

Metallorganische Gasphasenepitaxie und Charakterisierung homoepitaktischer ZnO-Schichten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

genehmigt durch die Fakultät für Naturwissenschaften
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

von Dipl.-Phys. Sören Heinze
geb. am 22. September 1980 in Salzwedel

Gutachter: Prof. Dr. Alois Krost
Prof. Dr. Andreas Waag

eingereicht am 28. Juli 2008
verteidigt am 30. März 2009

Für meine Kinder

Für die Anderen

Für mich

Zwischen denkenden Köpfen
gilt eine innige Gemeinschaft
aller Güter des Geistes;

was Einer im Reiche der Wahrheit erwirbt,
hat er Allen erworben.¹

¹aus: „Was heißt und zu welchem Ende studiert man Universalgeschichte?“ Johann Christoph Friedrich von Schiller in seiner Antrittsvorlesung an der Universität Jena am 26. und 27. Mai 1789. Erstdruck im „Teutschen Merkur“, 1789, 4. Band, S. 105-135

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation zum Thema „Metallorganische Gasphasenepitaxie und Charakterisierung homoepitaktischer ZnO-Schichten“ selbständig ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Ich habe weder diese noch eine andere Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) an anderen Einrichtungen eingereicht.

Magdeburg, 28.07.2008 _____

(Dipl.-Phys. Sören Heinze)

Danksagung

Meinem Doktorvater Alois Krost gilt mein größter Dank für die großartigen Möglichkeiten, die ich in der Arbeitsgruppe Halbleiterepitaxie hatte. Das tollste „Erlebnis“ war allerdings abseits dieser Arbeit, als ich ihm sagte, dass ich Papa werde. In diesem Moment strahlte er eine derart fundamental ehrliche Freude aus, dass ich diese erst ca. ein halbes Jahr später wirklich deuten konnte; in dem Moment als uns Hugo im Kreissaal das erste Mal lauthals seine Präsenz mitteilte. Armin Dadgar gilt mein Dank insbesondere dafür, dass er mir frühzeitig die eigenständige Arbeit an den von mir gebrauchten Anlagen zutraute. Dadurch lernte ich unheimlich viele Dinge, die nicht in direktem Zusammenhang mit dem Thema meiner Arbeit stehen, was mir schon so manches Mal zugute kam.

Mein Dank geht auch an Jürgen Christen und seiner Arbeitsgruppe Festkörperphysik für die fruchtbare Zusammenarbeit. Dabei sei besonders Thomas Hempel für die zahlreichen FE-REM Untersuchungen und Bernd Garke für die XPS-Messungen gedankt. Frank Bertram danke ich natürlich für die KL-Untersuchungen aber auch für die Diskussionen und Informationen zu allem was die Lumineszenz des ZnO betrifft.

Fabian Schulze, Christoph Hums und Anette Diez gilt mein Dank für die Hilfe, wenn an der MOVPE-Anlage mal etwas nicht so funktionierte wie es sollte und ich mit meinem Latein am Ende war und natürlich auch für die vielen beantworteten Fragen. Hartmut Witte, Jürgen Bläsing und André Krtschil gilt mein besonderer Dank nicht nur für die zahlreichen durchgeführten elektrischen, kristallografischen und AFM-Untersuchungen, sondern insbesondere für die vielfältigen Anregungen und Diskussionen, die maßgeblich zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben. Aus genau diesem Grund geht mein Dank auch an Peter Veit und natürlich auch für die von ihm durchgeführten TEM-Untersuchungen.

Martin, Alex und Stephan führten ebenfalls Untersuchungen an meinen Proben durch, weswegen ich sehr dankbar bin, aber der eigentliche Dank geht an diese drei (und an Lars) für die meist heiteren Pausengespräche und weil ich bei ihnen immer auch mal so richtig schimpfen konnte, wenn etwas nicht so funktionierte wie ich das gern gehabt hätte.

Jana, Frank und Christian danke ich für die humorvollen Mittagspausen und die vielen Gespräche, die dann und wann zu einer Erweiterung meines Horizonts führten und Frank bin ich natürlich ganz besonders dankbar für das Apfelmus.

Natürlich möchte ich auch den weiteren Mitarbeitern der Fakultät für Naturwissenschaften für die gute Zusammenarbeit danken. Dieser Dank geht insbesondere an Jürgen Weißenborn und seine Werkstattmitarbeiter, deren Arbeit immer exzellent und schnell war, an Frau Mathies die

mit ihrer unermüdlichen Arbeit sicherlich so viel Bürokratie wie möglich von uns abhält und an Silvia Simon, weil sie meine vielen Fragen so geduldig ausgehalten hat.

Und nun der Dank an jene, bei denen sich viel zu selten bedankt wird.

Zunächst danke ich meinen Lehrern am (leider ehemaligen) Altmärkischen Gymnasium. Insbesondere gilt dieser Dank meinen Mathe- und Physiklehrern Lutz Harlfinger, Eckhard Wiencke, Achim Göllner und Bodo Potratz, die mir nicht nur ihre Freude an diesen Wissenschaften derart vermittelt haben, dass diese auch bei mir aufblühte, sondern die auch immer kreatives und selbstständiges Denken bei ihren Schülern förderten. Dies gilt auch für Ursula Raschke und Heinz und Ellen Wegerer. Allerdings gilt mein Dank diesen dreien besonders dafür, dass sie mir zeigten, wie interessant auch die anderen Naturwissenschaften sind, auch wenn ich keines dieser Fächer für mein Studium wählte.

Charles M. Schulz danke ich für seine unermüdliche Arbeit, seinen besonderen Sinn für Ironie und dafür, dass er Kindern vermittelt, dass man keine Angst vor „großen“ Wörtern haben muss. Stanisław Lem danke ich für in seine ungewöhnliche Fantasie. Während andere Autoren in ihren Geschichten immer irgendwie erd- und zeitgebunden sind, unterliegt er diesen Beschränkungen anscheinend nicht. Dies führt zu „Entführungen“ in äußerst bunte, bizarre und gedankenverdrehende fremde Universen. Und da ich gerade dabei bin, danke ich auch diesem Universum dafür, dass es so voll ist mit unendlichen Möglichkeiten.

Bei Donald Ervin Knuth und Leslie Lamport möchte ich mich dafür bedanken, dass sie ein Textverarbeitungsprogramm erarbeitet haben, dass einen NICHT früher oder später in den Wahnsinn treibt, sondern Freude an den erstellten Texten bereitet. Der Ansatz „What You Get Is What You Mean“ ist bei solch umfangreichen Arbeiten wie dieser hier logischer und besser als der „What You See Is What You Get“-Ansatz der „Konkurrenz“.

Mein Dank geht natürlich auch an meine Familie und dabei insbesondere an meine Schwiegereltern Roswitha und Manfred für das unermüdliche durchforsten dieser Arbeit nach Fehlern. Ganz besonders danken möchte ich meinem Opa, dass er aus mir einen politischen Menschen mit der Fähigkeit zum selbständigen Denken und Handeln gemacht hat.

Auch hier geht mein Dank wieder an Alex, Jan und Steffen dafür, dass ich sie als meine Freunde bezeichnen kann.

Jule und Ralf! Wie ehemals ist es immer noch einfach nur schön, dass es euch beide gibt!

Ebenso danken möchte ich Adam, Danny, Justin und Maynard und natürlich auch Cedric Bixler-Zavala, Omar Alfredo Rodriguez-Lopez und The Mars Volta Group . . . für ihre Kunst.

Hugo, ich hab dich ganz doll lieb und ich werde immer für dich da sein, wenn du mich brauchst.

Juliane, ich liebe dich!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Eigenschaften von ZnO	5
2.1	Die Kristallstruktur des ZnO	5
2.2	Dotierung von ZnO	6
2.2.1	Donatoren im ZnO	7
2.2.2	Akzeptoren im ZnO	7
2.2.3	Arsenkomplexe als flache Akzeptoren in ZnO	8
2.3	Lumineszenz im ZnO	10
2.3.1	Exzitonen im ZnO	10
2.3.2	Übergänge zu (und von) bandkantennahen Zuständen in der Bandlücke	13
2.3.3	Lumineszenz tiefer Störstellen im ZnO	14
3	Metallorganische Gasphasenepitaxie	15
3.1	Allgemeine Grundlagen der MOVPE	15
3.1.1	Thermodynamik des Wachstums	15
3.1.2	Strömungs- und Temperaturprofile im Reaktor	16
3.1.3	Die Diffusionsgrenzschicht	18
3.1.4	Prozesse beim Wachstum in der MOVPE	18
3.2	Das verwendete MOVPE-System	21
3.2.1	Aufbau der Anlage	21
3.2.2	Physikalische Eigenschaften der Quellenmaterialien	23
4	Grundlagen zu den verwendeten Charakterisierungsverfahren	25
4.1	Untersuchung der Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung	25
4.1.1	Rockingkurven	29
4.1.2	2 zu 1 Scans	30
4.1.3	ω -Scans	33
4.1.4	2 zu 1 Scans in Bragg-Brentano Geometrie	35
4.1.5	Scherreraufnahmen	37
4.1.6	Beugungstopografie	38
4.2	Differenzielles Interferenz-Kontrast-Mikroskop	39
4.3	Rasterelektronenmikroskopie	41

4.4	Atom-Kraft-Mikroskopie	42
4.5	Transmissionselektronenmikroskopie	43
4.6	Elektrische Charakterisierung der ZnO-Schichten	44
4.6.1	Der Metall-Halbleiter-Kontakt	44
4.6.2	Kapazitäts-Spannungs-Spektroskopie	45
4.6.3	Hall-Messungen zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit	46
4.7	Photolumineszenzmessungen	47
4.8	Kathodolumineszenzmikroskopie	48
4.9	Sekundärionen-Massenspektrometrie	51
4.10	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	51
5	Heteroepitaktisches Wachstum undotierter ZnO-Schichten	53
5.1	Behandlung der GaN/Al ₂ O ₃ Substrate vor der Epitaxie	53
5.2	Wachstum der Niedertemperatur-Puffer-Schicht	54
5.3	Optimierung der Hochtemperatur-ZnO-Schicht	55
5.3.1	Morphologische Untersuchungen	55
5.3.2	Kristallografische Untersuchungen	57
5.3.3	Kathodolumineszenzuntersuchungen	59
5.4	Nachweis der Bildung einer leitfähigen Zwischenschicht zwischen dem Substrat und der HT-ZnO-Schicht	60
5.5	Abschließende Bemerkungen zu den Limitierungen der Heteroepitaxie von ZnO .	65
6	Thermische Vorbehandlung der Substrate	67
6.1	Wahl der Substrate	67
6.1.1	Herstellung von zur Epitaxie geeigneten ZnO-Substraten	68
6.1.2	Die Polarität der Substrate	69
6.1.3	Physikalische Prozesse auf der Substratoberfläche während der thermischen Behandlung	71
6.2	Experimenteller Aufbau zur thermischen Behandlung der Substrate	72
6.3	Einfluss der Temperatur auf die Morphologie	74
6.4	Einfluss der Pulvermenge auf die Morphologie	75
6.5	Einfluss des Annealing auf die Morphologie von Zn-Face Substraten	78
6.6	Einfluss des Annealing auf die Kristallstruktur der Substrate	80
6.7	Einfluss des Annealing auf die Lumineszenz der Substrate	85
6.8	Einfluss des Annealing auf die elektrischen Eigenschaften der Substrate	89
6.9	Abschließende Bemerkungen zum Annealing der Substrate	90

7	Undotierte, homoepitaktisch abgeschiedene ZnO-Schichten	93
7.1	Einfluss des VI/II-Verhältnisses auf die Morphologie unter Benutzung von N ₂ O als Sauerstoffprecursor	93
7.2	Einfluss der Wachstumstemperatur und des Reaktordruckes auf die Morphologie unter Benutzung von N ₂ O als Sauerstoffprecursor	96
7.3	Der Einfluss von O ₂ als Sauerstoffprecursor auf die Morphologie	98
7.4	Kristallographische Untersuchungen mittels Röntgenbeugung	101
7.5	Photo- und Kathodolumineszenzuntersuchungen	105
7.6	Abschließende Bemerkungen zum homoepitaktischen Wachstum undotierter ZnO-Schichten	107
8	Bildung einer Zn/As/O-Legierung bei Versuchen zur Arsendotierung	109
8.1	Morphologie in Abhängigkeit vom AsH ₃ -Fluss	110
8.2	Elektronenmikroskopische Untersuchungen parallel zur Wachstumsrichtung	113
8.3	Röntgenografische Untersuchungen	116
8.4	Kristallographische Eigenschaften des Reinerit	119
8.5	Bestimmung der Arsenkonzentrationen in den Schichten mittels SIMS und XPS	121
8.6	Tieftemperatur Lumineszenzuntersuchungen	124
8.7	Abschließende Bemerkungen zur Entstehung einer Zn/As/O-Legierung	127
9	Zusammenfassung	129
	Veröffentlichungen	131
	Abkürzungsverzeichnis	133
	Literaturverzeichnis	135
	CURRICULUM VITAE	157

1 Einleitung

Zinkoxid ist ein derart vielfältig nutzbares Material, dass es wahrhaft als „Hans Dampf in allen Gassen“ bezeichnet werden kann.¹ Unter anderem wird es in Malerfarbe und medizinischen Präparaten², als UV-Blocker in Sonnenschutzmitteln, bei Vulkanisierungsprozessen und als Beimischung zu Zement und im Kühlwasser von Kernreaktoren³, als Luminophor in Leuchtstoffröhren, als Katalysator bei der Synthese von Methanol und gar als Zusatz zu Schweinefutter⁴ verwendet [Win02, Aut03, Pos04, Kli06]. Die halbleitenden Eigenschaften des ZnO werden genutzt bei der Verwendung als transparente, leitfähige Schicht beispielsweise als Frontelektrode in Solarzellen (als Alternative zu den teureren Indium-Zinn-Oxid-Schichten); als Gassensor, in Varistoren, in Schottky-Dioden oder als SAW-Einheit⁵ beispielsweise in UV-Photodetektoren [Lev75, Mit80, Cho83, Lee01, Ema04, Miy04, Kli06, Lia07b].

Obwohl sich ZnO als direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 3,3 eV [Hüm73] als optoelektronisches Bauelement im blauen und nahen ultravioletten Spektralbereich förmlich anbietet, wurden in den 50er bis 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts vor allem ZnO-Einkristalle untersucht [Mol54, Tho57, Lau60, Die61, Sch70, Shi71, Tom76, Gru81]. Dies ist sicherlich den Umständen zuzuschreiben, dass man für derartige Elemente hochqualitative dünne Schichten und sowohl n-Typ als auch p-Typ ZnO benötigt. Letzteres war (und ist) das große Problem bei der Realisierung von beispielsweise Leucht- und Laserdioden auf Basis von ZnO.⁶ Mit der Entwicklung und Verbesserung neuartiger Epitaxiemethoden, welche die Abscheidung dünner, hochqualitativer Schichten erlauben, und dem Siegeszug des GaN auf diesem Gebiet setzten insbesondere nach dem Bericht über, mittels chemischer Gasphasendeposition⁷ abgeschiedenes, p-leitendes ZnO von Minegishi et al. in Referenz [Min97] Ende der 90er Jahre weltweit starke Forschungsaktivitäten zum ZnO ein. Dies ist sicherlich den vielen Vorteilen, die ZnO gegenüber anderen halbleitenden Materialsystemen der Optoelektronik hat, zuzuschreiben. Einige dieser Vorteile seien hier kurz genannt.

¹In Anlehnung an die Hauptperson Hans Dampf aus der gleichlautenden Erzählung des in Magdeburg geborenen Schriftstellers Johann Heinrich Daniel Zschokke (1771 – 1848). Die Erzählung ist beim Projekt Gutenberg-DE unter <http://gutenberg.spiegel.de/zschokke/hansdampf/hansdampf.htm> für jedweden online gestellt.

²In Pflastern und Salben und in der Zahnheilkunde bei Wurzelkanalbehandlungen.

³Um das Korrosionsverhalten der Teile zu verbessern die mit dem Kühlwasser in Berührung kommen.

⁴Vor allem bei Ferkeln als Medikament gegen Durchfallerkrankungen (aufgrund antibakterieller Effekte) und aufgrund leistungsfördernder Effekte. Dabei werden etwa 4 g bis 7 g ZnO pro Kilogramm Futter beigemischt. Größere Beimengungen würden toxisch wirken, da Zink ein Schwermetall ist.

⁵Surface Acoustic Wave

⁶cf. Abschnitt 2.2

⁷CVD; engl.: Chemical Vapor Deposition

- Die Exzitonenbindungsenergie von 59,8 meV [Hüm73] ist sehr groß⁸ und kann in Quantenwellstrukturen sogar noch größer werden [Sun00, Col01, Chi03]. Dadurch ist exzitonische Lumineszenz sogar bei Raumtemperatur möglich.
- Durch Legierungsbildung mit Cd und Mg zu CdZnO bzw. MgZnO ist der Bandabstand variierbar zwischen 2,9 eV und 4 eV [Oht98, Mak01, Tak03, For03, Gru03, Gru04].
- ZnO weist eine hohe Resistenz gegenüber jedweder Art von (Teilchen)Strahlung auf und ist somit besonders geeignet für Raumfahrtapplikationen [Loo99b, Tuo03, Lor05].
- Es stehen großflächige ZnO-Substrate für die Homoepitaxie zur Verfügung, was prinzipiell das Wachstum defektarmer Schichten ohne großen epitaktischen Aufwand ermöglichen sollte⁹.

