Düse auf die Mikrostreifenleitung gedruckt, wobei die Temperatur des Probenstrisches auf konstant 30 °C geregelt wird. Vor dem Druckprozess wird die Benetzbarkeit der Ti/W Oberfläche der Mikrostreifenleitung erhöht, indem diese mittels UV-Ozonierer bei 150 °C für 5 min vorbehandelt wird. Um eine Schichtdicke von ungefähr 400 - 450 nm (Vergleiche Kapitel 5.6) des gedruckten Si-NP-Dünnsfilms zu erhalten, werden zwei Tintentropfen aufeinander abgeschieden. Zwischen den einzelnen Druckprozessen wird jeweils 180 s gewartet, um einen gewissen Trocknungsgrad der bereits abgeschiedenen Schicht vor dem nächsten Druckprozess sicher zu stellen. Bevor dann der restliche Herstellungsprozess der Diode wie gehabt durchgeführt wird, wird der NP-Dünnsfilm 5 min für 150 °C ausgeheizt, um auch die letzten Lösemittelreste zu verdampfen.

Das Höhenprofil eines auf diese Weise hergestellten Si-NP-Dünnsfilms ist in Abbildung D.1 gezeigt. Die Si-NP-Schicht ist im Mittel $344 \pm 17 \text{ nm}$ dick, was für den ersten Versuch eine gedruckte Diode herzustellen ausreichend ist. Allerdings sollte beachtet werden, dass die Inhomogenitäten in der Schichtdicke vermutlich eine gesteigerte Variation in der Konenhöhe und somit auch eine gesteigerte Standardabweichung der Barrierehöhe nach sich ziehen. Durch eine Optimierung des Druckprozesses sollte in zukünftigen Arbeiten versucht werden die Schichtdicke genauer einstellen zu können und die Homogenität dieser zu verbessern.