Aufgrund dieser Eigenschaften eignet sich ZnO für die Realisierung neuartiger (opto)elektronischer Bauelemente, von denen ich kurz auf zwei eingehen möchte, da diese die Grundlage für die Motivation meiner Arbeit sind.¹⁰

Theoretische Überlegungen [Die00, Pea03] führen zu dem Schluss, dass durch die Implantation von Übergangsmetallen ZnO in einen ferromagnetischen Halbleiter umgewandelt werden kann, mit Curietemperaturen oberhalb der Raumtemperatur. Tatsächlich ist Ferromagnetismus beim ZnO auch beobachtet worden, gar mit Curietemperaturen von bis zu 550 K [Han02, Nor03], allerdings werden diese Ergebnisse kontrovers diskutiert. So bilden sich beispielsweise Cluster und oxidische Ablagerungen der Übergangsmetallatome im ZnO die ferromagnetisches Verhalten besitzen [Guo00, Nor03, Kim04], während an Proben, in denen die Übergangsmetallatome nachweislich homogen verteilt sind, kein ferromagnetisches Verhalten festgestellt werden konnte [Che03b]. Hinzu kommt eine große Variation in dem berichteten magnetischen Verhalten, sodass gesagt werden muss, dass der mikroskopische Ursprung des Ferromagnetismus in entsprechend präparierten ZnO Schichten noch nicht vollständig verstanden ist [Özg05]. Bei erfolgreicher Umsetzung, der den theoretischen Berechnungen zugrundegelegten Annahmen¹¹, bietet diese Klasse von Materialien allerdings ein hohes Potenzial für Bauelemente mit (neuartigen) magnetischen, elektronischen und optischen Anwendungen. Dazu zählen beispielsweise effiziente Datenspeicher, elektrisch kontrollierte magnetische Sensoren und Schalter oder spinpolarisierten Lichtemittern. Dies alles wird unter dem Begriff „Spintronik“ zusammengefasst, da bei derartigen Bauelementen zusätzliche zur Ladung des Elektrons dessen Spin kontrolliert und ausgenutzt wird.

ZnO eignet sich außerdem für die Realisierung eines Polaritonenlasers¹², der auch bei Raumtem-

⁸Im Vergleich zu z. B. 20 meV bei ZnSe oder 26 meV bei GaN [Loo02].

⁹bei entsprechender Qualität der Substrate; cf. Kapitel 6 und 7

¹⁰Davon abgesehen sind dies spannende und aktuelle Themen nicht nur im Bereich der Grundlagenforschung, sondern auch in der Industrie.

¹¹Das zur Zeit größte Problem sind die geforderten hohen Löcherkonzentrationen im Bereich bis $10^{20} \cdot \text{cm}^3$ sein [Die00].

¹²Ein Polariton ist eine Kopplung zwischen einem Exziton und einem Photon.

peratur arbeitet [Gil02, Zam02]. Diese Laser benötigen nur sehr geringe Schwellwerte, um den lasenden Zustand herbeizuführen. Ebenso benötigen solcherart Laser keine Besetzungsinversion. Deswegen kann auch Licht mit allen Eigenschaften von Laserlicht durch spontane (anstatt stimulierte) Emission abgestrahlt werden. Dies ermöglicht theoretisch gar das Ein-Photonen-Lasing, was für die Quanteninformationsverarbeitung von großer Bedeutung wäre. Dass ein Bauelement mit solch phantastischen Möglichkeiten möglicherweise tatsächlich realisierbar ist, zeigen beispielsweise Untersuchungen an CdTe-Mikrokavitäten, an denen bereits Polaritonen-Lasing nachgewiesen wurde [Dan98, Bœu00].

Die Grundlage für die Realisierung (opto/spin)elektronischer Bauelemente auf der Basis von ZnO ist die Herstellung hochqualitativer dünner Schichten und deren bipolare Dotierung. Dies war die unmittelbare Motivation dieser Arbeit. Das Ziel dieser Arbeit war die Implementierung eines Prozesses zum homoepitaktischen Wachstum hochqualitativer ZnO-Schichten. Für den Prozess des Wachstums wurde die metallorganische Gasphasenepitaxie¹³ gewählt. Nach dem Wachstum wurden die Schichten standardmäßig charakterisiert. Diese Arbeit gliedert sich nach dieser Einleitung wie im Folgenden geschildert.

- Im Anschluss an die Einleitung stelle ich zunächst die grundlegenden Eigenschaften des ZnO (Kapitel 2), der MOVPE (Kapitel 3) und der Charakterisierungsmethoden (Kapitel 4) dar, die unbedingt vonnöten sind für das Verständnis der im Anschluss vorgestellten Ergebnisse.
- In Kapitel 5 werden einige Limitierungen der Heteroepitaxie von ZnO geschildert, die unmittelbar der Anlass waren, einen Prozess für die Homoepitaxie von ZnO zu finden.
- Da eine thermische Vorbehandlung der ZnO-Substrate vor dem eigentlichen Wachstum und eine detaillierte Kenntnis der Eigenschaften der Substrate vonnöten ist, wurde ein Prozess dafür ausgearbeitet und die derart behandelten Substrate genauestens charakterisiert. Dies ist in Kapitel 6 dargestellt.
- In Kapitel 7 schließlich werden die Experimente zum homoepitaktischen Wachstum von ZnO-Schichten und deren Charakterisierung ausführlich beschrieben.
- Mit Arsen als Akzeptor wurden Versuche zur p-Dotierung dieser Schichten durchgeführt. Die Untersuchungen an diesen Schichten sind in Kapitel 8 wiedergegeben.
- Abschließend folgt eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieser.

Jedes Kapitel, in dem meine eigenen Ergebnisse wiedergegeben werden, schließt mit einem Abschnitt „Abschließende Bemerkungen“ ab. Dieser Abschnitt dient nicht der Zusammenfassung des vorher Dargestellten, sondern in diesem werden die Ergebnisse in einem übergeordneten Kontext eingeordnet.

¹³MOVPE; engl.: Metal Organic Vapor Phase Epitaxy

2 Physikalische Eigenschaften von ZnO

Um die in den späteren Kapiteln dargestellten Ergebnisse zu verstehen, sind zumindest einige Kenntnisse über das Materialsystem ZnO vonnöten. Aus diesem Grunde geht dieses Kapitel auf grundlegende kristallografische, elektrische und optische Eigenschaften des ZnO ein. Dabei sei bezüglich der Wahl der Substrate zum heteroepitaktischen Wachstum auf die Dissertation [Ole07] von N. Oleynik verwiesen, da meine Arbeit auf diese früheren Ergebnisse aufbaut.

2.1 Die Kristallstruktur des ZnO

ZnO kann in drei verschiedenen Phasen kristallisieren: der hexagonalen Wurtzit-Phase, der kubischen Zinkblende-Phase und der kubischen Kochsalz-Phase. Die thermodynamisch stabile Phase (unter normalen Wachstumsbedingungen) ist die Wurtzitstruktur. Da die letzten beiden Strukturen ausschließlich auf kubischen Substraten bzw. unter sehr hohen Drücken gewachsen werden können [Des98, Ash00], gehe ich hier exklusiv auf die wurtzitische Phase ein.

Jedes Zn-Kation ist von vier O-Anionen umgeben und umgekehrt (tetraedische Koordination).¹ Abb. 2.1 zeigt die Kristallstruktur von ZnO.

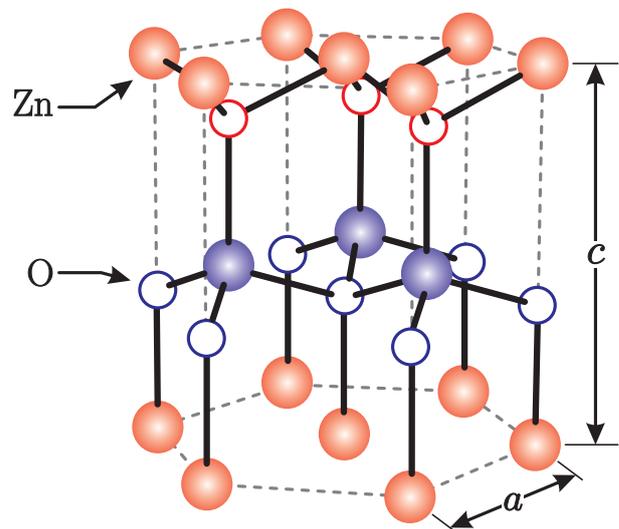


Abb. 2.1: Kristallstruktur von der hexagonalen Wurtzit-Phase von ZnO. Große volle Kugeln repräsentieren Zn-Atome, kleine leere Kugeln repräsentieren O-Atome. Die Farben korrespondieren zur Stapelfolge ABABAB... (cf. Text).

Die Wurtzitstruktur hat eine hexagonale Einheitszelle mit den Gitterkonstanten a und c . Die theoretischen und experimentellen Befunde schwanken dabei zwischen $3,2475 \text{ \AA}$ bis $3,2501 \text{ \AA}$ für den a -Gitterparameter und $5,2042 \text{ \AA}$ bis $5,2075 \text{ \AA}$ für den c -Gitterparameter bei Raumtemperatur

¹Dies gilt auch bei der Zinkblende-Phase.

und Zink-Volumenkristallen [Özg05]. Diese Phase besteht aus zwei hexagonalen Untergittern. Diese sind dicht gepackt mit jeweils einer Atomsorte und um $5/8 \cdot c$ in c -Richtung verschoben. Die Stapelfolge in c -Richtung ist ABABAB... von paarweise angeordneten Schichten aus Zn- und O-Atomen. In Abb. 2.1 entspricht A beispielsweise den blauen und B den roten Kugeln.

Die Einheitszelle wird durch die drei Basisvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{c} aufgespannt. Die ersten beiden stehen in einem Winkel von 120° zueinander und ziehen die Basalebene auf. Darauf senkrecht steht die Hauptachse \vec{c} . Abb. 2.2 zeigt die Anordnung der Basisvektoren und einige Netzebenen der Wurtzitstruktur.

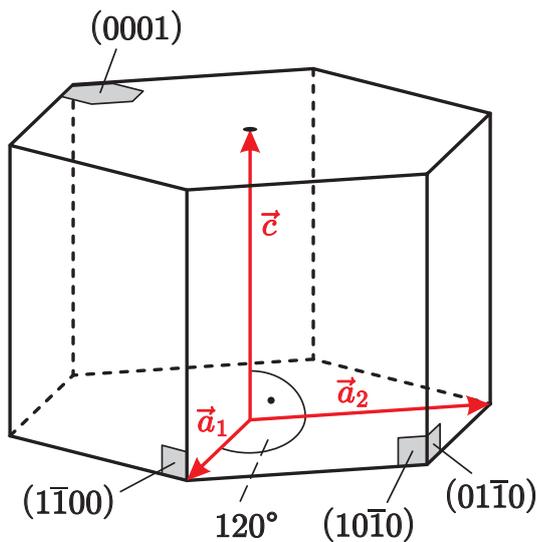


Abb. 2.2: Basisvektoren und einige indizierte Kristallflächen der hexagonalen Wurtzit-Struktur.

In c -Richtung wächst ZnO am schnellsten [Lau60]. Beim Wachstum bilden sich zahlreiche Kolumnen. Das dreidimensionale Wachstum startet an Wachstumskeimen auf der Oberfläche, welche die Zentren der hexagonalen Kolumnen sind. Die Wachstumsinseln werden mit fortdauernder Epitaxie größer, treffen schließlich aufeinander und bilden eine geschlossene Schicht. Dennoch sind die einzelnen Kolumnen verdreht und verkippt zueinander, was die kristallografische Qualität solcherart Schichten beeinflusst [For03, Ole07].

2.2 Dotierung von ZnO

Für die Realisierung optoelektronischer Bauelemente auf der Basis von ZnO ist sowohl n-leitendes als auch p-leitendes ZnO von Nöten. ZnO erweist sich allerdings als renitent der bipolaren Dotierung gegenüber. Während die n-Dotierung keinerlei Schwierigkeiten bereitet, wurde es trotz großer Anstrengungen in den letzten Jahren nicht geschafft, reproduzierbar und langzeitstabil p-Typ ZnO herzustellen. Auch beispielsweise beim ZnSe gab es lange Zeit Probleme bei der bipolaren Dotierung [Neu89], allerdings konnten diese überwunden werden durch Entwicklung neuer Methoden diesbezüglich, was der Einsatz dieses Halbleiters in Lasern eindrucksvoll beweist [Kat98, Str01, Sch02].

Es gibt zwar zahlreiche Berichte zu p-Typ ZnO, allerdings sind in nur wenigen Arbeiten plausible

Ergebnisse diesbezüglich dargestellt und die allermeisten Berichte sind in Frage zu stellen. Oft wird beispielsweise anhand von Hall-Messungen die p-Leitfähigkeit nur weniger Mikrometer dicker Schichten festgestellt, ohne dabei den Einfluss des Substrates genau zu erfassen. Außerdem ist zu beobachten, dass der generelle Trend bei derartigen Arbeiten dahin geht, dass nur ZnO mit einer schlechten Kristallqualität p-leitend wird [Yan05, Sun06, Guo07, Zha07, Tva08].

2.2.1 Donatoren im ZnO

Zinkoxid ist intrinsisch n-leitend. Dies kommt durch überschüssige Defekte wie Zn-Atome auf Zwischengitterplätzen, Sauerstofffehlstellen oder Zn-Atome auf Sauerstoffplätzen zustande, die alle als flache Donatoren wirken [Mol54, Kob83, Koh00, Zha01, Che03a]. Mithilfe der Gruppe III-Elemente B, Al, Ga, In und Tl, dem Gruppe IV-Element Si oder dem Gruppe VII Element Fluor kann die Elektronenkonzentration ebenso erhöht werden [Kob83, Min85, Min86, Lia07a]. Spezifische Widerstände bis $1,9 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ und Elektronenkonzentrationen bis $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ konnten mit diesen Elementen erreicht werden [Min85]. Das Gruppe I-Element Wasserstoff wirkt ebenso als flacher Donator in ZnO. Dies ist unabhängig davon, ob der Wasserstoff auf einem Zn- oder O-Platz oder ins Zwischengitter eingebaut wird [Mol54, Wal00, Hof02].

2.2.2 Akzeptoren im ZnO

Trotz großem Aufwand ist es bisher nur sehr wenigen Arbeitsgruppen erfolgreich gelungen p-Typ ZnO herzustellen. Der erste Bericht über eine p-Typ ZnO-Schicht stammt von Butkhuji et al. in Referenz [But92] aus dem Jahre 1992. Diese dort vorgestellte Schicht weist eine Löcherkonzentration von $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und eine Löcherbeweglichkeit von $23 \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aus. Auch in den nachfolgenden Jahren konnten nur Ladungsträgerdichten im Bereich 10^{16} cm^{-3} , spezifische Widerstände um $10\text{-}100 \Omega \cdot \text{cm}$ und Beweglichkeiten von $2 - 12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in p-Typ ZnO-Schichten erreicht werden, was allerdings nicht ausreichend ist für optoelektronische Applikationen [Min97, Ash02, Loo02, Krt05].

Die Gruppe I-Elemente Li, Na und K würden, wenn sie auf einem Zinkplatz eingebaut werden, einen flachen Donator bilden. Allerdings tendieren diese Elemente dazu, als Zwischengitteratom eingebaut zu werden. Auf einem derartigen Platz wirken diese dann allerdings als flacher Donator [Tom76, Kob83, Par02].

Die Gruppe V-Elemente N, P, As, Sb, Bi eingebaut auf einem Sauerstoffplatz, wirken als Akzeptoren. Allerdings gibt es im ZnO eine Reihe von Selbstkompensationseffekten, die der p-Dotierung entgegenwirken [Kob83, Iwa00, Zha01, Par02, Yan08]:

- Bildung natürlicher Donatordefekte;
- wie bei den Gruppe I-Elementen, wirken die Gruppe V-Elemente eingebaut im Zwischengitter oder auf dem Zinkplatz als Donatoren;

- Bildung elektrisch inaktiver Komplexe mit natürlichen Defekten.

Ein kontrolliertes Wachstum hochqualitativer ZnO-Schichten mit wenigen intrinsischen Donatordefekten ist also vonnöten, um p-Typ-ZnO herzustellen. Weiterhin ist es so, dass die potentiellen Akzeptorspezies nur eine geringe Löslichkeit im ZnO haben, bzw. deren Bindung zum Zink weniger stabil ist als die Bindung des Zinks zum Sauerstoff. Letzteres ist vermutlich der Grund dafür, dass p-Typ ZnO sich bisher immer als langzeinstabil erwiesen hat. Die Löslichkeit sauerstoffsubstituierender Dotanden kann durch Wachstum unter zinkreichen Bedingungen oder mittels der Methode der Co-Dotierung erhöht werden [Min97, Yam02, Mat03, Zun03]. Da bei der Co-Dotierung zusätzlich Liganden eingebaut werden, zu denen der Akzeptor eine starke Bindung hat, könnte damit theoretisch auch das Problem der Langzeinstabilität gelöst werden. Leider können diese codotierten Atome auch als Donator wirken. Da dies ebenso für überschüssiges Zink gilt, welches sich beim Wachstum unter sauerstoffarmen Bedingungen zwingend im ZnO befinden muss, bedeutet die Anwendung dieser Methoden nicht zwangsläufig die Herstellung von p-Typ-ZnO. Als neuester Ansatz zum Überkommen dieser Probleme ist möglicherweise das Wachstum von nicht polarem ZnO. Gangil et al. konnten in Referenz [Gan07] über p-Typ-ZnO berichten, welches mittels dieser Methode gewachsen wurde.

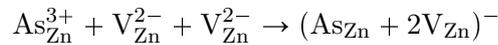
Als letztes Hindernis auf dem Weg zu p-Typ ZnO sei genannt, dass auf einem Sauerstoffplatz eingebaute Gruppe V-Elemente Akzeptorniveaus haben, die tiefer in der Bandlücke liegen als die der Gruppe I-Elemente und nicht mehr als „flache“ Akzeptoren gelten können [Par02]. Bei normalen Arbeitstemperaturen von Bauelementen sind demnach mitnichten alle Akzeptoren ionisiert.

Während N. Oleynik in seiner Dissertation [Ole07] ausführlich auf die in Magdeburg erhaltenen Ergebnisse zur Stickstoffdotierung einging, konzentrierte ich mich bei meinen Arbeiten zur Dotierung vor allem auf Arsen als Akzeptor, da mit diesem bereits vielversprechende Resultate in vorherigen Untersuchungen erzielt wurden [Dad05, Krt05, Hei07].