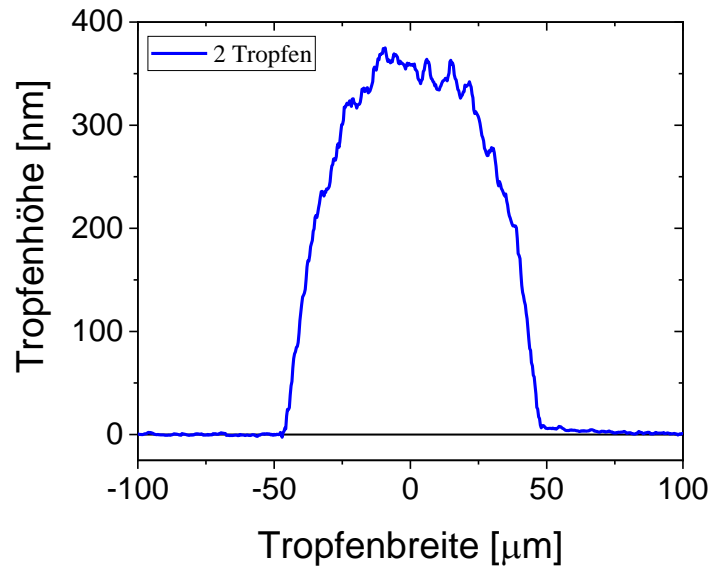


Abbildung D.1: Höhenprofil zweier übereinander gedruckter Tropfen.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: a) Dreidimensionale Darstellung des Diamantgitters eines Silizium-Kristalls aus ^[22] . Die dunklen Atome repräsentieren die Einheitszelle. Die Gitterkonstante beträgt $a = 5,4307 \text{ \AA}$. b) Bänderdiagramm von Silizium nach ^[23]	8
Abbildung 2.2: Elektrischer Widerstand vs. Dotierstoffkonzentration bei $T = 300 \text{ K}$ für Silizium aus ^[23,30]	10
Abbildung 2.3: Banddiagramm eines Metall-Halbleiterkontakts a) als separiertes System und b) im Kontakt nach ^[23]	11
Abbildung 2.4: a) Mit der angelegten Spannung variierendes Banddiagramm eines Metall-Halbleiterkontakts unter Berücksichtigung des Schottky-Effekts nach ^[23] . b) Haupttransportmechanismen in einer n-Halbleiter Schottky-Diode bei angelegter Spannung U in Flussrichtung nach ^[23]	13
Abbildung 2.5: Energetisches Banddiagramm eines Schottky-Kontakts (entarteter n-Halbleiter) und die zugehörigen Ladungsträgerströme in a) Durchlassrichtung (angelegte Spannung U_F) und b) Sperrrichtung (angelegte Spannung U_R) nach ^[23] . Die Ladungsträgerströme sind mit TE für thermionische Emission, TFE für thermionische Feldemission und FE für Feldemission gekennzeichnet.....	15
Abbildung 2.6: E_{00} als Funktion der Dotierstoffkonzentration für Silizium mit $m^*/m_0 = 0,3$ bei $T = 300 \text{ K}$. ^[38]	17
Abbildung 2.7: Kleinsignalersatzschaltbild einer Schottky-Diode bestehend aus dem Serienwiderstand R_s , der Sperrschichtkapazität C_j und dem nichtlinearen Widerstand der Schottky-Barriere R_b	19
Abbildung 2.8: Anregung einer a) linearen und b) nichtlinearen Kennlinie mittels monofrequenter Wechselspannung aus ^[46]	20
Abbildung 2.9: Schematische Darstellung einer Funketikette mit integrierter Diode zur Raumechounterdrückung (links) und deren schematisch dargestellte Funktionsweise verändert nach ^[52] (© 2017 IEEE) (rechts).....	23
Abbildung 3.1: Für die DC-Charakterisierung der μ -Konen-Schottky-Dioden genutzter Messhalter.....	27
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs-Charakteristik einer Diode.....	28
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Messung der Ausgangsleistung der von der Diode generierten höheren Harmonischen.....	29
Abbildung 3.4: Gemessene S_{21} -Parameter des HP und des TP. Eingezeichnet sind die durch die Filter vorgegebenen Anregungsbereiche und die daraus resultierenden Messbereiche für die 2. und 3. Harmonische. Einschub: Vergrößerte Darstellung von dem Rand des HP-Passbands bei 8 GHz.....	30

Abbildung 3.5: Messhalter für die Messung der durch die Diode generierten 2. und 3. Harmonischen.....	31
Abbildung 3.6: Gemessene frequenzabhängige Dämpfung des Probenhalters.	32
Abbildung 4.1: Absorptionskoeffizient (α) in Abhängigkeit der eingestrahnten Wellenlänge (λ) nach ^[66]	35
Abbildung 4.2: a) Schematischer Aufbau des verwendeten Lasersystems und b) Transmissionskurve des Abschwächers.	36
Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen von NP a) aus dem HWR und b) aus dem MWR, beides entnommen aus ^[74]	38
Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen a) der gebildeten NP-Schicht mit Agglomeraten, hergestellt ohne Mahlprozesses, in der Draufsicht (Einschub: im Querschnitt) und b) der homogenen NP-Schicht, welche mittels gemahlener Dispersion hergestellt wurde, in der Draufsicht (Einschub: im Querschnitt).	38
Abbildung 4.5: Rasterelektronenmikroskopie Aufnahme a) eines Si-NP-Dünnsfilms in der Draufsicht (Einschub: Dünnsfilm im Querschnitt) und b) der Si μ -Konen-Strukturen in der Draufsicht (Einschub: Si μ -Konen-Strukturen im Querschnitt), gebildet durch die Laserbearbeitung mit einer effektiven Energiedichte von $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$	39
Abbildung 4.6: Benetzungsverhalten eines Flüssigkeitstropfens nach ^[75] . Schematische Darstellung a) des Gleichgewichtskontaktwinkels θ_{eq} und b) der Benetzung in Abhängigkeit des Gleichgewichtskontaktwinkels θ_{eq}	40
Abbildung 4.7: a) Schematischer Aufbau des PiXDRO LP50 Tintenstrahldruckers aus ^[83] und b) schematische Darstellung der Tropfenformation nach dem piezoelektrischen „Drop-on-Demand“-Prinzip (DOD) nach ^[84]	41
Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Tintenflusses während des Vorgangs des Entnetzens nach ^[86] (© 2019 IEEE). a) Ausbildung von Diskontinuitäten durch ein unkontrolliertes Entnetzen. b) Linienformation durch kontrollierten Entnetzen, welches durch einen Heizschritt direkt nach dem Druckprozess gesteuert wird..	43
Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Linienformation von gedrucktem Ag auf unvernetztem SU-8 nach ^[85]	43
Abbildung 5.1: REM-Aufnahme von μ -Konen auf einer dünnen Al-Schicht ($d_{Al} \sim 350 \text{ nm}$), welche während des Laserprozesses mit $3,10 \text{ Jcm}^{-2}$ Löcher (helle Bereiche) gebildet hat, sodass an diesen Stellen das Glassubstrat zu sehen ist.	46
Abbildung 5.2: a) Lichtmikroskopaufnahme einer verformten W-Schicht. b) $\sim 170 \text{ nm}$ dicke W-Schicht auf einem Glassubstrat. In der oberen linken Ecke des Substrats wurde ein Bereich von $10 \times 10 \text{ mm}$ der Schicht mit einer Laserenergiedichte von $1,72 \text{ Jcm}^{-2}$ lasermaterialbearbeitet. c) Lichtmikroskopaufnahme der Grenze zwischen dem lasermaterialbearbeiteten Bereich (oben) und der unbehandelten W-Schicht (unten).....	48

Abbildung 5.3: a) und c) EDX-Spektren der Oberfläche einer dünnen auf eine Al-Schicht aufgetragenen W-Schicht nach dem Laserprozess zur Konengeneration und die zugehörige REM-Aufnahme in b).....	49
Abbildung 5.4: Abgelöster und aufgerollter W-Film.	49
Abbildung 5.5: Einfluss des dem Lasermaterialbearbeitungsprozess der Si-NP-Schicht vorangestellten Laserprozesses zur Vorbehandlung der W-Schicht. a) Lichtmikroskopaufnahme der Grenzfläche zwischen der unbehandelten (I) und mittels Laserprozess vorbehandelten W-Schicht (II), b) vergrößerte Ansicht dieser Grenzfläche und c) REM-Aufnahme abgeplatzter Konen im unbehandelten Bereich (I).	50
Abbildung 5.6: REM-Aufnahme eines mittels Spray-Coater aufgetragenen Si-NP-Tropfens, bei welchem sich durch den Kaffeerandeffekt bedingt die Si-NP vermehrt an dessen Rand anlagern.	51
Abbildung 5.7: Einfluss der Schichthomogenität auf die Konenbildung. Gezeigt sind REM-Aufnahmen a) einer inhomogenen gesprühten NP-Schicht (Einschub: Übersichtsaufnahme mit geringerer Vergrößerung) im Gegensatz zu b) einer aufgeschleuderten homogenen NP-Schicht. In c) und d) sind die durch den Laserprozess mit $0,70 \text{ Jcm}^{-2}$ aus diesen Schichten resultierenden μ -Konen gezeigt. e) und f) zeigen die Resultate für die Verwendung einer Laserenergiedichte von $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$	52
Abbildung 5.8: a) Auftragung der mittleren Konenhöhe in Abhängigkeit der Schichtdicke des Si-NP-Dünnsfilms aus ^[116] und der als Fehlerbalken dargestellten Standardabweichung. b) Wegen seiner hohen Schichtdicke ($d \sim 843 \text{ nm}$) während des Laserprozesses teilweise abgeplatzter NP-Dünnsfilm. c) REM-Aufnahmen der Konen (Seitenansicht) hergestellt durch die Lasermaterialbearbeitung einer $\sim 330 \text{ nm}$ und d) einer $\sim 580 \text{ nm}$ dicken Schicht aus p-dotierten NP aus dem HWR nach ^[116]	53
Abbildung 5.9: Konenhöhe in Abhängigkeit der Schichtdicke des NP-Dünnsfilms unter Verwendung n-dotierter Si-NP aus dem MWR.	54
Abbildung 5.10: REM-Bilder von mit unterschiedlichen Laserenergiedichten laserbearbeiteten Si-NP-Schichten auf Al (links) und Ti/W (rechts).	55
Abbildung 5.11: REM-Aufnahmen in der Seitenansicht a) des Geflechts aus Konenstrukturen auf einer dünnen Schicht nicht aufgeschmolzener Si-NP ($1,03 \text{ Jcm}^{-2}$) und b) der freistehenden Konen ($2,07 \text{ Jcm}^{-2}$).	56
Abbildung 5.12: a) Konenanzahldichte und b) mittlere Konenfläche in Abhängigkeit der verwendeten Laserenergiedichte.	57
Abbildung 5.13: a) REM-Übersichtsaufnahme einer FIB-Lamelle mit Markierungen der in c) - e) analysierten Bereiche I - III, b) schematische Darstellung der (110)-Projektion des Si-Gitters, c) HR-TEM-Aufnahme der Gitterstruktur eines Konus	