2.2.3 Arsenkomplexe als flache Akzeptoren in ZnO

Arsen als Sauerstoffsubstituens wirkt als Akzeptor, dessen Energieniveau liegt allerdings ca. 1 eV über der Valenzbandkante [Par02]. Dieser ist also mitnichten als flacher Akzeptor einzustufen. Als weitere Punkte gegen eine p-Dotierung mittels dieses Mechanismus spricht der große Unterschied in den Ionenradien (1,20 Å von Arsen gegenüber 0,73 Å von Sauerstoff) und dass eine Energie von mehr als 6 eV aufgewendet werden muss, um Sauerstoff durch Arsen zu ersetzen [Par02, Lim04]. Dies widerspricht den Artikeln, in denen bei As-dotierten ZnO-Schichten der erfolgreiche Einbau eines flachen Akzeptors, mit einem Energieniveau um 120 meV über dem Valenzbandmaximum, berichtet wurde, der eindeutig mit Arsen im Zusammenhang steht [Ryu03, Loo04, Dad05, Hei07]. Limpijumnong et al. schlagen deshalb in Referenz [Lim04] eine anderen mikroskopische Ursache vor, welche die experimentellen Befunde erklären könnte. Dabei wird Arsen auf einem Zinkplatz eingebaut und wirkt dort als Donator. Das Arsenatom umgeben Zinkvakanz, die ihrerseits

tiefe Akzeptoren sind [Hau75, Mah83, Zha01, Tuo03]. Zwei Zinkvakancen und ein Arsenatom auf einem Zinkplatz bilden insgesamt einen $(As_{Zn} - 2V_{Zn})$ -Komplex bei einer Bildungsenergie von nur 1,59 eV. Dieser Komplex wirkt als flacher Akzeptor mit einem Energieniveau von ca. 150 meV über der Valenzbandkante. Die Reaktion



ist exotherm und hat eine Bindungsenergie von 2,84 eV zur Folge. Der $(As_{Zn} - V_{Zn})$ -Komplex bildet sich aufgrund der Coulombwechselwirkung zweier gegensätzlicher Ladungen. Durch die Optimierung der potentiellen Energie des Gitters und einer Transformation des Arsen-Atoms in eine neue fünffache Koordinierung bildet sich anschließend der $(As_{Zn} - 2V_{Zn})$ -Komplex. Die drei Valenzelektronen des As werden an die zwei Zinkvakancen abgegeben. Das As^{3+} -Ion ist umgeben von negativ geladenen Sauerstoffionen. Ein fünftes Sauerstoffion kann sich dem As-Ion nähern, was durch die benachbarten Zinkvakancen unterstützt wird, da diese zu einer „Erweichung“ des Gitters führen. Dadurch bildet sich eine weitere starke As–O-Bindung aus (die zudem 5 % kürzer ist als eine Zn–O-Bindung), was einen zusätzlichen Energiegewinn von 0,61 eV zur Folge hat. Im linken Bild in Abb. 2.3 ist die atomare Struktur des $(As_{Zn} - 2V_{Zn})$ -Komplexes und im rechten Bild die fünffache Koordinierung des Arsens zu sehen.

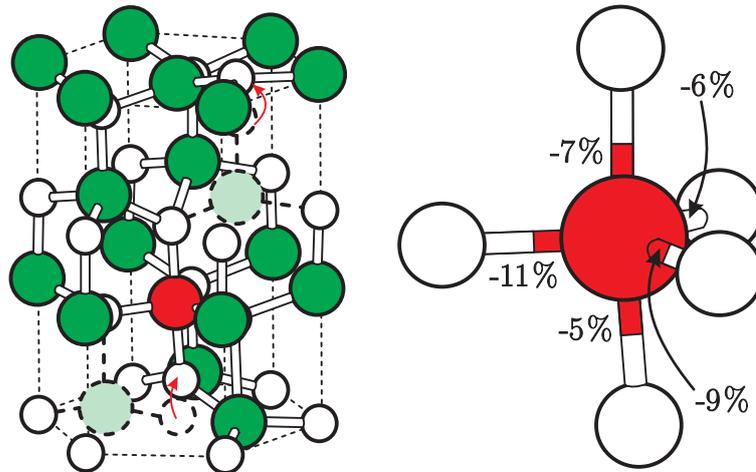


Abb. 2.3: Linkes Bild: atomare Struktur des $(As_{Zn} - 2V_{Zn})$ -Komplexes; Sauerstoff (weiße Kugeln), Zink (grüne Kugeln), Arsen (rote Kugel), fehlende Zn-Atome ((hell)grüne gepunktete Kugeln). Die Pfeile zeigen die Verschiebung des fünften Sauerstoffatoms. Rechtes Bild: Bindungslängen zwischen dem Arsenatom und den Sauerstoffatomen. Die Prozentangaben geben die Verkürzung der Bindungslängen im Vergleich zur Zn-O-Bindung wieder (nach [Lim04]).

Unterstützt wird diese These durch Ergebnisse von Wahl et al., die in Referenz [Wah05] vorgestellt werden. Sie konnten mit Hilfe von Elektronen, die beim Zerfall von radioaktivem Arsen emittiert werden und dabei eine bestimmte Winkelverteilung aufweisen², nachweisen, dass Arsen sich tatsächlich auf einem Zn-Platz einbaut, anstatt Sauerstoff zu substituieren.

²Diese Winkelverteilung ist davon abhängig davon auf welchem Gitterplatz das Arsen sich befindet.

Damit sich dieser Komplex bildet, muss während des Wachstums eine sauerstoffreiche Umgebung vorliegen. Dies ist allerdings günstig, da dadurch die Bildung von Sauerstoffvakanzanzen zumindest unterdrückt, unter Umständen gar verhindert wird [Oga00, Bør06].

2.3 Lumineszenz im ZnO

Da ZnO ein direkter Halbleiter ist [Die61], ist das Lumineszenzspektrum eine Quelle vielfältiger Informationen über den Kristall. Insbesondere kann man Aussagen darüber treffen, ob (und unter Umständen gar welche) Fremdatome im Gitter eingebaut wurden.

ZnO besitzt ein Leitungsband und drei Valenzbänder (A, B, C) mit unterschiedlichen Energien. Bei der Temperatur von flüssigem Helium beträgt die Bandlücke des ZnO $E_g = 3,4376$ eV. Der Energieunterschied zwischen dem A- und B-Valenzband ist $\Delta E_{AB} = 4,9$ meV und zwischen dem B- und C-Valenzband $\Delta E_{BC} = 43,7$ meV [Hüm73]. In Abb. 2.4 ist die Bandstruktur des ZnO am Punkt $\vec{k} = 0$ (Γ -Punkt) schematisch dargestellt.

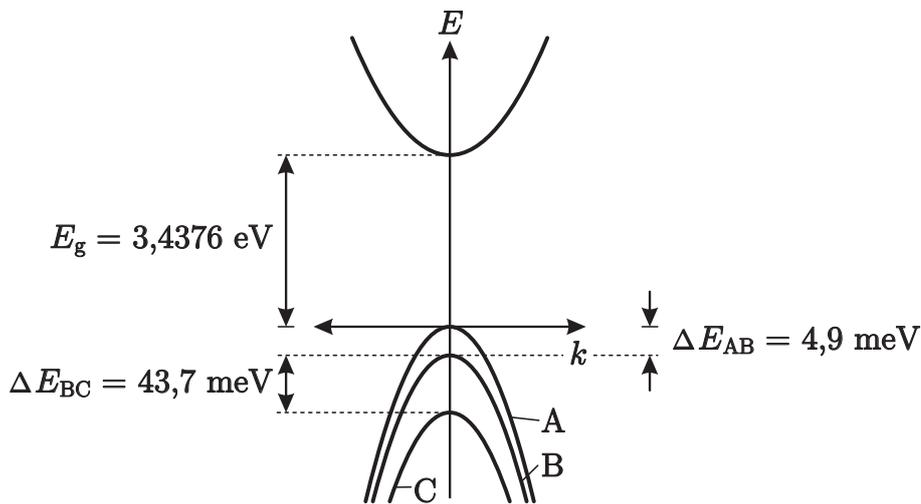


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Bandstruktur des ZnO am Γ -Punkt.

2.3.1 Exzitonen im ZnO

Freie Exzitonen im ZnO

Da es drei Valenzbänder gibt, existieren auch drei freie Exzitonen³. Da die Lochmassen aller drei Valenzbänder gleich ist, ist auch die Bindungsenergie aller Exzitonen gleich und beträgt $E_{\text{Exziton}}^b = 59,8$ meV [Hüm73, Pre88, Mey04, Kli07]. Durch Absorption von ausreichend viel Energie entstehen vor allem A-Valenzbandexzitonen, da diese die niedrigste Energie haben. Wird

³Exzitonen sind gebundene Elektronen-Loch Paare. Da N. Presser in ihrer Diplomarbeit [Pre88] die exzitonische Lumineszenz im ZnO sehr detailliert untersucht hat und dementsprechend genau auch auf die Theorie des Exzitons im Halbleiter eingeht, sei hier diesbezüglich auf diese Arbeit verwiesen.

Licht zur Anregung verwendet, bestimmt die Polarisation desselbigen, ob transversale, longitudinale oder sogenannte Triplet-Exzitonen, A_T , A_L bzw. A_F entstehen. Die Energie dieser drei freien Exzitonen ist zusammen mit den Energien aller bekannten gebundenen Exzitonen in Tabelle 2.1 im nächsten Abschnitt aufgeführt.

Gebundene Exzitonen im ZnO

Es existieren zahlreiche, an Gitterfehler wie beispielsweise Fremdatome, gebundene Exzitonen im ZnO. Die experimentellen Untersuchungen über die Natur der Störstellen an denen die Exzitonen gebunden sind (beispielsweise hinsichtlich der Frage, ob es sich dabei um Donatoren oder Akzeptoren handelt), sind widersprüchlich [Rey65, Pre88, Rod04, Rey98]. Die chemische Identität der allermeisten Störstellen ist nicht bekannt und konnte nur für vier exzitonische Linien bestimmt werden. In Tabelle 2.1 sind einige Daten zu den gebundenen exzitonischen Linien zusammengefasst. Die Referenz zur Ermittlung der Lokalisierungsenergien ist darin die Energie des A_T -Exzitons.

Tabelle 2.1: Bezeichnung, Energien und (sofern bekannt) chemische Identität der zugehörigen Störstelle der exzitonischen Rekombinationslinien im ZnO (aus [Mey04]).

Linie	Wellenlänge (nm)	Energie (eV)	Lokalisierungsenergie (meV)	Donatorbindungsenergie (meV)	chemische Identität
A_L	367,12	3,3772			
A_T	367,26	3,3759			
A_F	367,38	3,3748			
I_0	367,63	3,3725	3,4		
I_1	367,71	3,3718	4,1		
I_{1a}	368,13	3,3679	8,0		
I_2	368,19	3,3674	8,5		
I_3	368,29	3,3665	9,4		
I_{3a}	368,34	3,3660	9,9		
I_4	368,34	3,3628	13,1	46,1	H
I_5	368,86	3,3614	14,5		
I_6	368,92	3,3608	15,1	51,55	Al
I_{6a}	368,96	3,3604	15,5	53	
I_7	369,01	3,3600	15,9		
I_8	369,03	3,3598	16,1	54,6	Ga
I_{8a}	369,08	3,3593	16,6		
I_9	369,37	3,3567	19,2	63,2	In (?)
I_{10}	369,76	3,3531	22,8	72,6	
I_{11}	370,26	3,3484	27,5		

Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, kann die Zuordnung von I_9 zu Indium nicht als feststehend angesehen werden. Es könnte sich dabei ebenso um ein Exziton handeln, welches an einen intrinsischen

Gitterdefekt gebunden ist.

Bei qualitativ hochwertigem ZnO können auch die B-Valenzbandexzitonen im Spektrum auftauchen, die dann um ca. 4,9 meV zu höheren Energien verschoben sind. Abb. 2.5 zeigt den spektralen Bereich der gebundenen Exzitonen einer undotierten heteroepitaktisch abgeschiedenen ZnO-Schicht.

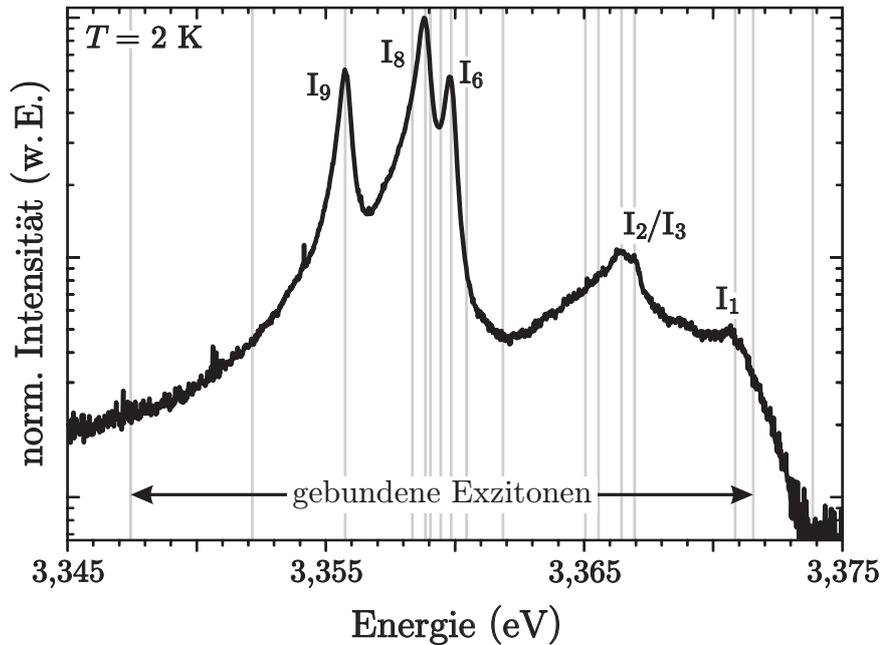


Abb. 2.5: Spektral hoch aufgelöstes Tieftemperaturphotolumineszenzspektrum einer undotierten heteroepitaktisch abgeschiedenen ZnO-Schicht. Die grauen Linien markieren die Positionen der bekannten Lumineszenzlinien der gebundenen Exzitonen nach Tabelle 2.1.

Von diesen direkt den gebundenen Exzitonen zuzuordnenden Lumineszenzkanälen abgesehen, existieren weitere, niederenergetischere Rekombinationskanäle im bandkantennahen Spektralbereich. Diese sind indirekt den gebundenen Exzitonen zuzuordnenden.

Bei der Rekombination eines gebundenen Exzitons kann ein Teil der Energie an die Störstelle abgegeben werden. Die Störstelle wird dabei in den ersten angeregten Zustand angehoben. Bei den zu dieser Art von Rekombination gehörenden Linien spricht man von Zwei-Elektronen-Satelliten⁴. Ebenso kann eine elementare Gitterschwingung, ein Phonon angeregt werden. Nur für die sogenannten optischen-Phononen ist die Abhängigkeit vom Wellenvektor für nicht zu große Beträge von \vec{k} verschwindend klein. Bei der Rekombination muss die Energie und der \vec{k} -Vektor aller beteiligten Teilchen erhalten bleiben. Obwohl sowohl für Photonen als auch für gebundene Exzitonen $\vec{k} \approx 0$ gilt, können diese dennoch longitudinal-optische Phononen (LO-Phononen) anregen. Die Energie der longitudinal-optischen-Gitterschwingungen im ZnO um $\vec{k} \approx 0$ beträgt 72 meV [Gia68]. Bei Anregung mehrerer Phononen finden sich im Spektrum die (Phonon)Repliken in entsprechenden ganzzahligen Energieabständen von der energetischen Position

⁴TES-Linien; engl.: **T**wo-**E**lectron-**S**atellites

des anregenden Rekombinationskanals. Dass der die Phononen anregende Rekombinationskanal kein Exziton sein muss, zeigt das in Abb. 2.6 dargestellte Tieftemperaturphotolumineszenzspektrum einer Stickstoff dotierten ZnO-Schicht. In diesem Falle sind fünf LO-Phononenrepliken eines Donator-Akzeptor-Paar-Überganges ((DAP) - siehe nächster Abschnitt) zu erkennen, deren Abstand jeweils ca. 72 meV beträgt.

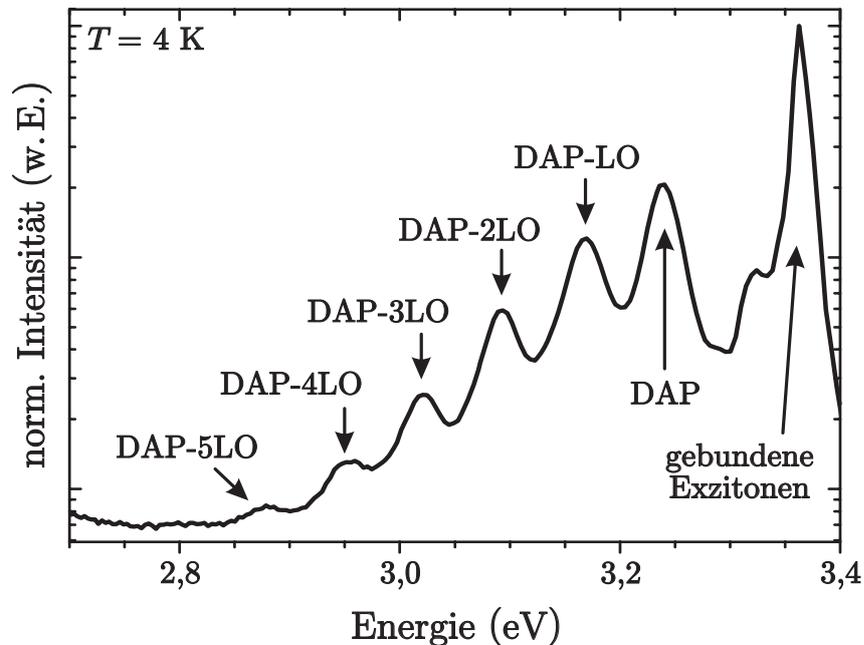


Abb. 2.6: Tieftemperaturphotolumineszenzspektren einer Stickstoff dotierten heteroepitaktisch abgeschiedenen ZnO-Schicht. Die Schicht wurde von N. Oleynik hergestellt und in seiner Dissertation [Ole07] vorgestellt. Im Originalzusammenhang werden Spektren von anderen Proben in der selben Darstellung gezeigt (siehe auch die Arbeiten von Dadgar et al. in den Referenzen [Dad04a, Dad05]). Da diese nicht der Intention dieser Abbildung in diesem Zusammenhang (Veranschaulichung von Phononenrepliken) dienlich sind, wurden diese hier weggelassen.

2.3.2 Übergänge zu (und von) bandkantennahen Zuständen in der Bandlücke

Beim sogenannten Donator-Akzeptor-Paar-Übergang (DAP) rekombiniert ein Donator gebundenes Elektron mit einem Akzeptor gebundenen Loch und es bleiben zwei ionisierte Störstellen zurück. Diese Rekombination ist nur bei tiefen Temperaturen zu beobachten, da mit steigender Temperatur die teilhabenden Komplexe dissoziieren und die Intensität der DAP-Linie stark abnimmt. Ebenso ist die Rekombination freier Elektronen aus dem Leitungsband mit einem Akzeptor gebundenen Loch, bzw. eines Donator gebundenen Elektrons mit einem freien Loch im Valenzband möglich. Ersteres nennt man auch free-to-bound- (e, A^0) und Letzteres bound-to-free-Übergang (D^0, h).