entlang der [110]-Richtung des Si-Kristalls, d) HR-TEM-Aufnahme eines Stapelfehlers und e) HR-TEM-Aufnahme der W- μ -Konen-Grenzfläche.....	58
Abbildung 5.14: Raman Spektren 1. Ordnung des a) unbehandelten Si-NP-Dünnsfilms und b) einzelner μ -Konen im Vergleich zu c) einer c-Si Referenz. Die Spektren sind auf den Raman Peak bei $\sim 522 \text{ cm}^{-1}$ normiert und gegeneinander entlang der Intensitäts-Achse verschoben. Einschub: Raman Spektren bei geringeren Wellenzahlen. Der breite Peak in Spektrum a) kann den amorphen Komponenten des unbehandelten Si-NP-Dünnsfilms zugeordnet werden.....	59
Abbildung 5.15: Schematische Darstellung des Diodenaufbaus.	60
Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen von a) Bereichen mit einer geringen Konendichte und b) dem daraus resultierenden Entnetzen des Isolators.	62
Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der einzelnen Teilschritte der Probenprozessierung.	63
Abbildung 6.2: a) Schematische Darstellung der Diodenstruktur und b) REM-Aufnahme eines einzelnen kontaktierten Si- μ -Konus.	64
Abbildung 6.3: Probenaufbau für die HF-Messungen. a) Schematische Darstellung der verwendeten Mikrostreifenleitung. b) Schematische Darstellung der in die Mikrostreifenleitung integrierten Diode. c) Lichtmikroskopaufnahme der in die Mikrostreifenleitung integrierten Diodenstruktur und d) Nahaufnahme der Topkontaktfläche der Diode.	66
Abbildung 6.4: a) und b) Lichtmikroskopaufnahmen der in die Mikrostreifenleitung integrierten Diodenstruktur. Eingezeichnet sind die Laserbereiche (I: Vorlasern, II: Konenformation) und die Kante der Mikrostreifenleitung (III).....	67
Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der möglichen Laserrichtungen auf dem als unteren Kontakt genutzten Teil der Mikrostreifenleitung. a) - d) Lichtmikroskopbilder der laserbearbeiteten NP-Schicht an den in der schematischen Darstellung markierten Stellen.....	68
Abbildung 6.6: Räumliches Verhalten des Laserpulses in Bearbeitungsrichtung nach ^[73,78] . Neben den Messwerten sind ebenfalls die Beiträge der zwei simultan an die Messwerte angepassten Gaußfunktionen gezeigt. Der grüne Pfeil markiert die Verfahrungsrichtung des Lasers.....	69
Abbildung 7.1: Linear aufgetragene, über mehrere Dioden pro Dotierstoffkonzentration gemittelte IU-Charakteristiken und deren als Fehlerbalken dargestellte Standardabweichung. Einschub: Vergrößerung der Kennlinie des Proben Typen I.	72
Abbildung 7.2: Aus den in Abbildung 7.1 gezeigten gemittelten IU-Kennlinien bestimmte Gleichrichtung der Dioden.....	73
Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der Diodenstruktur mit unterschiedlichen Konenhöhen.	73

- Abbildung 7.4: Über mehrere Dioden pro Dotierstoffkonzentration gemittelte IU-Kennlinien (Datenpunkte) und die jeweiligen Simulationsergebnisse (Linien) a) mit linearer Auftragung und b) als einfach logarithmischer Plot. Einschub in a): Vergrößerung der Kennlinie des Probenotypen I.74
- Abbildung 7.5: Über vier Dioden gemittelte IU- Kennlinie des Probenotypen III (Datenpunkte) und das zugehörige Simulationsergebnis unter der Annahme einer Back-to-Back-Diodenanordnung (Linie).76
- Abbildung 7.6: Linear aufgetragene IU-Charakteristiken unter Verwendung einer Al-Substratmetallisierung und die für Probenotyp Al_II als Fehlerbalken dargestellte Standardabweichung. Zudem ist zum Vergleich die gemittelte IU-Charakteristik mit als Fehlerbalken dargestellter Standardabweichung der Typ III-Diode ($p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) auf Ti/W eingezeichnet. Einschub: Vergrößerung der Kennlinie des Probenotypen Al_I.77
- Abbildung 7.7: REM-Aufnahmen nach 0 s und 30 s Sauerstoffplasmaätzzeit. Die dunkle Fläche stellt die Isolatoroberfläche dar, während die μ -Konen als helle Punkte zu erkennen sind.79
- Abbildung 7.8: Auftragung der Anzahldichte der freigeätzten Konen (schwarze Quadrate) und der mittleren Konenfläche (rote Kreise), welche aus dem Isolator herausragt, über der Sauerstoffplasmaätzzeit. Die aufgetragenen Werte wurden aus REM-Aufnahmen der Proben gewonnen.80
- Abbildung 7.9: Linear aufgetragene, gemittelte IU-Charakteristiken und als Fehlerbalken dargestellte Standardabweichung der mit unterschiedlichen Ätzzeiten hergestellten Proben. Der Sauerstoffplasmaätzschritt wurde bei gleichbleibender HF-Ätzdauer von 10 s variiert.81
- Abbildung 7.10: Aus den in Abbildung 7.9 gezeigten gemittelten IU-Kennlinien bestimmte Gleichrichtung der Dioden.82
- Abbildung 7.11: a) Linear aufgetragene gemittelte IU-Charakteristik und als Fehlerbalken dargestellte Standardabweichung der für 20 s im Sauerstoffplasma geätzten (O-Ätzen) Probe, bei welcher kein HF-Dip durchgeführt wurde und b) Auftragung als einfach logarithmischer Plot im Vergleich zu den Proben, bei welchen ein HF-Dip für 10 s durchgeführt und die O-Ätzzeit variiert wurde.83
- Abbildung 7.12: REM-Aufnahmen nach 0 s und 20 s Sauerstoffplasmaätzzeit der Proben aus der Versuchsreihe zum Einfluss der Einbettungshöhe der μ -Konen und des Probenotypen III aus der Versuchsreihe zum Einfluss der Dotierstoffkonzentration. Die dunkle Fläche stellt die Isolatoroberfläche dar, während die μ -Konen als helle Punkte zu erkennen sind. Der Maßstab ist für alle Aufnahmen gültig.84
- Abbildung 7.13: a) Linear aufgetragene gemittelte IU-Charakteristiken der in den Unterkapiteln zuvor betrachteten μ -Konen-Schottky-Dioden, hergestellt aus Si-NP