Die Energie dieser Linien ist dabei abhängig von der Lage der Energieniveaus der beteiligten Störstellen. So befindet sich beispielsweise die (e, A^0)-Linie in Stickstoff dotiertem ZnO bei 3,232 eV [Wan04] hingegen in Arsen dotiertem ZnO bei 3,305 eV [Hei07].

2.3.3 Lumineszenz tiefer Störstellen im ZnO

Um ca. 550 nm, im gelb/grünen Spektralbereich, befindet sich im ZnO-Spektrum ein breiter Peak, dessen mikroskopische Ursache verschiedenen tiefen Störstellen zugeordnet wird. Sowohl intrinsische als auch extrinsische Defekte haben Rekombinationskanäle ungefähr an der gleichen spektralen Position zur Folge. So beispielsweise liegen die Maxima der Sauerstoff- bzw. Zinkleerstellen V_O und V_{Zn} zuzuordnenden Lumineszenz um 510 nm [Van95, Lei03, Sha05] bzw. um 530 nm [Koh00, Zha05, Bør06]. Allerdings liegen im selben spektralen Bereich die Maxima der Rekombinationskanäle, die Kupfer bzw. Lithium zugeordnet werden, nämlich um 510 nm [Din69, Gar02] bzw. 570 nm [Sch70, Bør06]. Höchstwahrscheinlich tragen all diese Defekte⁵ gleichzeitig zu diesem breiten, gelb/grünen Lumineszenzkanal bei [Özg05].

⁵und auch andere wie z. B. Ga, Al, Cl oder Br [Krö54]

3 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Zur Interpretation der in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse ist ein Verständnis der grundlegenden Wachstumsprozesse vonnöten. Dies gilt ebenso, um die technischen Gegebenheiten der verwendeten Anlage – des AIXTRON AIX 200/4 RF-S Reaktors – handhaben zu können und damit die Epitaxie von ZnO zu kontrollieren. Dieses Kapitel stellt die Grundlagen des Wachstums in der metallorganischen Gasphasenepitaxie dar. Dabei wird bei allen prozessspezifischen Parametern nur auf das Wachstum von ZnO eingegangen.¹

3.1 Allgemeine Grundlagen der MOVPE

Bei der metallorganischen Gasphasenepitaxie werden die gasförmigen Ausgangsstoffe mittels eines Trägergases über ein erwärmtes Substrat geleitet. Die Precursoren werden thermisch zersetzt, wodurch die Wachstumsspezies frei werden und auf dem Substrat eine Schicht abgeschieden wird. Die Epitaxie aus der Gasphase wird bereits seit den 1960er Jahren erfolgreich zur Herstellung von Halbleitern und Halbleiterschichten wie beispielsweise GaAs [Man68] genutzt. Im Zuge der Kommerzialisierung des III-V-Halbleiters GaN, insbesondere durch optoelektronische Anwendungen, hat die MOVPE einen hohen Stellenwert in der industriellen Fertigung epitaktisch abgeschiedener, qualitativ hochwertiger Schichten eingenommen. Dies liegt unter anderem an der hohen Kontrolle der Wachstumsprozesse, der Flexibilität und den vergleichsweise niedrigen Kosten beispielsweise durch Verzicht auf Hochvakuumanlagen und dem leicht möglichen Scale-Up vom Forschungsreaktor zur kommerziellen Fertigung im Gegensatz z. B. zur Molekularstrahlepitaxie².

3.1.1 Thermodynamik des Wachstums

Das chemische Potential μ_i einer Komponente i in einem thermodynamischen System mit k Komponenten bezeichnet die Änderung der Gibbs-Energie G dieses Systems, wenn eine infinitesimale Stoffmenge n_i unter Konstanthaltung von Druck p , Temperatur T und allen anderen Stoffmengen dem System hinzugefügt wird:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq i} . \quad (3.1)$$

¹Wesentliche Teile dieses Kapitels wurden den Referenzen [Her04] und [Str96] entnommen.

²MBE; engl.: **M**olecular **B**eam **E**pitaxy

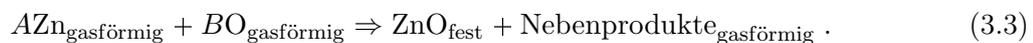
Ein System befindet sich im Gleichgewicht, wenn gilt:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0, \quad (3.2)$$

wenn also das Abführen eines Teilchens aus Teilsystem i genauso viel Energie bringt, wie es Energie kostet, ein Teilchen zum Teilsystem j hinzuzufügen. Unter der Annahme, dass in der Gasphase über dem Substrat der Festkörper gasförmig vorliegt (bzw. dessen Komponenten), heißt dies:

- (i) $\mu_{\text{Gas}} = \mu_{\text{Festkörper}}$; es herrscht Gleichgewicht zwischen beiden Systemen,
- (ii) $\mu_{\text{Gas}} > \mu_{\text{Festkörper}}$; es kommt zum Stofftransport von der Gasphase hin zum Festkörper (Wachstum),
- (iii) $\mu_{\text{Gas}} < \mu_{\text{Festkörper}}$; es kommt zum Stofftransport vom Festkörper in die Gasphase (Desorption, Ätzen).

Die treibende Kraft hinter dem Wachstum ist also das Ungleichgewicht der chemischen Potentiale und sich selbst überlassen würde das System immer zum Gleichgewicht streben. Damit das Wachstum der Schicht nicht stoppt, ist bei der MOVPE die Gasphase übersättigt. Unter Vernachlässigung nicht erwünschter Reaktionen und Zwischenprodukte lässt sich das Wachstum aus der Gasphase chemisch vereinfacht wie folgt beschreiben:



Wobei A den organischen Bestandteil des Zinkprecursors und B die Restatome des Sauerstoffprecursors darstellen. Die Pyrolyse (thermische Zerlegung) der Vorstufen erfolgt getrennt voneinander, sodass Zn und O unabhängig voneinander zum Wachstum beitragen. Die Nebenprodukte sind üblicherweise flüchtige Gase und werden mit dem Trägergas aus dem Reaktor transportiert.

3.1.2 Strömungs- und Temperaturprofile im Reaktor

Der Reaktordruck ist ein wesentlicher Parameter bei der MOVPE, da durch diesen die Strömung der Prozessgase (und damit das Wachstum) direkt beeinflusst wird. Fotiadis et al. haben in Referenz [Fot90] die Strömungslinien von Wasserstoff in einem horizontalem Reaktor in Abhängigkeit vom Reaktordruck und Gesamtfluss berechnet und mit Experimenten verglichen. Einige dieser berechnete Strömungslinien für zwei verschiedene Gasflüsse bzw. Reaktordrücke sind in Abb. 3.1 gezeigt.

Während es in dieser Simulation bei einem Gesamtfluss von 2 Standardlitern pro Minute (SLM) (Abb. 3.1 (a)) im linken oberen Teil des Reaktors zu Rückströmungen kommt, verschwinden diese bei einem doppelten Gesamtfluss (Abb. 3.1 (b)). Eine Verminderung des Drucks um eine Größenordnung führt ebenso zu einem gleichförmigeren Strömungsbild. Hohe Gesamtflüsse und niedrige

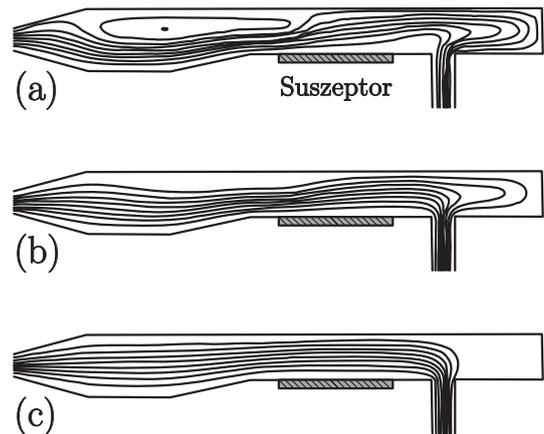


Abb. 3.1: Berechnete Strömungslinien für verschiedene Flüsse von, in einem horizontalen Reaktor strömenden, Wasserstoff. (a) 2 SLM, 1000 mbar; (b) 4 SLM, 1000 mbar; (c) 2 SLM, 100 mbar. Länge und Breite des Reaktors: 375 mm und 72 mm, Höhe des Reaktors über dem Suszeptor: 30 mm (nach [Fot90]).

Reaktordrücke verhindern demnach Turbulenzen. Dadurch erlangt man eine höhere Kontrolle über das Wachstum und glattere Schichten, da in stabilen Turbulenzen das Gas lange im Reaktor verweilen kann, was längere Gasumschaltzeiten zur Folge hätte.

Neben den Strömungsprofilen ist die Verteilung der Temperatur über dem Suszeptor wichtig für das Wachstum, da die chemischen Reaktionen temperaturaktiviert sind. Für ein uniformes Wachstum ist die Ausbildung einer definierten und gleichmäßigen Grenzschicht zum Substrat gewünscht (siehe Abschnitt 3.1.3). Bei kleinen Gasflüssen ist der Prozess der Wärmeleitung schnell genug in Bezug zu Konvektionsprozessen und es bildet sich ein Isothermenprofil, in dem die Temperatur linear mit der Höhe über dem Suszeptor abnimmt. Bei höheren Flüssen dominiert der Wärmeübertrag durch Konvektion und es bildet sich eine Grenzschicht. Änderungen des Reaktordruckes führen nur zu kleinen Änderungen des Temperaturprofils, da der Wärmetransfer bei konstantem Massenfluss unabhängig vom Druck ist [Fot90]. Abb. 3.2 zeigt die Abhängigkeit des Temperaturprofils vom Trägergas Wasserstoff oder Stickstoff.

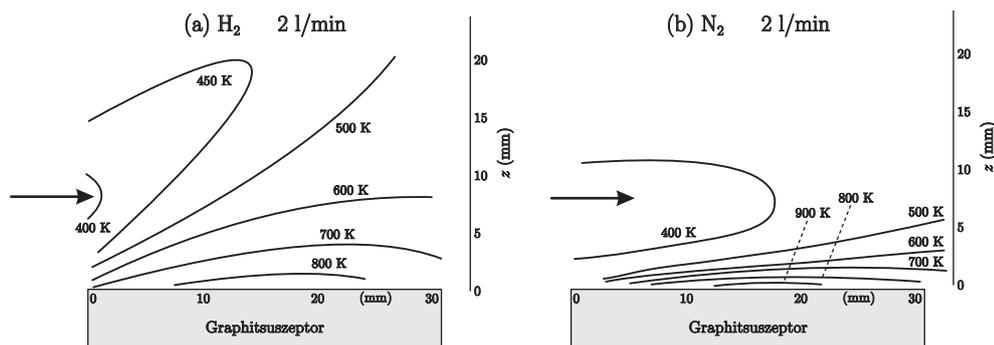


Abb. 3.2: Temperaturprofil über einem Suszeptor in verschiedenen Trägergasen: (a) H_2 , (b) N_2 bei Flüssen von 2 SLM und einer Suszeptortemperatur von 1000 K (nach [Kop90]).

Da die thermische Leitfähigkeit von Stickstoff ca. sieben mal geringer ist als die von Wasserstoff, dominiert die Konvektion in N_2 . Dadurch bildet sich eine deutliche und einheitliche Grenzschicht nahe am Suszeptor. Darauf wird die bessere Deposition in Wachstumsstudien unter N_2 als Trägergas beispielsweise bei InP zurückgeführt [Kop90].

3.1.3 Die Diffusionsgrenzschicht

In der Nähe der Substratoberfläche kommt es zu einem Konzentrationsgefälle der Wachstumspezies und dadurch zu einem Stofftransport durch Diffusion. Es entsteht eine Grenzschicht zum umgebenden Gas, in dem die Konzentration der Spezies in der Nähe des Substrates nahezu unabhängig ist von der Höhe über dem Substrat. Für die Dicke δ der Grenzschicht gilt

$$\delta \sim \sqrt{x}, \quad (3.4)$$

wobei x der Abstand vom Suszeptorrand ist. Der Gasstrom in der MOVPE verläuft parallel und laminar zur Oberfläche des Substrates. An der Substratoberfläche wird die Strömungsgeschwindigkeit nahezu null, die Temperatur nimmt hingegen zu. Abb. 3.3 zeigt den Verlauf der Dicke δ und das Verhalten wachstumsrelevanter Größen in der Diffusionsgrenzschicht.

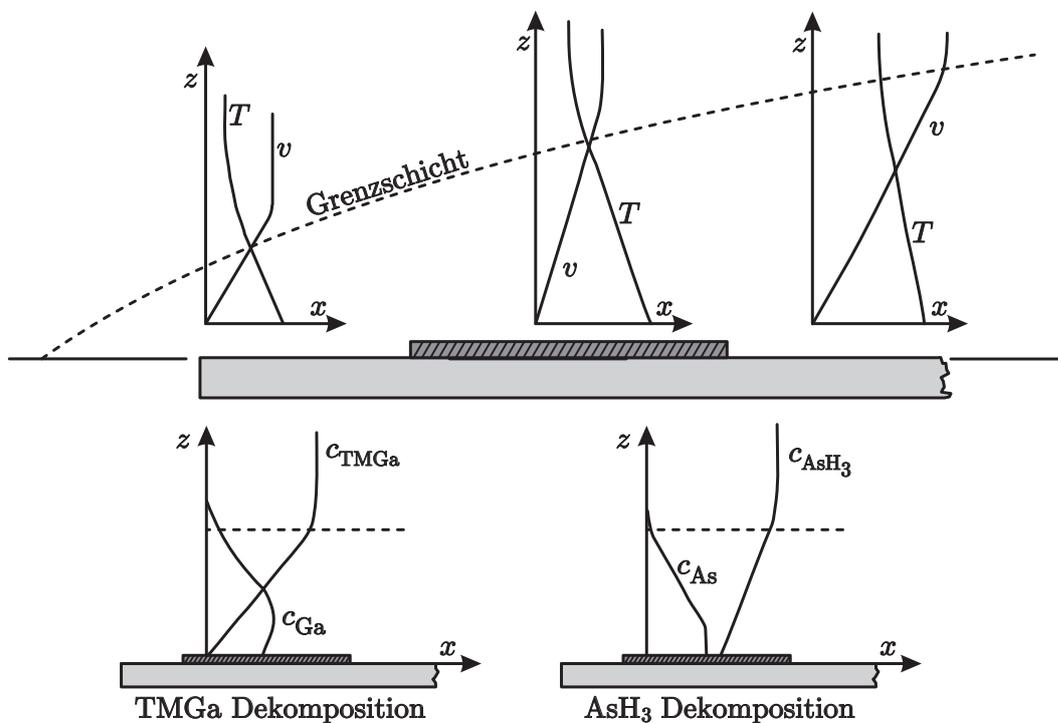


Abb. 3.3: Dicke δ (gestrichelte Linie), Temperatur- (T), Geschwindigkeits- (v), und Konzentrationsgradienten c (TMGa = Trimethylgallium, AsH_3 = Arsin), am Beispiel von GaAs, in der Diffusionsgrenzschicht (nach [Dap84]).

3.1.4 Prozesse beim Wachstum in der MOVPE

Die Prozesse, die beim Wachstum einer ZnO-Schicht auftreten, sind in Abb. 3.4 schematisch dargestellt.

Im Wesentlichen kann das Wachstum einer Schicht in vier Schritte unterteilt werden. Zunächst werden die Metallorganika zum Substrat transportiert. Hierbei können nicht erwünschte parasi-

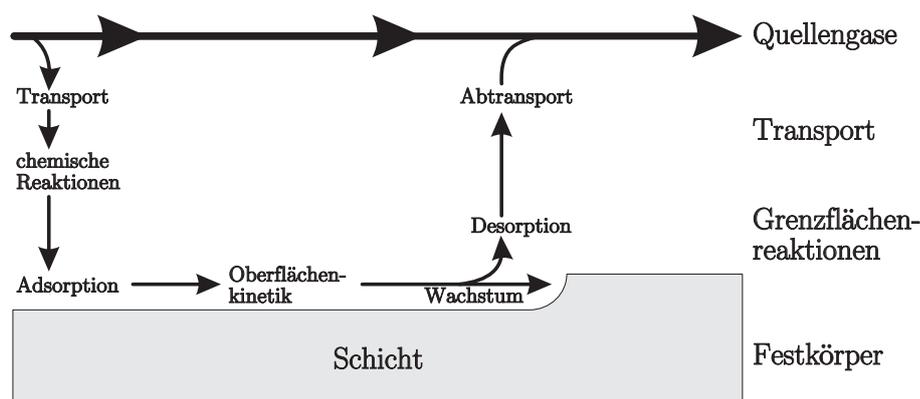


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der am Wachstum beteiligten Prozesse.

täre Reaktionen auftreten. Im ungünstigsten Fall bilden sich bereits ZnO-Kristallite, die ausfallen. Nahe der Substratoberfläche kommt es zur thermischen Zerlegung der Ausgangsstoffe und die frei werdenden Wachstumsspezies werden adsorbiert. Auf der Oberfläche können sich die Atome aufgrund ihrer kinetischen Energie noch eine Zeit lang bewegen und bauen sich in die bereits vorhandene Kristallstruktur ein. Als letztes kommt es zur Desorption und zum Abtransport nicht eingebauter Atome und der gasförmigen Nebenprodukte der Pyrolyse. Die Geschwindigkeit des Wachstums ist dabei durch den langsamsten der vier Schritte bestimmt. Abb. 3.5 veranschaulicht anhand der Änderung des chemischen Potentials zwischen den Quellgasen und dem Festkörper die Begrenzung der Wachstumsgeschwindigkeit. Das linke Bild in Abb. 3.6 zeigt schematisch die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Temperatur.