mit einer Dotierstoffkonzentration von $p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und b) – d) den Ableitungen dieser IU-Charakteristiken.....	86
Abbildung 7.14: a) 2. Ableitung und b) 3. Ableitung der in Abbildung 7.2a) gezeigten gemittelte IU-Charakteristiken der Probentypen II ($p_{\text{NP}} = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) und III ($p_{\text{NP}} = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) aus der Versuchsreihe zum Einfluss der Dotierstoffkonzentration.	88
Abbildung 8.1: Lichtmikroskopbilder zur Auswertung a) der Topkontaktfläche und b) der Leiterbahnlänge beispielhaft gezeigt für Diode III_c.....	92
Abbildung 8.2: Gemessene Ausgangsleistung der durch die Dioden generierten 2. Harmonischen für a) Probentyp II ($p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) und b) Probentyp III ($p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Der Bereich ohne Filtereinflüsse ist jeweils mit kFE gekennzeichnet und die Bereiche mit Filtereinflüssen sind grau hinterlegt. Die Farbcodierung der Proben ist aus Tabelle 8.1 übernommen.	94
Abbildung 8.3: Gemessene Ausgangsleistung der durch die Dioden generierten 3. Harmonischen für a) Probentyp II ($p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) und b) Probentyp III ($p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Der Bereich ohne Filtereinflüsse ist jeweils mit kFE gekennzeichnet und die Bereiche mit Filtereinflüssen sind grau hinterlegt. Die Farbcodierung der Proben ist aus Tabelle 8.1 übernommen.	96
Abbildung 8.4: Linear aufgetragene IU-Charakteristiken der für die Messung der höheren Harmonischen hergestellten Probentypen II (a) und III (b). Einschub: Einfach logarithmischer Plot der IU-Kennlinien. Die Farbcodierung der Proben ist aus Tabelle 8.1 übernommen.	97
Abbildung 8.5: Antennenstruktur der ersten Funketiketten ausgelegt für eine Anregungsfrequenz von 1 GHz (obere, große Antenne) und einer von der Diode erzeugten und rückgestrahlten 2. Harmonischen bei 2 GHz (untere, kleine Antenne). Auf die mit einer 2 markierten Stelle wird bei der Realisierung der Funketikette der untere Kontakt der μ -Konen-Schottky-Diode aufgebracht. Der Topkontakt der Diode wird durch eine Leiterbahn mit der mit einer 1 markierten Stelle elektrisch verbunden.....	99
Abbildung 8.6: a) Lichtmikroskopaufnahme der in die Funketikette integrierten Diodenstruktur, Einschub: Übersichtsaufnahme der Funketikette mit Markierung an der Stelle, an welcher das Mikroskopbild aufgenommen wurde und b) Nahaufnahme der Diode.....	100
Abbildung 8.7: a) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Messung der Ausgangsleistung der höheren Harmonischen, welche durch die in eine Funketikette integrierte Diode generierten werden. b) Abbildung der Abstandsmessung zwischen Funketikette und Antennen 1 und 2.....	101
Abbildung 8.8: Gemessene Ausgangsleistung der Funketikette in Abhängigkeit des Abstands zwischen den Hornantennen. Die Anregungsfrequenz beträgt 1,2 GHz	

bei 18 dBm Eingangsleistung. Gemessen wird die von der Diode erzeugte und durch die Funketikette rückgestrahlte 3. Harmonische bei 3,6 GHz.	102
Abbildung 8.9: Lichtmikroskopbilder des optimierten Topkontaktdesigns der Probe III_c_neu mit einer Topkontaktfläche von $24\,234\ \mu\text{m}^2$ und einer Leiterbahnlänge von $985\ \mu\text{m}$	103
Abbildung 8.10: Lichtmikroskopbilder der Probe III_d mit einer Topkontaktfläche von $783\ \mu\text{m}^2$ und einer Leiterbahnlänge von $948\ \mu\text{m}$	103
Abbildung 8.11: Linear aufgetragene IU-Charakteristik der Probe III_c_neu mit vergrößertem Topkontakt und breiterer Leiterbahn im Vergleich zur Probe III_c. Einschub: Einfach logarithmischer Plot der IU-Kennlinien.	104
Abbildung 8.12: Gemessene Ausgangsleistungen der durch die Probe III_c_neu und III_d generierten a) 2. Harmonischen und b) 3. Harmonischen im Vergleich zur gemessenen Ausgangsleistung von Probe III_c. Der Bereich ohne Filtereinflüsse ist jeweils mit kFE gekennzeichnet und die Bereiche mit Filtereinflüssen sind grau hinterlegt.	105
Abbildung 9.1: Schematische Darstellung der μ -Konen-Diode mit gedruckter Ag-Linie als Topkontakt.	107
Abbildung 9.2: Beispielhafte Ausschnitte der auf unterschiedlich dicke SU-8-Schichten gedruckten Ag-Linien. a) Mit einem Tropfenabstand von $20\ \mu\text{m}$ gedruckte, entnetzte Ag-Linien auf SU-8 2000.5 ($d = 650\ \text{nm}$). b) Mit einem Tropfenabstand von $20\ \mu\text{m}$ gedruckte, stabile Ag-Linien auf SU-8 2002 ($d = 2,3\ \mu\text{m}$).....	109
Abbildung 9.3: a) REM-Aufnahme des Linienquerschnitts einer gedruckten Ag-Linie auf SU-8 a) Variante I, b) Variante II und c) Variante III. Der Maßstab ist für alle Bilder gültig. Der Randbereich der eingesunkenen Ag-Linien ist rot hinterlegt. .	109
Abbildung 9.4: Beispielhafte REM-Aufnahme des Linienquerschnitts einer gedruckten Ag-Linie auf SU-8 Variante I mit einem Tropfenabstand von $10\ \mu\text{m}$. Der sich neben der gedruckten Ag-Linie befindliche SU-8-Graben ist mit einem Pfeil markiert..	110
Abbildung 9.5: a) Lichtmikroskopaufnahme einer gedruckten Ag-Linie auf in SU-8 eingebetteten μ -Konen. b) REM-Aufnahme des entnetzten Bereichs.....	110
Abbildung 9.6: Abhängigkeit der Ag-Linienbreite von der SU-8-Schichtdicke für unterschiedliche Tropfenabstände von $20\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$	111
Abbildung 9.7: Ausschnitte der bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizten gedruckten Ag-Linien auf SU-8 2002 (Schichtdicke $d = 2,6\ \mu\text{m}$). a) Mit einem Tropfenabstand von $20\ \mu\text{m}$ und b) $10\ \mu\text{m}$ gedruckte Ag-Linien bei $60\ ^\circ\text{C}$ ausgeheizt. c) Mit einem Tropfenabstand von $20\ \mu\text{m}$ und d) $10\ \mu\text{m}$ gedruckte Ag-Linien bei $70\ ^\circ\text{C}$ ausgeheizt. e) Mit einem Tropfenabstand von $20\ \mu\text{m}$ und f) $10\ \mu\text{m}$ gedruckte Ag-Linien bei $80\ ^\circ\text{C}$ ausgeheizt.....	113
Abbildung 9.8: Abhängigkeit der Eindringtiefe und Linienbreite von der Temperatur des Heizschritts direkt nach dem Druckprozess für einen Tropfenabstand von $20\ \mu\text{m}$	114