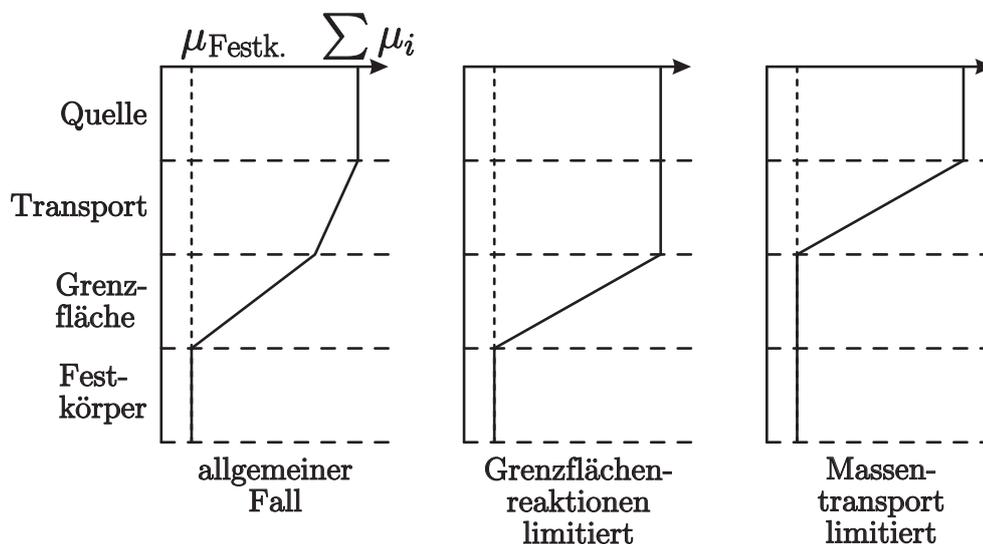


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der chemischen Potentiale innerhalb der vier in Abb. 3.4 definierten Zonen (nach [Her04]).

Die Differenz zwischen den chemischen Potentials ist die treibende Kraft hinter dem Wachstum. Im allgemeinen Fall fällt das Potential sowohl während der Transportphase als auch während der

Grenzflächenreaktionen ab. Wenn der Transport schnell vonstatten geht, wird der größte Teil des chemischen Potentials am Interface abfallen. Ist dies der Fall, wird das Wachstum durch die Schnelligkeit der Reaktionen auf der Oberfläche bestimmt. Man spricht dann vom reaktions- oder kinetisch limitierten Wachstum. Dies ist bei tiefen Temperaturen und hohen Partialdrücken der Fall. Steigt die Temperatur, nimmt die Wachstumsraten, ebenso wie die Reaktionsraten, exponentiell zu (Regime (1) in Abb. 3.6).

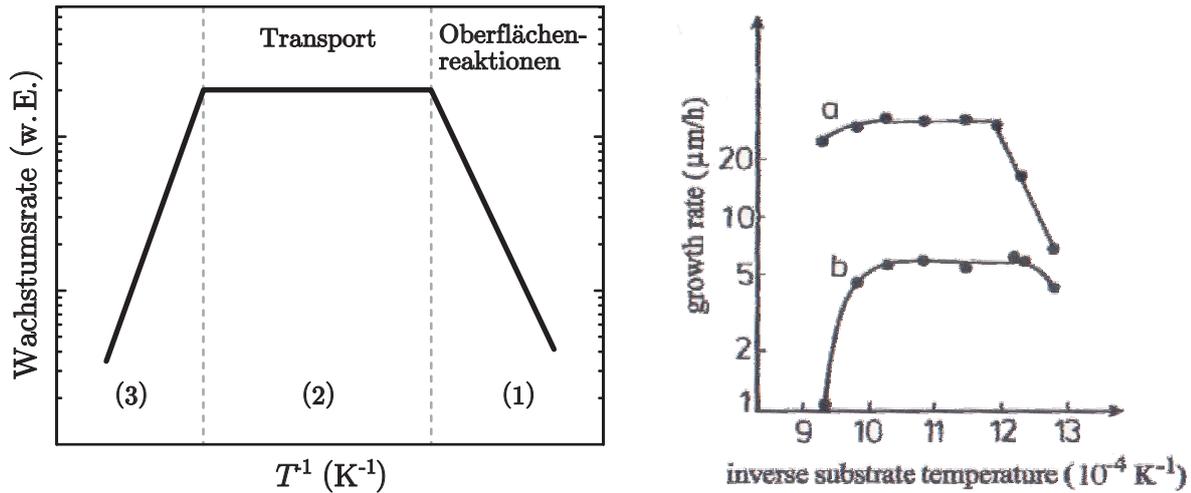


Abb. 3.6: Linkes Bild: schematische Darstellung der drei Hauptregime der temperaturabhängigen Wachstumsrate. Rechtes Bild: MOVPE Wachstumsgeschwindigkeit von GaAs in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei verschiedene Partialdrücke (aus [Her04]).

Bei hohen Temperaturen und niedrigen Partialdrücken sind die Oberflächenreaktionen schnell und der Massentransport ist der limitierende Faktor. Dadurch wird die Wachstumsgeschwindigkeit unabhängig von der Temperatur (Regime (2) in Abb. 3.6). Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Wachstumsrate wieder ab (Regime (3) in Abb. 3.6). Dies passiert aufgrund von Desorption der Wachstumsspezies von der Oberfläche und weil es aufgrund eines ausgedehnten Temperaturfeldes außerhalb des Substratbereichs bereits zu einer Prädeposition kommt.

Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumslimitierung konnte beispielsweise am Beispiel von GaAs, wie im rechten Bild von Abb. 3.6 gezeigt, nachgewiesen werden.

Auch wenn die allgemeine Chemie und Physik hinter dem MOVPE-Wachstum gut verstanden ist, so sind doch nur bei sehr wenigen speziellen Materialsystemen die genauen chemisch/physikalischen Abläufe bekannt. Es ist davon auszugehen, dass die in Gl. (3.3) gegebene Relation im Endeffekt korrekt ist, aber im Detail die involvierten Prozesse sehr viel komplizierter sind. So zum Beispiel treten bei der metallorganischen Gasphasendeposition von GaAs aus Trimethylgallium und Arsin bereits in der Gasphase mindestens 15 und auf der Oberfläche des Substrates nochmals mindestens 26 chemisch/physikalische Prozesse auf [Jen91].

3.2 Das verwendete MOVPE-System

3.2.1 Aufbau der Anlage

Die Magdeburger MOVPE-Anlage ist eine AIX 200/4RF mit einem horizontalen Reaktor.³ Zink wird in Form des Metallorganikums Dimethylzink (siehe nächster Abschnitt) in einem Edelstahlbehälter (dem sogenannten Bubbler) außerhalb des Reaktors in einem Temperaturbad aufbewahrt. Das Gruppe VI-Element Sauerstoff wird bei tiefen Temperaturen durch den Alkohol 2-Methyl-2-Propanol⁴ [Kro04] und bei hohen Temperaturen durch ein sauerstoffhaltiges Gas (Lachgas (N₂O) [Dad05] oder reiner Sauerstoff) zugeführt. Das t-BuOH wird ebenfalls in einem Bubbler und die gasförmigen Sauerstoffverbindungen in Gasflaschen zur Verfügung gestellt. Dort sind, je nach Art des verwendeten Dotierstoffes, sowohl als Metallorganika (MO) als auch als Gas verfügbar. Die Menge der angebotenen Spezies wird durch Steuerung der einzelnen Gasströme durch Massenfluss-Controller⁵ vorgegeben. Dies erlaubt die nahezu unabhängige Regelung der Quellenflüsse.

Der Gesamtdruck im Reaktor ist wählbar zwischen 20 mbar und 1000 mbar. Beim Wachstum von ZnO wird üblicherweise ein Gesamtdruck um 200 mbar eingestellt. Das Substrat liegt auf einem Graphitsuszeptor, der durch eine induktive Radiofrequenzheizung (RF-Heizung) auf Wachstumstemperaturen bis 1200 °C erhitzt werden kann.

Die Gase der Gruppe II- und Gruppe VI-Ausgangsstoffe werden getrennt zum Reaktor geführt. Eine horizontale Platte gewährleistet auch die Separation der Gase im Reaktor bis unmittelbar vor die gewünschte Reaktionszone, dem Suszeptor. Der Reaktordruck lässt sich unabhängig von den eingestellten Flüssen regeln. Abb. 3.7 zeigt die schematische Darstellung der MOVPE-Anlage und den Reaktor, bzw. Suszeptor mit eingezeichneten Gasstromrichtungen.

Die äußere Reaktorröhre ist wassergekühlt und enthält die innere auswechselbare Reaktorröhre, den sogenannten Liner. Um einen laminaren Gasstrom zu gewährleisten, hat der Liner besonders glatte Innenwände. Der Suszeptor liegt in einer Vertiefung einer wassergekühlten Quarzglasplatte und kann sich quasi reibungsfrei drehen. Dies ist durch das konstante Strömen von Stickstoff unter dem Suszeptor gewährleistet, durch den dieser ebenso in Rotation versetzt wird. Dadurch wird keine Mechanik beansprucht und ein partikelfreies Wachstum ist gewährleistet. Durch die Rotation ist die Deposition der Schichten gleichmäßiger. Der Suszeptor besteht aus Kohlenstoff und ist von einer SiC-Schicht ummantelt, die eine Reaktion mit O₂ in einer sauerstoffreichen Umgebung, wie beim ZnO-Wachstum, verhindern soll.

Der Druck im Reaktor wird mittels eines Baratrons gemessen. Aufgrund der kapazitiven Messmethodik ist die Ermittlung des Druckes gasunabhängig. Der Druck-SOLL-Wert wird mit dem Druck-IST-Wert elektronisch verglichen und die Stellung eines Drosselventils zwischen Reaktorkammer und Drehschieberpumpe geregelt. Dadurch kann im Reaktor zu allen Zeiten, auch nach

³Wesentliche Teile dieses Abschnitts sind aus Referenz [Aix98].

⁴auch Tertiär-Butanol, tert-Butylalkohol, tert-Butanol oder t-BuOH, (CH₃)₃COH

⁵MFC, engl.: Mass Flow Controller

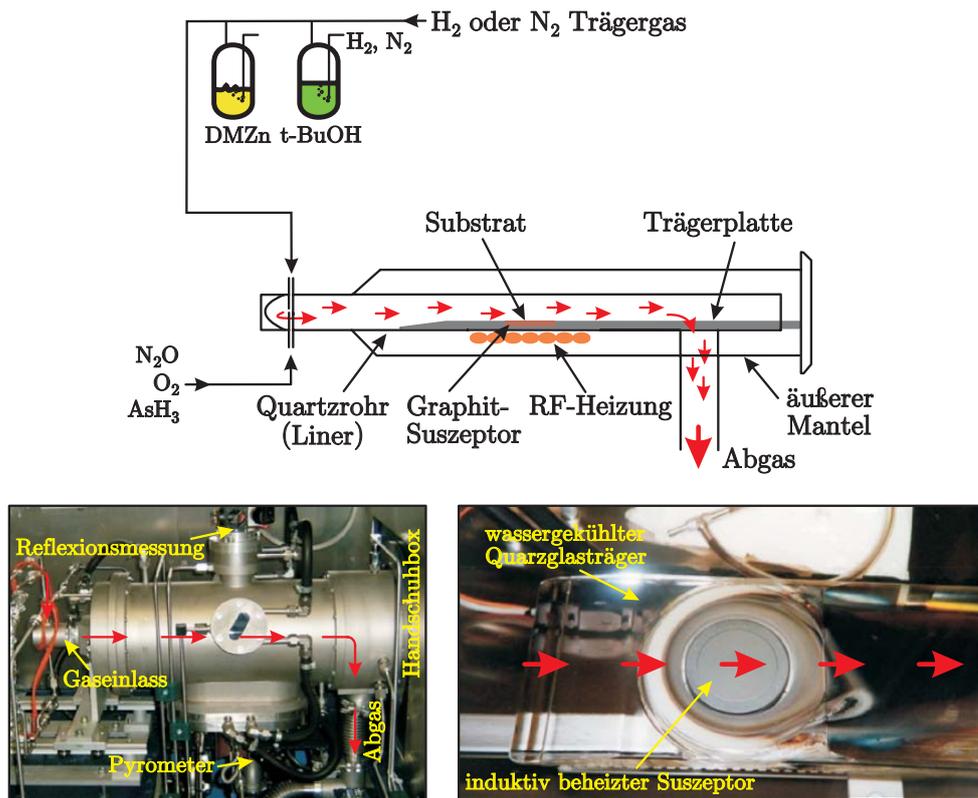


Abb. 3.7: Oberes Bild: schematische Darstellung der MOVPE-Anlage. Unteres, linkes Bild: Reaktor mit eingezeichneten Gasstromrichtungen; unteres, rechtes Bild: Quarzglasplatte mit Suszeptor und eingezeichneter Gasstromrichtung.

dem Zu- oder Abschalten von Prozessgasen, ein konstanter Druck aufrecht erhalten werden. Das Gasmischsystem besteht im Wesentlichen aus den Quellen, welche die Ausgangsstoffe enthalten und den Massenfluss-Controllern. Die MFC arbeiten nach einem Prinzip des Wärmeübertrags durch Messung der Temperaturdifferenz entlang einer geheizten kapillaren Röhre, die vom Gas durchströmt wird. Die Temperaturdifferenz ist proportional zum Massenfluss und abhängig von der Gasart. Durch das Messsignal wird ein Ventil im eigentlichen Gasstrom geregelt [Aix97]. Während N_2O bzw. O_2 in Gasflaschen vorliegen und aufgrund des hohen Dampfdruckes direkt über einen MFC in den Reaktor geleitet werden können, sind Alkohole, DMZn und andere Metallorganika üblicherweise flüssig⁶. Das Trägergas (Wasserstoff bzw. Stickstoff) wird in die Flüssigkeit (im Bubbler) geleitet und durchströmt das MO. Dabei reichert sich im Trägergas das MO an und wird so zum Reaktor transportiert. Für den Fluss Q_{MO} an MO in den Reaktor gilt:

$$Q_{MO} = Q_{Quelle} \cdot \frac{p_{MO}(T)}{p_{Bubbler}}, \quad (3.5)$$

wobei Q_{Quelle} der Gesamtfluss aus dem Bubbler (hauptsächlich also das Trägergas), $p_{MO}(T)$ der temperaturabhängige Dampfdruck des MO und $p_{Bubbler}$ der Gesamtdruck im Bubbler ist. Der

⁶Einige MO sind fest, solche wurden allerdings nicht benutzt.

Partialdruck des MO im Reaktor wird also über die Temperatur und den Druck im Bubbler und den Massenfluss des Trägergases durch den Bubbler geregelt. Ist eine weitere Verdünnungsstufe hinter den Bubbler geschaltet (z. B. um kleinste Flussmengen zur Dotierung zur Verfügung zu stellen) so gilt:

$$Q_{\text{MO}} = Q_{\text{Injektion}} \cdot \frac{Q_{\text{Quelle}}}{Q_{\text{Quelle}} + Q_{\text{Verdünnung}}}, \quad (3.6)$$

mit $Q_{\text{Injektion}}$ als dem Fluss der letztlich in den Reaktor geleitet wird und $Q_{\text{Verdünnung}}$ als dem (zusätzlichen) Fluss an Trägergas zur Verdünnung.

Jede Quelle hat eine separate Zuleitung zum Reaktor. Damit ist ein definiertes Zu- und Abschalten der Wachstumsspezies möglich. Über Dummylinien werden Druckschwankungen bei Gaszu- bzw. -abschaltungen ausgeglichen.

3.2.2 Physikalische Eigenschaften der Quellenmaterialien

Die verwendeten Ausgangsstoffe für das Wachstum von ZnO und einige wesentliche physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Verwendete Ausgangsstoffe für die Epitaxie von ZnO.

	Dimethylzink	Tertiärbutanol	Lachgas	Sauerstoff
Kurzbezeichnung	DMZn	t-BuOH	–	–
Strukturformel	$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	N_2O	O_2
Schmelzpunkt	-40°C	25°C	-91°C	-219°C
Siedepunkt	46°C	83°C	-88°C	-183°C
Dampfdruck	401 mbar bei 20°C	57 mbar bei 26°C	50,8 bar bei 20°C	–
Referenz	[Alf06]	[Alf05]	[Air06]	[Pra06]

Die metallorganischen Quellen müssen langzeitstabil und thermisch dissozierbar sein sowie einen hinreichend hohen Dampfdruck und eine hohe Reinheit besitzen.

Das Gruppe-II-Element Zn wird als metallorganische Verbindung Dimethylzink⁷ angeboten. Ebenso ist Diethylzink⁸ als Precursor geeignet [Oda85, Kau89, Kir03], wurde aber bei den in meiner Arbeit dargestellten Experimenten nicht genutzt. Aufgrund des hohen Dampfdruckes bei Raumtemperatur wird die DMZn-Quelle auf unter 0°C abgekühlt. Bei beispielsweise -10°C hat DMZn einen ca. vierfach verringerten Dampfdruck als in Tabelle 3.1 angegeben. Die Dekomposition von DMZn beginnt in Wasserstoffatmosphäre bei ca. 150°C [Mul81]. Detaillierte Untersuchungen unserer Magdeburger Arbeitsgruppe zur Verwendbarkeit verschiedener Sauerstoffprecursoren sind in den Referenzen [Ole07, Ole03a, Ole03b] vorgestellt.⁹ Dabei stellte sich heraus, dass die kristallographischen und morphologischen Eigenschaften bei tiefen Temperatu-

⁷DMZn, $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$

⁸DEZn, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$

⁹Ebenda ist auch detailliert erklärt, warum als Trägergas Wasserstoff bei tiefen Temperaturen (bis ca. 450°C) und Stickstoff bei hohen Temperaturen eingesetzt werden.

ren mit t-BuOH und bei hohen Temperaturen mit N₂O deutlich besser werden als beispielsweise mit Isopropanol oder Aceton als Gruppe-VI-Quelle. Tertiärbutanol muss aufgrund der hohen Schmelztemperatur leicht erwärmt werden. Ebenso ist darauf zu achten, dass die t-BuOH-Zuleitungen nicht zu kalt sind, damit es nicht zu einer Kondensation (und damit Verschmutzung bzw. nicht mehr definierten Flüssen) in den Leitungen kommt. Dies lässt sich durch einen simplen Heizdraht bewerkstelligen. Als Sauerstoffprecursoren zum Wachstum von ZnO eignen sich ebenso reines Wasser (H₂O) [Lau80], CO₂ [Shi81], heterozyklische Verbindungen (z. B. Furan – C₄H₄O) [Wri84], NO₂ [Sol83, Zeu02] und natürlich reiner Sauerstoff [Gha81, Shi81]. Bei einigen dieser Stoffe kommt es zu starken Vorreaktionen, welche der eigentlichen uniformen Deposition der Schicht entgegenwirken, oder diese zeigen zu langsame Wachstumsraten oder es kommt zum vermehrten Einbau von nicht erwünschten Fremdatomen [Lau80, Shi81, Oda85]. Die in der Literatur beschriebenen Schwierigkeiten beim Wachstum von ZnO-Schichten mit reinem Sauerstoff als Vorstufe [Shi81] konnten in dieser Arbeit nicht beobachtet werden, was vermutlich auf die wesentlichen technologischen Verbesserungen und dem Verwenden von DMZn anstatt DEZn zurückzuführen ist. So beispielsweise werden die Precursoren erst unmittelbar vor der Reaktionszone zusammengeführt und die Bindungsstärke der Methylgruppe an das Zinkatom ist stärker als die der Ethylgruppe [Str96]. Dadurch wird die Pyrolyse beim DEZn bereits bei kleineren Temperaturen initialisiert und es kommt zu heftigen Vorreaktionen.