Abbildung 9.9: REM-Aufnahme des Querschnitts der gedruckten Ag-Linien auf SU-8 2002 a) bei 70 °C und b) bei 80 °C. Der Bereich der eingesunkenen Ag-Linie ist rot hinterlegt.....	114
Abbildung 9.10: Einfluss eines thermischen Sinterschritts (10 min bei 140 °C) auf den spezifischen Widerstand der gedruckten Ag-Linien. Gezeigt ist der spezifische Widerstand vor (T_0) und nach dem thermischen Sinterschritt (T_1) für unterschiedliche Tropfenabstände der gedruckten Ag-Linien. Eingezeichnet sind zudem die vom Hersteller der Ag-Tinte angegebenen durch thermische und photonische Sinterung erreichbaren spezifischen Widerstände ($Q_{\text{Ag-Tinte, therm.}}$, $Q_{\text{Ag-Tinte, photon.}}$), sowie der spezifische Widerstand von Bulk-Ag ($Q_{\text{Ag-Bulk}}$).	116
Abbildung B.1.3: Umwandlung des mittels REM aufgenommenen Graustufenbildes a) in ein Binärbild b)	137
Abbildung B.1.4: Anwendung der „Partikelanalyse“ von ImageJ. a) Binärbild vor der Analyse und b) Bild der ausgewerteten „Partikel“ nach der Analyse.	138
Abbildung C.1.2: Vergleich der Konenbildung auf einem Glassubstrat mit der Konenbildung auf einem flexiblen Substrat (Glassubstrat + Teonex® Q51 Folie). a) Übersichtsaufnahme der mit unterschiedlichen Laserenergiedichten behandelten Si-NP auf einem metallbeschichteten Glassubstrat (links) und einer metallbeschichteten Folie (rechts), sowie der REM-Aufnahmen eines auf einem metallbeschichteten Glassubstrat und auf einer metallbeschichteten Folie b) - c) mit $2,07 \text{ Jcm}^{-2}$ und d) – e) mit $3,10 \text{ Jcm}^{-2}$ behandelten Si-NP-Dünnschichten.	140
Abbildung D.2: Höhenprofil zweier übereinander gedruckter Tropfen.	142

Tabellenverzeichnis

Tabelle 6.1: Auflistung der Prozessparameter für die Materialdeposition der Metalle und den Sauerstoffplasmaätzschritt.	64
Tabelle 7.1: Auflistung der Anzahldichte der freigeätzten μ -Konen und der mittleren Konenfläche, welche aus dem Isolator herausragt, für vier unterschiedliche Proben typen. Betrachtet werden die Proben der Versuchsreihe zum Einfluss der Einbettungshöhe der μ -Konen und Proben typ III der Dotierstoffkonzentrationsreihe. Die aufgelisteten Werte wurden aus REM-Aufnahmen der Proben gewonnen.	85
Tabelle 7.2: Auflistung der Faktoren I_2^* und I_3^* der Fourierkoeffizienten bei 0 V (Arbeitspunkt der Diode) berechnet nach Formeln (20) und (21), sowie des Quotienten I_2^*/I_3^* , welcher den Wert für ΔU_{ss} angibt, für welchen die Fourierkoeffizienten I_2 und I_3 denselben Wert annehmen (gleiches Signallevel für die 2. und 3. Harmonische).....	88
Tabelle 8.1: Auflistung der vermessenen HF-Proben für p-Dotierstoffkonzentrationen von $p = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (oben) und $p = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (unten), sowie deren Topkontaktflächen und Leiterbahnlängen.	91
Tabelle 9.1: Auflistung der verwendeten SU-8-Varianten und der mit diesen Varianten realisierten Schichtdicken.	108

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/75803

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20220330-163308-1

Alle Rechte vorbehalten.