Zur Dotierung mit Arsen wurde Arsin verwendet. Einige Eigenschaften dieses Precursors sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2: Einige Eigenschaften des As-Precursors Arsin.

Strukturformel	AsH ₃
Schmelzpunkt	–117°C
Siedepunkt	–62,5°C
Dampfdruck	15 bar bei 20°C
Referenz	[Mes05]

4 Grundlagen zu den verwendeten Charakterisierungsverfahren

In diesem Kapitel wird kurz auf die verschiedenen verwendeten Untersuchungsmethoden eingegangen, die zur Charakterisierung der gewachsenen Proben verwendet werden. Die Darstellungen zur Theorie oder den grundsätzlichen Aufbauten der Apparaturen hinter den Mess- und Untersuchungsmethoden sind dabei bewusst kurz gehalten und darauf beschränkt, dass die später vorgestellten Ergebnisse verstanden werden können, weil der Schwerpunkt meiner Arbeit vor allem auf dem Wachstum der ZnO-Schichten liegt.

4.1 Untersuchung der Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung

Zur Erforschung der Kristallstruktur nutzt man die Beugung von Röntgenstrahlung¹, mit Wellenlängen, die vergleichbar sind mit dem Abstand der Atome, aus.² In dieser Arbeit wird die charakteristische Strahlung des Kupfers benutzt, welche bei 1,54056 Å eine intensive Linie (die $K_{\alpha 1}$ -Linie) aufweist. Die Kupferanode wurde mit Elektronen bestrahlt, die eine Beschleunigungsspannung von 40 keV durchliefen bei Strömen zwischen 10 mA und 20 mA. Bei der Röntgen-diffraktometrie wird die gebeugte Röntgenstrahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und vom Ausfallswinkel gemessen. Der Verlauf der Intensität in Abhängigkeit von diesen Winkeln heißt Diffraktogramm und enthält Informationen über die Kristallstruktur³ der Probe.

Die Amplitude der gestreuten Welle entspricht der Gesamtheit aller Wellen, die mit den Streuzentren in Wechselwirkung getreten sind. Gemessen wird die gestreute Intensität, also das Betragsquadrat der Amplitude:

$$I(\vec{k}) \sim \left| \int \rho(\vec{r}) e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0)\vec{r}} d\vec{r} \right|^2, \quad (4.1)$$

¹Röntgenstrahlung wechselwirkt mit den Elektronen der Atomhülle. Ebenso kann man mittels Elektronen oder Neutronen die Kristallstruktur untersuchen. Neutronen wechselwirken in unmagnetischen Materialien mit den Atomkernen, in magnetischen Materialien aufgrund ihres magnetischen Moments mit den magnetischen Elektronen. Elektronen wechselwirken aufgrund ihrer elektrischen Ladung sehr stark mit Materie und haben deswegen geringe Eindringtiefen. Aus diesem Grund eignen sie sich in diesem Zusammenhang nur zur (Struktur) Analyse von Oberflächen und höchstens einige Mikrometer dicken Kristallen/Schichten.

²Wesentliche Teile und Ergebnisse dieses Abschnitts sind den Referenzen [Kit73] und [Kro07] entnommen, was nicht gesondert zitiert wird. Die Terminologie wurde dabei dem heutigen Standard angepasst.

³Eigentlich über die Dichte der Streuzentren, also die Elektronendichte.

wobei \vec{r} den Ort, \vec{k}_0 und \vec{k} den Wellenvektor der einfallenden bzw. der gestreuten Welle und $\rho(\vec{r})$ die Dichte der Streuzentren bezeichnet. Durch den Messaufbau ist gewährleistet, dass nur elastisch gestreute Strahlung gemessen wird, die Energie bleibt beim Streuprozess also erhalten, \vec{k} und \vec{k}_0 sind also vom Betrag gleich und die Differenz der beiden Vektoren

$$\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (4.2)$$

wird als Streuvektor bezeichnet. Gl. (4.1) ist aber nichts anderes als eine Fouriertransformation der Streudichte. Anschaulich gesprochen überführt eine Fouriertransformation eine im Ortsraum periodische Struktur in mehrere scharfe Peaks im reziproken Raum. Dabei gilt: je kleiner die Periode der Struktur ist, umso größer ist der Streuvektor. Da ein Kristall als eine periodische Anordnung von Atomen im Raum angesehen wird, kann somit unsere (bisher als noch völlig ohne Struktur angenommene) Streudichte als Fourierreihe geschrieben werden:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}, \quad (4.3)$$

wobei mit \vec{G} der reziproke Gittervektor eingeführt wurde. Gl. (4.3) in Gl. (4.1) eingesetzt und unter Beachtung, dass der dabei entstehende exponentielle Term im Integral der Diracschen Delta-Verteilung entspricht, führt zu der fundamentalen Erkenntnis der Röntgenbeugung, dass im Diffraktogramm nur dann ein Peak auftritt, wenn der Streuvektor gleich dem reziproken Gittervektor der Ebenenschar an der gestreut wird ist. Es gilt also die sogenannte Beugungsbedingung

$$\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}. \quad (4.4)$$

Aus dieser Gleichung folgt nahezu unmittelbar die berühmte Braggsche Gleichung (4.6), da nach der Definition des reziproken Gittervektors einer Ebenenschar hkl der Betrag desselben gleich dem zwei-pi-fachen des reziproken Abstandes d dieser Gitterebenen ist. Es folgt also:

$$\left(\frac{2\pi}{d_{hkl}}\right)^2 = |\vec{G}_{hkl}|^2 = (\vec{k} - \vec{k}_0)^2 = 2|\vec{k}|^2 (1 - \cos 2\theta). \quad (4.5)$$

wobei bei dem Term auf der rechten Seite dieser Gleichung die Energieerhaltung und die Definition des Skalarproduktes zweier Vektoren mit einfließen. Der Notwendigkeit den Winkel zwischen \vec{k} und \vec{k}_0 als 2θ zu bezeichnen ergibt sich unmittelbar aus Abb. 4.1 und führt unter Zuhilfenahme trigonometrischer Beziehungen und der Relation zwischen der Wellenlänge und dem Betrag des Wellenvektors einer Welle direkt zu der Relation:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, n \in \mathbb{N} \quad (4.6)$$

welche auf anschauliche Weise die bekannten Größen Einfallswinkel und Wellenlänge der Röntgenstrahlung, mit dem Abstand der Netzebenen verbindet (cf. Abb. 4.1).

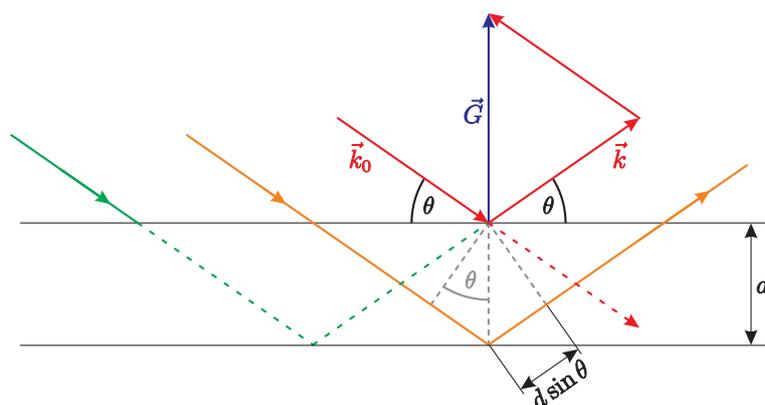


Abb. 4.1: Veranschaulichung zur Bragg-Gleichung und zur Geometrie der Vektoren. Nach Gl. (4.6) kommt es nur dann zu einem Peak im Diffraktogramm durch Interferenz der hier rot bzw. grün dargestellten Wellenzüge, wenn der grün gestrichelte (zusätzliche) Weg ($m \cdot 2d \sin \theta$, $m \in \mathbb{N}$ hier $m = 3$) ein Vielfaches der Wellenlänge der einfallenden Strahlung beträgt.

Mittels Röntgenbeugung lässt sich nicht nur der Abstand der Gitterebenen voneinander bestimmen sondern bedeutend mehr Informationen über den Kristall. Je nachdem welche Informationen man benötigt, sind unterschiedliche Beugungsgeometrien erforderlich. Der prinzipielle Aufbau zur Aufnahme von Rockingkurven, 2 zu 1 Scans und ω -Scans an Netzebenen parallel zur Oberfläche ist in Abb. 4.2 dargestellt.⁴

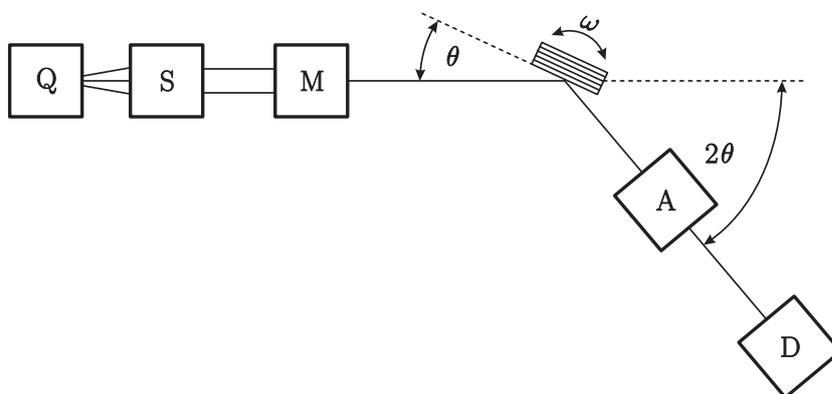


Abb. 4.2: Prinzipieller Aufbau einer röntgenografischen Anlage zur Aufnahme von Rockingkurven, 2 zu 1 Scans und ω -Scans an Netzebenen parallel zur Oberfläche. Q: Quelle der Röntgenstrahlung, S: Multilayerspiegel, M: Monochromator, A: Analysatorkristall, D: Detektor; die Streifen innerhalb der schematisierten Probe deuten die Lage der Netzebenen an.

Aus der Röntgenquelle Q tritt divergentes panchromatisches Licht aus. Ein Multilayerspiegel S dient der (Vor)Parallelisierung des Lichtes. Nach Durchgang durch einen Monochromator M ist das Licht derart parallelisiert, dass in der Beugungsebene die kleinste Divergenz des Strahls vorliegt. Desweiteren passiert nur die $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung den Monochromator. Das Licht trifft unter einem bestimmten Winkel θ auf die Probe und der Winkel des Detektors beträgt 2θ . Der

⁴Die realen Anlagen zu den verschiedenen Röntgenbeugungsmethoden werden in den entsprechenden folgenden Abschnitten vorgestellt.

Analysatorkristall A dient der Selektierung der gebeugten Strahlen, die mit dem Detektor D aufgenommen werden sollen. Nur die gebeugte Strahlung die unter dem Braggwinkel auf den Analysatorkristall fällt, kann diesen passieren. Sämtliche Strahlung, die diese Bedingung nicht erfüllt (beispielsweise durch nicht passende Winkel oder Wellenlängen), wird absorbiert. Der Analysatorkristall wird mittels des Primärstrahles in der Nullstellung ($2\theta = 0$) und auf die $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung justiert und dann starr mit dem Detektor verbunden.

Der prinzipielle Aufbau einer Röntgenanlage zur Aufnahme von 2 zu 1 Scans und ω -Scans an Netzebenen senkrecht zur Wachstumsrichtung ist in Abb. 4.3 dargestellt. Da der Winkel α zwischen Probe und einfallendem Röntgenstrahl sehr klein sein muss, spricht man von Messungen unter streifendem Einfall oder GIID-Messungen⁵. Wie in der Einfügung in Abb. 4.3 dargestellt, ist (anders als im symmetrischen Fall) der (Einfalls)Winkel α nicht mit dem Braggwinkel θ (dieser ist auf die Netzebenenchar an der die Streuung stattfindet bezogen) gleichzusetzen.

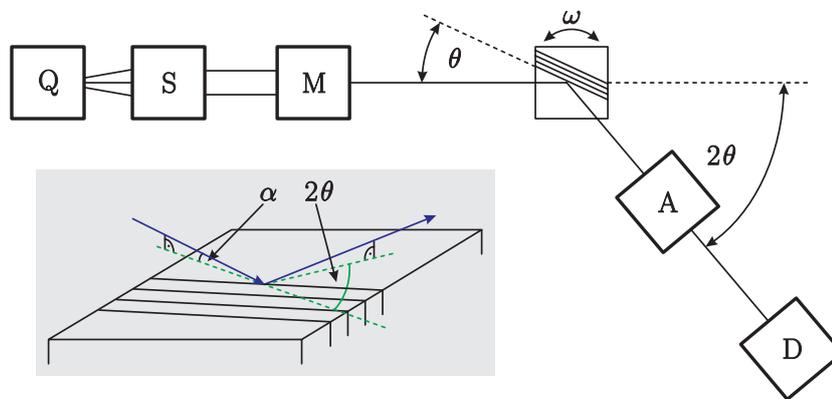


Abb. 4.3: Prinzipieller Aufbau einer Röntgenanlage zur Aufnahme von 2 zu 1 Scans und ω -Scans an Netzebenen senkrecht zur Oberfläche. Q: Quelle der Röntgenstrahlung, S: Multilayerspiegel, M: Monochromator oder Sollerkollimator, A: Analysatorkristall oder Sollerkollimator, D: Detektor. Einfügung: Veranschaulichung des Unterschiedes zwischen dem Einfallswinkel der Strahlung bezüglich der Probenoberfläche α und dem Braggwinkel unter dem die Streuung stattfindet. Die Streifen innerhalb der schematisierten Probe deuten die Lage der Netzebenen an.

Da bei GIID-Messungen der Einfallswinkel α der Röntgenstrahlung im Bereich des Winkels der Totalreflexion liegt (ca. $0,3^\circ$), ist das wechselwirkende Volumen sehr klein und somit auch die Intensität der gebeugten Strahlung. Da insbesondere bei heteroepitaktisch gewachsenen Proben, aufgrund der Mosaizität, ohnehin nur ein kleiner Teil der Kristallite die Beugungsbedingung erfüllt, kann bei GIID-Messungen an solcherart Proben kein Monochromator verwendet werden, da dieser einen zu hohen Intensitätsverlust der Röntgenstrahlung zur Folge hat. Aus diesem Grunde wird nur ein Sollerkollimator zur Parallelisierung des Röntgenlichts und anstelle des Analysatorkristalls verwendet. Die Auflösung bei der Verwendung von Sollerkollimatoren ist deutlich geringer und dieser filtert auch nicht der $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -Strahlung. Deswegen können diese nur dann verwendet werden, wenn der Einfluss der Kristallqualität auf die Breite und Form der Reflexe, beispielsweise durch Verdrehung der einzelnen Kristallite zueinander, größer ist als der Einfluss

⁵Grazing Incidence In plane Diffraction

der Gerätefunktion. Der gerätebedingte Einfluss auf diese Größen ist bei der Bestimmung physikalischer (Proben)Parameter zu beachten.

Bei der Untersuchung von Einkristallen (oder anderen Proben mit herausragenden kristallografischen Qualitäten)⁶ würde mit dieser Anordnung allerdings nur die Gerätefunktion gemessen werden, welche keinerlei Informationen über die Probe enthält. Deswegen muss in solch einem Fall die bereits beschriebene Kombination aus Multilayerspiegel, Monochromator und Analysatorkristall verwendet werden. Da hierbei deutlich mehr Kristallvolumen die Beugungsbedingung erfüllt, stellt die verminderte Intensität der Röntgenstrahlung anders als im ersten Fall kein Problem dar. Solcherart Messungen werden als hochauflösende GIID-Messungen bezeichnet.

4.1.1 Rockingkurven

Zur generellen Bestimmung der kristallografischen Qualität einer Probe nutzt man zunächst eine sogenannte Rockingkurve. Bei der Aufnahme von Rockingkurven mittels der in Abb. 4.2 dargestellten Anordnung der Elemente wird kein Multilayerspiegel zur (Vor)Parallelisierung des Lichtes und kein Analysatorkristall verwendet. Der Detektor erfasst jedwede Strahlung, die in einen bestimmten Raumwinkelbereich gebeugt wird. In diesem Fall spricht man von einem sogenannten offenen Detektor. Die Probe wird zur Analyse um den Winkel ω gedreht. Bei einer Rockingkurve handelt es sich um einen ω -Scan bei offenem Detektor. Es wird also über eine Verteilung von Streuvektoren unterschiedlicher Länge und Richtung integriert.

Zur Aufnahme von Rockingkurven wurde ein Philips MRD⁷ mit einer Kupferfeinfokusröhre in Punkt Fokus Geometrie benutzt. Die Größe des Brennflecks betrug ca. 1 mm^2 . Die wesentlichen Elemente dieser Anlage sind in Abb. 4.4 dargestellt.

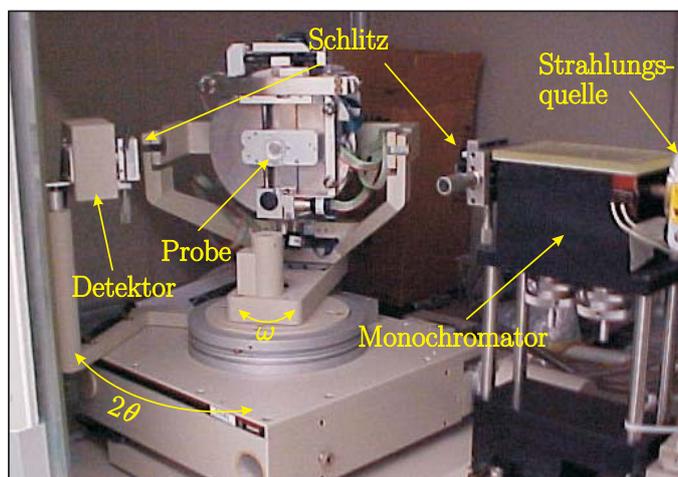


Abb. 4.4: Philips MRD; realer Aufbau zur Aufnahme von Rockingkurven (cf. Text).

Die Geometrie des Bartelsmonochromators⁸ ist derart, dass der Strahl nach dem Durchgang durch diesen seine Richtung nicht ändert. Dieser Monochromator absorbiert jedwede Strahlung,

⁶cf. Abschnitt 6.6

⁷Materials Research Diffractometer

⁸vierfach Ge(220)-Einkristallmonochromator

die nicht die Beugungsbedingung an den Netzebenen des Monochromators erfüllt⁹, was zu einem Verlust in der Intensität der Röntgenstrahlung führt. Durch den Bartelsmonochromator beträgt der Durchmesser des Röntgenstrahls in der Beugungsebene¹⁰ nur noch ca. 1 mm (was bei der Aufnahme von lokalen Rockingkurven durch einen Schlitz noch weiter auf 0,12 mm verkleinert werden kann¹¹), womit auf der Probe ein Gebiet von ca. 4 mm Breite bestrahlt wird (bzw. ca. 400 μm bei lokalen Rockingkurven). Der Winkelbereich, über den der Detektor integriert, beträgt ca. 2°.

Handelt es sich bei der untersuchten Probe um einen perfekten Einkristall, so reicht diese relativ simple Messung bereits aus, um dies festzustellen. Dies ist leider bei den im Zuge dieser Arbeit untersuchten Proben nicht der Fall. Sämtliche Abweichungen vom perfekten Einkristall wirken sich auf die Breite und Form der gemessenen Rockingkurven aus, allerdings lässt sich mittels dieser Methode meist nicht feststellen, welcher Art diese Störungen sind. Aus diesem Grund müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

4.1.2 2 zu 1 Scans

2 zu 1 Scans (auch 2:1-Scans oder $\theta/2\theta$ -Scans) liefern eine Vielzahl von Informationen über die Kristallstruktur einer Probe. Die vermutlich fundamentalste Aussage über einen Kristall, die man aus 2 zu 1 Scans gewinnen kann, ist der Abstand der Netzebenen¹². Des Weiteren lässt sich beispielsweise auf Verspannungen¹³, Schichtdicken¹⁴, Mischverhältnisse¹⁵ oder bestimmte Eigenschaften von Übergittern schließen [Kro96]. Dabei unterscheiden sich die Aufbauten zu den Röntgenmessungen je nachdem, ob man die Netzebenen parallel oder senkrecht zur Oberfläche untersuchen will. Für den ersten Fall wird die selbe prinzipielle Anordnung wie der zur Aufnahme von Rockingkurven, in Abb. 4.2 dargestellte, verwendet. Der Unterschied im Aufbau liegt in nur zwei Dingen. Es befindet sich zum einen zwischen dem Bartelsmonochromator und der Quelle ein Multilayerspiegel, der das divergente Licht der Quelle bereits vor Durchgang durch den Monochromator parallelisiert, wodurch der Intensitätsverlust durch selbigen wesentlich geringer ist. Außerdem ist zum anderen zwischen der Probe und dem Detektor noch ein Analysatorkristall¹⁶. Die zur Aufnahme von 2:1-Scans verwendete Anlage war ein Seiffert XRD 3003 mit einer Kupferfeinfokusröhre im Strichfokusbetrieb, deren wichtigsten Elemente in Abb. 4.5 gezeigt sind. Bei der Messung wird der Einstrahlwinkel θ geändert und simultan der Winkel des Detektors um 2θ . Durch dieses Prinzip ist gewährleistet, dass der Streuvektor der detektierten Strahlung immer senkrecht auf der Netzebenenchar steht. Ändert sich der Abstand der Netzebenen, so ändert sich zwar die Länge des reziproken Gittervektors, aber nicht dessen Richtung. Prinzi-

⁹durch „falsche“ Winkel oder Wellenlängen

¹⁰Die Beugungsebene wird durch die Strahlungsquelle und den Detektor aufgespannt.

¹¹cf. Abschnitt 6.6

¹²Gitterkonstanten

¹³Aufgrund einer Verschiebung des Beugungsreflexes bzgl. unverspannten Einkristallen.

¹⁴durch Oszillationen

¹⁵z. B. in ternären Verbindungen wie AlInN

¹⁶Ge(220)-Einkristall

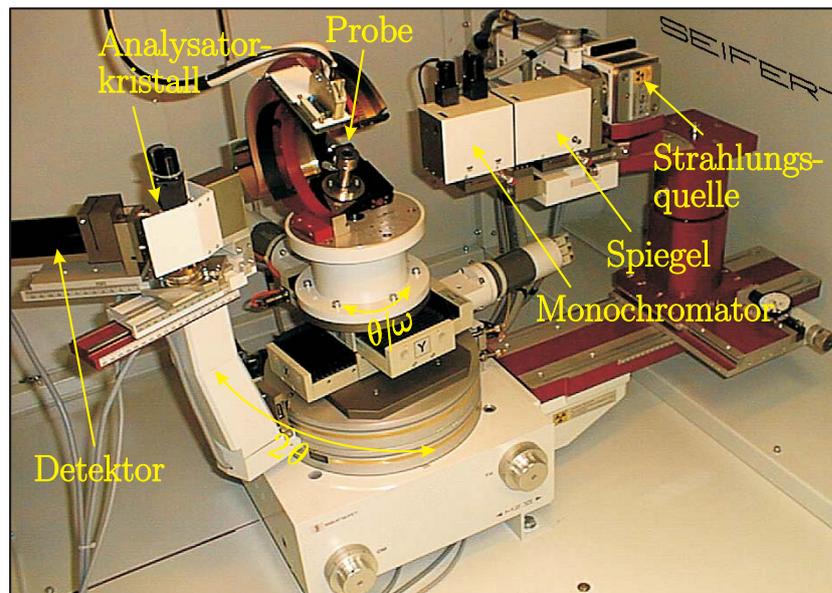


Abb. 4.5: Seifert XRD 3003; realer Aufbau zur Aufnahme von 2:1 Scans und ω -Scans an Netzebenen parallel zur Oberfläche und für hochauflösende GIID-Messungen (cf. Text).

piell ist es möglich, dass beispielsweise verkippte Netzebenen mit anderem Netzebenenabstand zum Signal beitragen, aber dabei hat dann der Beugungsvektor auch eine andere Richtung als der, der eigentlich untersuchten Netzebenenschar und wird durch den Analysatorkristall gefiltert¹⁷. Verkippte Netzebenen tragen also nicht zum Signal bei. Eine Abschätzung hat ergeben, dass bei heteroepitaktisch gewachsenen Proben nur ca. 10% aller Kristallite zum Signal beitragen [Blä08]. Alle zu den Beugungsreflexen im Diffraktogramm beitragenden Netzebenenscharen sind also parallel zueinander. Unterschiedliche Abstände zwischen den Netzebenen äußern sich durch Beugungsreflexe, die an unterschiedlichen Positionen (Winkeln) liegen.

Abb. 4.6 zeigt zwei Beispiele für $\theta/2\theta$ -Scans von ZnO-Schichten. Bei der schwarzen Kurve handelt es sich um einen 2 zu 1-Scan am (0002)-Reflex einer heteroepitaktisch auf einem GaN/Saphir-Template abgeschiedenen ZnO-Schicht. Bei $2\theta = 34,532^\circ$ ist der GaN-Reflex zu erkennen und bei $2\theta = 34,467^\circ$ der ZnO-Reflex. Aus diesen Positionen lässt sich auf c -Gitterkonstanten von $c_{\text{GaN}} = 5,191 \text{ \AA}$ und $c_{\text{ZnO}} = 5,200 \text{ \AA}$ schließen. Bei der blauen Kurve wurde eine auf einem ZnO-Substrat homoepitaktisch abgeschiedene ZnO-Schicht vermessen. Aus dem Nichtvorhandensein von mehreren Peaks kann man darauf schließen, dass die Schicht mit derselben c -Gitterkonstante gewachsen ist wie das Substrat. Aus der Position des ZnO-Reflexes bei $2\theta = 34,428^\circ$ leitet sich direkt ab, dass $c_{\text{ZnO}}^{\text{homoepitaktisch}} = 5,207 \text{ \AA}$, was mit dem von Kisi und Elcombe in Referenz [Kis89] berichteten Wert für unverspanntes ZnO übereinstimmt. Der Vergleich der beiden Positionen der ZnO-Reflexe zeigt, dass das heteroepitaktisch gewachsene ZnO tensil verspannt ist.

Bei 2:1-Scans zur der Bestimmung der Gitterkonstante senkrecht zur Wachstumsrichtung wur-

¹⁷Der Analysatorkristall selektiert nach der Richtung des gebeugten Lichts.

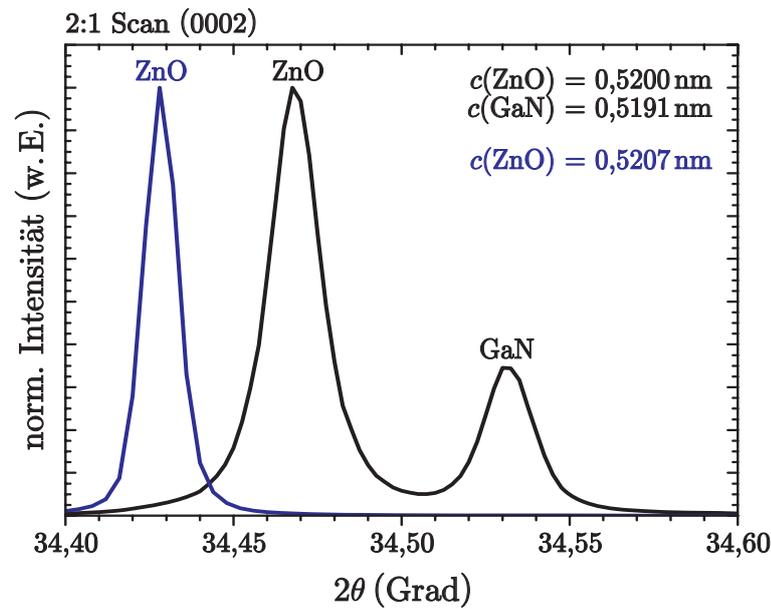


Abb. 4.6: 2 zu 1-Scans von ZnO-Schichten am. Schwarze Kurve: auf GaN/Saphir heteroepitaktisch abgeschiedene ZnO-Schicht; blaue Kurve: auf ZnO-Substrat homoepitaktisch abgeschiedene ZnO-Schicht.

de für normale GIID-Messungen ein Seiffert URD 6 verwendet¹⁸, dessen zentrale Elemente in Abb. 4.7 gezeigt sind. Für hochauflösende GIID-Messungen wurde die bereits oben vorgestellte Seiffert XRD 3003 verwendet, wobei die Probe um 90° gekippt wurde. Die Auflösung des Gerätes ist in diesem Fall 12 Bogensekunden.

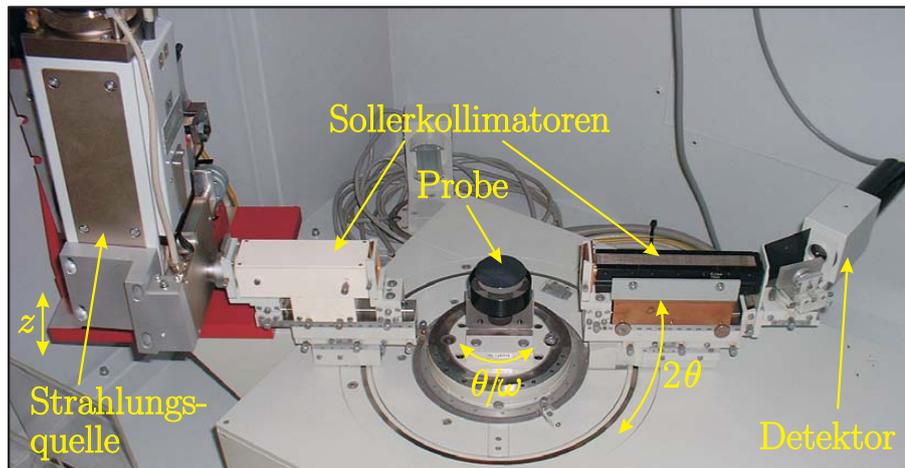


Abb. 4.7: Seiffert URD 6; realer Aufbau zur Aufnahme von GIID-2:1 Scans und $-\omega$ -Scans (cf. Text).

Abb. 4.8 zeigt je einen 2:1-Scan einer normalen GIID-Messung und einer hochauflösenden GIID-Messung am $(10\bar{1}0)$ -Reflex.

¹⁸Universelles Röntgen Diffraktometer

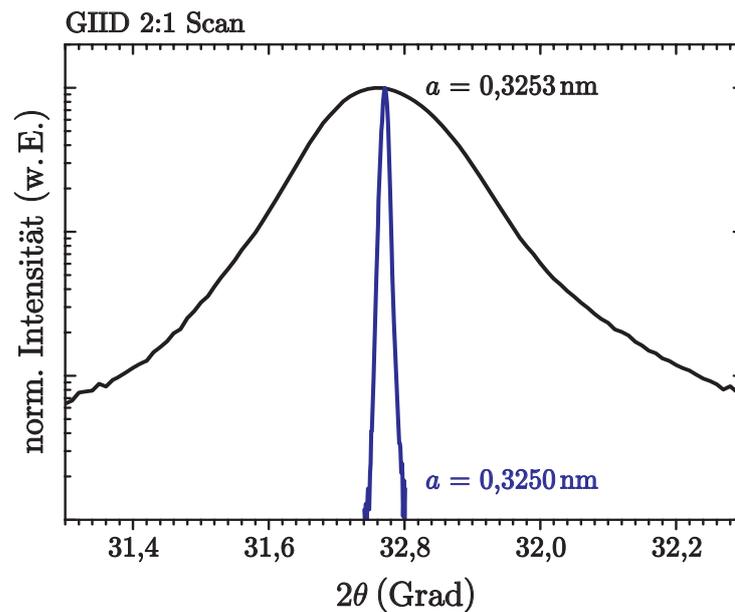


Abb. 4.8: GIID 2 zu 1-Scans von ZnO-Schichten um den $(10\bar{1}0)$ -Reflex. Schwarze Kurve: heteroepitaktisch abgeschiedene ZnO-Schicht; blaue Kurve: hochauflösende GIID-Messung einer homoepitaktisch abgeschiedenen ZnO-Schicht.

Die schwarze Kurve ist wiederum eine Messung an einer heteroepitaktisch abgeschiedenen Schicht. Zu größeren Winkeln hin ist der Einfluss der $\text{CuK}\alpha_2$ -Strahlung als Schulter zu erkennen. Dies muss bei der Bestimmung der Gitterkonstante aus der Peakposition berücksichtigt werden, was aber automatisch durch das benutzte Auswertprogramm Analyse geschieht. Der ermittelte Wert für die a -Gitterkonstante beträgt $a = 3,253 \text{ \AA}$. Die Unterschiede zur hochauflösenden GIID-Messung an einer homoepitaktisch abgeschiedenen Schicht (blaue Kurve) sind zum Teil sehr gravierend und offenbaren die deutlich bessere strukturelle Qualität dieser Schicht. In diesem Fall kann auch wieder direkt aus der Lage des ZnO-Reflexes die a -Gitterkonstante zu $a_{\text{homoepitaktisch}} = 3,250 \text{ \AA}$ bestimmt werden. Wiederum ist eine tensile Verspannung der heteroepitaktischen Schicht direkt aus dem Unterschied dieser zwei Werte zu erkennen.

4.1.3 ω -Scans

Mit den oben beschriebenen Methoden kann nichts über die Verkipfung oder Verdrehung der einzelnen Kristallite einer Schicht ausgesagt werden.¹⁹ Dazu muss man sogenannte ω -Scans von den entsprechenden Reflexen machen. Ein Maß für die Verkipfung der einzelnen Kristallite zueinander ist die Halbwertsbreite (FWHM²⁰) eines ω -Scans am (0002) Reflex. Hingegen ist die

¹⁹ Im folgenden ist bei Verwendung der Begriffe „Verkipfung“ bzw. „Verdrehung“ (und Entsprechendes) immer dasselbe bezüglich der ZnO-Kristallite zueinander gemeint; damit werden also die Parameter bezeichnet, welche oft mit den englischen Begriffen „tilt“ bzw. „twist“ bedacht werden. Bei Verwendung dieser zwei Begriffe ist in der gesamten Arbeit nicht die Verkipfung bzw. Verdrehung der Schicht (Kristallite) bezüglich des Substrates gemeint.

²⁰ engl.: **F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum; volle Breite auf halber Höhe

Halbwertsbreite eines ω -Scans am $(10\bar{1}0)$ Reflex ein Maß für die Verdrehung der einzelnen Kristallite zueinander.

Zur Aufnahme von ω -Scans werden die gleichen Beugungsanordnungen verwendet wie für die 2 zu 1 Scans, die in Abb. 4.5 und Abb. 4.7 gezeigt sind. Hierbei ist allerdings 2θ fest und die Probe wird um ω gedreht. Es muss also zunächst durch einen 2:1-Scan die Lage der interessierenden Reflexe bestimmt werden. Hat die zu untersuchende Schicht Bereiche mit unterschiedlichen Gitterkonstanten, so kann man die Verdrehungen bzw. Verkippungen dieser verschiedenen Bereiche unabhängig voneinander untersuchen. Durch Variation des Winkels ω bei festem 2θ ist der Betrag des Streuvektors immer gleich, aber die Richtung ändert sich ständig. Bei einem 2:1-Scan würden derart gestreute Wellen vom Analysatorkristall gefiltert werden. Durch Änderung von ω wird die Probe derart gedreht, so dass nach und nach die verkippeten Kristalle dergestalt in die Richtung des Detektors zeigen, dass deren zugehöriger Streuvektor die Beugungsbedingungen im Analysatorkristall erfüllt. Im linken Bild von Abb. 4.9 sind schematisch einige (ausschließlich) zueinander verkippete Kolumnen und die Richtung des Beugungsvektors, einer an Netzebenen parallel zur Probenoberfläche gestreuten Welle, dargestellt.

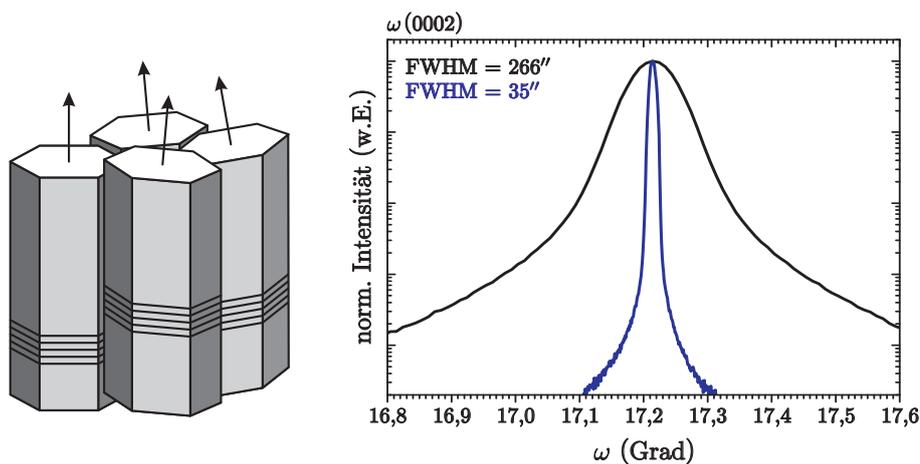


Abb. 4.9: Linkes Bild: schematische Darstellung zueinander verkippeter ZnO-Kolumnen und Streuvektor dieser Kolumnen; die Netzebenen an denen die Welle gestreut wird sind angedeutet. Rechtes Bild: ω -Scans am (0002) -ZnO-Reflex einer heteroepitaktisch (schwarze Kurve) und einer homoepitaktisch gewachsenen Probe (blaue Kurve).

Im rechten Bild von Abb. 4.9 sind zwei ω -Scans am (0002) -ZnO-Reflex einer heteroepitaktisch (schwarze Kurve) und einer homoepitaktisch (blaue Kurve) gewachsenen Schicht zu sehen. Die heteroepitaktische Schicht weist aufgrund der sich ausbildenden Mosaizität einen sehr viel höheren Grad an Verkippung auf als die homoepitaktische Schicht. Dies zeigt deutlich die fast achtfach höhere Halbwertsbreite des ω -Scans. Im Gegensatz zu den zwei hier gezeigten ω -Scans stehen die in Abschnitt 6.6 gezeigten ω -Scans verschiedener ZnO-Substrate. Dort tauchen beispielsweise in den in Abb. 6.13 gezeigten (hochauflösenden) GIID- ω -Scans mehrere deutlich voneinander zu trennende Reflexe auf. Dies ist durch Grobkristalle, aus denen das untersuchte Substrat besteht, zu erklären, die alle die gleiche a -Gitterkonstante haben aber eben (in diesem dort gezeigten Fall)

verdreht zueinander sind. Da es sich dabei um nur einige wenige Grobkristalle handelt, führt dies nicht zu einer homogenen Verbreiterung des ω -Scans.

4.1.4 2 zu 1 Scans in Bragg-Brentano Geometrie

Die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung von polykristallinen Schichten ist in 2 zu 1 Scans, mit der bereits vorgestellten Anordnung der Elemente des Versuchsaufbaus, sehr gering. Dies ist der zueinander beliebigen Orientierung der Kristalle zuzuschreiben, sodass nur ein verschwindend kleiner Anteil Kristallite dieser Schicht die Beugungsbedingung erfüllt. Ein Ausweg bietet die Bestrahlung einer großen Fläche auf der Probe mit einem divergenten Strahl. Dabei ist der Einstrahlwinkel für jede Stelle auf der Probe ein anderer. Allerdings befinden sich auch an jeder (makroskopischen) Stelle genügend Kristallite mit passender Orientierung, sodass diese die Beugungsbedingung erfüllen und die gebeugte Intensität stark erhöht wird. Dieses Prinzip ist durch einen 2:1-Scan in Bragg-Brentano Geometrie zu realisieren. Die Anordnung der Elemente bei diesem Versuchsaufbau ist in Abb. 4.10 dargestellt.

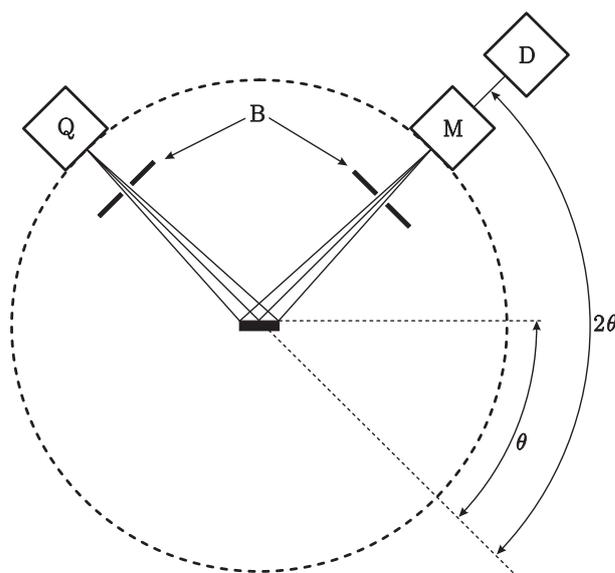


Abb. 4.10: Prinzipieller Aufbau einer Röntgenanlage zur Aufnahme von 2 zu 1 Scans an Netzebenen parallel zur Oberfläche in Bragg-Brentano Geometrie. Q: Quelle der Röntgenstrahlung, B: (motorisierte) Blenden, M: Sekundärmonochromator, D: Detektor.

Die Quelle der Röntgenstrahlung Q und der Detektor D (eigentlich der Detektorschlitz, was aber unerheblich ist) befinden sich auf einem Kreis, in dessen Mitte die Probe liegt. Dies ist deswegen sinnvoll, weil das gebeugte Licht auf den Kreis fokussiert wird. Die Blenden dienen zur Einstellung der Divergenz des Röntgenstrahles. Das Diffraktogramm solcherart Messungen ist ein 2 zu 1 Scan über einen großen Winkelbereich. Dadurch werden Informationen zu allen Netzebenen, die parallel zur Probenoberfläche liegen, gewonnen. Der Nachteil dieser Methode liegt vor allem in der schlechteren Auflösung im Vergleich zu den oben vorgestellten $\theta/2\theta$ -Scans. Solcherart Messungen wurden an einem Siemens D5000 mit Kupferfeinfokusröhre in Strichfokusbetrieb durchgeführt. Die wesentlichen Elemente dieser Anlage sind in Abb. 4.11 gezeigt. Der Sekundärmonochromator ist ein gekrümmter, hochtexturierter Graphit (0002) Kristall. Durch

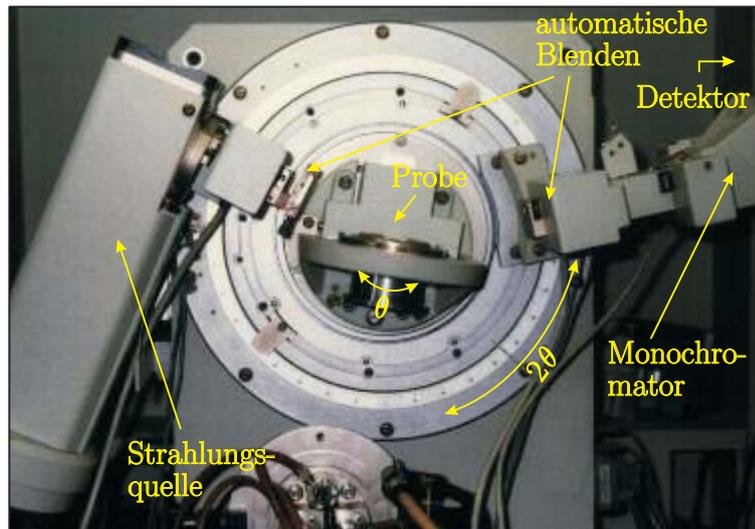


Abb. 4.11: Siemens D5000; realer Aufbau zur Aufnahme von 2 zu 1 Scans in Bragg-Brentano Geometrie (cf. Text).

die Motorisierung der Blenden wurde die beleuchtete Probenfläche konstant gehalten. Zur Auswertung der auftauchenden Reflexe diente eine umfangreiche elektronische Datenbank²¹.

Abb. 4.12 zeigt einen 2:1 Scan in Bragg-Brentano Geometrie an ZnO-Pulver und einem *c*-Achsen orientierten ZnO-Substrat.

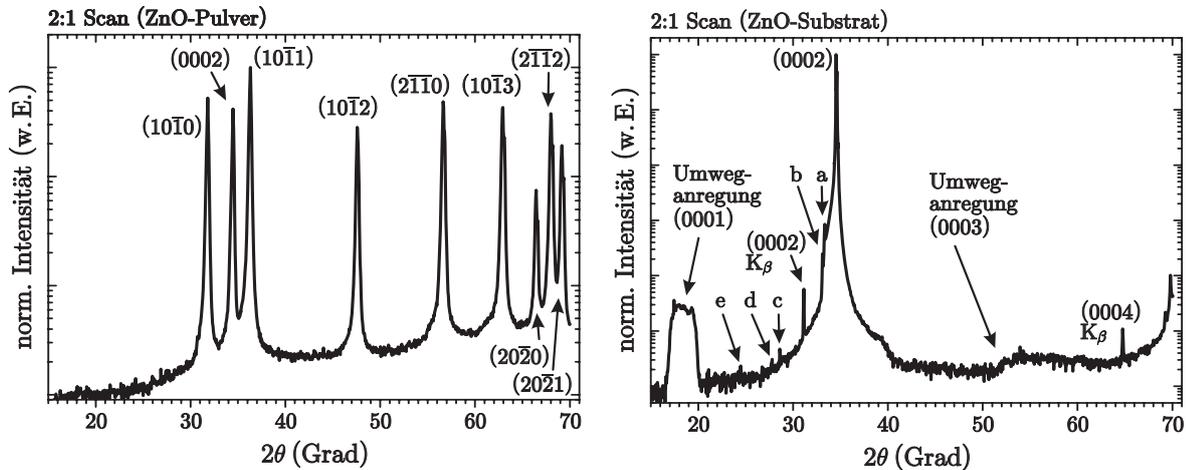


Abb. 4.12: 2:1 Scan in Bragg-Brentano Geometrie an ZnO-Pulver und einem *c*-Achsen orientierten Substrat mit Zuordnung der Beugungsreflexe zu den entsprechenden Kristallebenen.

Die verschiedenen Beugungsreflexe geben die beliebige Orientierung der vielen einzelnen Kristalle, aus denen sich das Pulver zusammensetzt, wieder. Bei dem *c*-Achsen orientierten Substrat (oder entsprechenden epitaktischen ZnO-Schichten) sind natürlich nur entsprechende Beugungsreflexe zu sehen, die Gitterebenen parallel zur Oberfläche zuzuordnen sind. Der (0002)-Reflex

²¹Powder Diffraction File des Joint Committee on Powder Diffraction Standards

zeigt eine um sechs Größenordnungen höhere Intensität, da wesentlich mehr Volumen als bei einem Pulver nur zu diesem einen Reflex beiträgt. Deswegen ist auch ein (0002)- und ein (0004)-Beugungsreflex zu sehen, der durch die CuK_{β} -Linie zustande kommt. Ebenfalls diesem Umstand sind die breiten Peaks um $2\theta \approx 18^\circ$ und $2\theta \approx 55^\circ$ zuzuschreiben. Bei diesen handelt es sich um (0001)- bzw. (0003) Umweganregungen.²² Als besonders erstaunlich, aber ebenso dem oben genannten Umstand zuzuschreiben, sind die als a-e markierten Beugungsreflexe. An exakt diesen Stellen treten bei Messungen an unterschiedlichen Substraten gleicher Art immer diese (wenn auch sehr schwachen) Reflexe auf. Diese Linien kommen durch die charakteristische Strahlung des Wolframs zustande. Wolfram ist der Elektronenemitter in der Röntgenröhre und auf dem Kupfertarget lagert sich mit zunehmender Zeit der Benutzung dieser Röhre nach und nach Wolfram ab. Diese Strahlung ist also bei Nichtverwendung eines Monochromators immer vorhanden. Die Reflexe a und b bzw. c und d sind der Beugung der $\text{WL}_{\alpha 1, \alpha 2}$ - bzw. $\text{WL}_{\beta 1, \beta 2}$ -Strahlung und der Reflex e gar der Beugung der $\text{WL}_{\gamma 1}$ -Strahlung an der (0002)-Ebene zuzuordnen.

Dieser letzte Abschnitt ist absichtlich etwas ausführlicher formuliert. Ich möchte deutlich machen, dass in 2:1 Scans eigentlich immer alle Reflexe, auf jeden Fall solche mit hohen Intensitäten, identifiziert werden können, da seit langer Zeit ganze Generationen von (im weitesten Sinne) Materialforschern die Methoden der Röntgenbeugung nutzen, um alle denkbaren Stoffe zu charakterisieren. Dennoch traten in dieser Arbeit im Zuge solcher Messungen Ergebnisse zutage, welche im Kapitel 8 zu finden sind, deren endgültige Identifizierung sich unter anderem darauf stützt, dass eben nicht alle auftretenden Reflexe identifiziert werden können.

4.1.5 Scherreraufnahmen

Während normale Diffraktogramme mit Punktdetektoren immer nur einen Schnitt durch den Scherrerkegel²³ sind, erlaubt der Vantec 2000 Flächendetektor an der D8 Bruker mit seiner 14 cm Kantenlänge die Aufnahme eines ganzen Abschnittes aus diesem Kegel. Die bestimmenden Elemente der D8 Bruker sind in Abb. 4.13 gezeigt.

Zur Aufnahme von (Abschnitten aus) Scherrerringen wird auf der Probe ein Gebiet von ca. 1 mm^2 punktuell bestrahlt. Scherrerringe entstehen nicht an epitaktischen, in eine Kristallrichtung orientierten, Schichten. Jeder Scherrerring präsentiert eine Netzebenenschar und der Ring kommt durch die willkürliche Lage der Kristallite in einem Pulver zustande. Wie die in Abb. 4.14 dargestellte Scherreraufnahme von ZnO-Pulver zeigt, entsprechen die wesentlich Informationen aus diesen Aufnahmen denen von 2:1-Scans.²⁴

²²Aus Symmetriegründen kommt es an diesen Netzebenen zu destruktiver Interferenz, sodass diese eigentlich nicht im Diffraktogramm auftauchen. Durch Mehrfachreflexionen an asymmetrischen Kristallebenen (diese liegen „schief“ im Kristall) kann es allerdings doch zu konstruktiver Interferenz kommen, wenn gilt:
 $(h_1 k_1 i_1 l_1) - (h_2 k_2 i_2 l_2) = (0001)$ bzw. (0003) , (0005)

²³Kegel der Erfüllung der Beugungsbedingung

²⁴cf. linkes Bild in Abb. 4.12

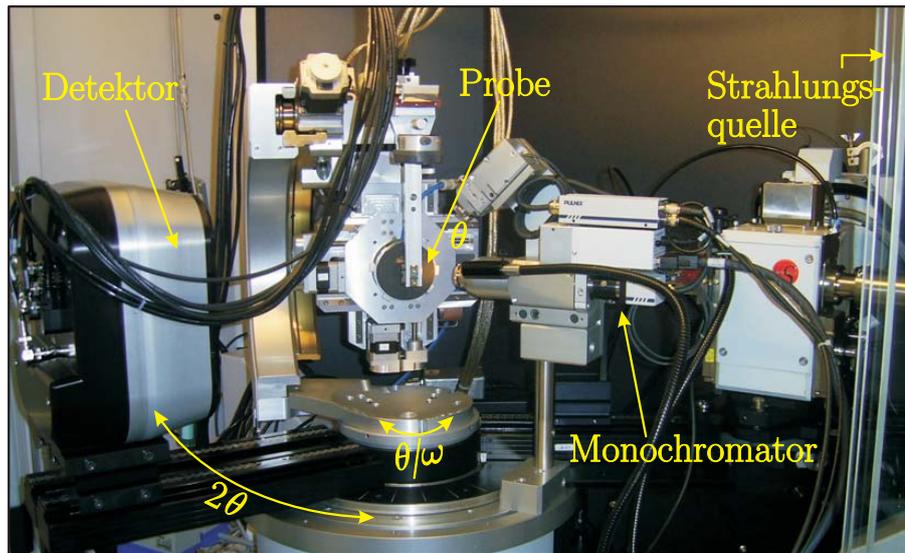


Abb. 4.13: D8 Bruker; realer Aufbau zur Aufnahme von Scherrerringen und Beugungstopografien (cf. Text).

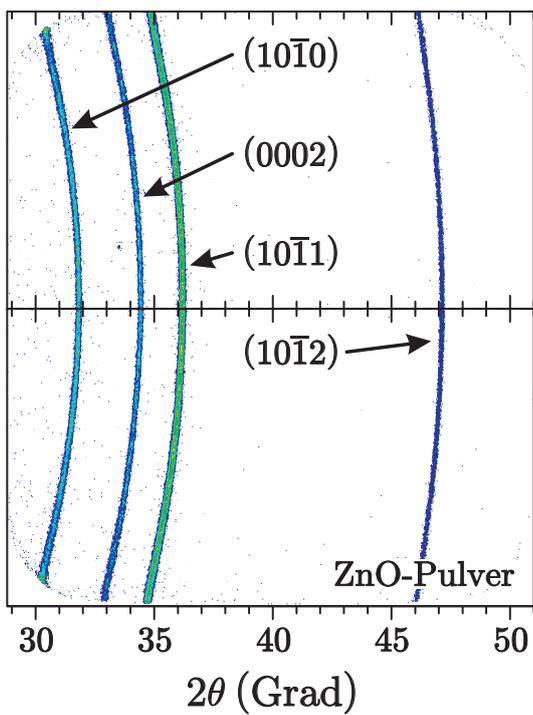


Abb. 4.14: Scherraufnahme von ZnO-Pulver. Die x-Achse gilt nur für die Mitte des Bildes.

4.1.6 Beugungstopografie

Bei der Aufnahme der Beugungstopografie wird die im vorigen Abschnitt vorgestellte D8 Bruker verwendet und die Mitte des Substrats in Beugung zu einem bestimmten Reflex gebracht. Nun vollführt das Diffraktometer einen z -Scan. Dabei wird die Probe nach hinten bzw. vorne bewegt. Bei lateraler Bewegung der Probe würde zwar der Röntgenstrahl über die Probe wandern, aber der gebeugte Stahl würde auf dem Detektor immer auf die gleiche Stelle treffen; man würde also

keine Ortsinformationen erhalten, da die beleuchtete Stelle immer im Mittelpunkt des Goniometers ist. Durch die Bewegung in z -Richtung ändert der Strahl auch seine laterale Position auf der Probe (da diese schief im Strahl steht) und der gebeugte Strahl trifft auf verschiedene Stellen im Detektor. Dieses Prinzip ist in Abb. 4.15 vereinfacht dargestellt.

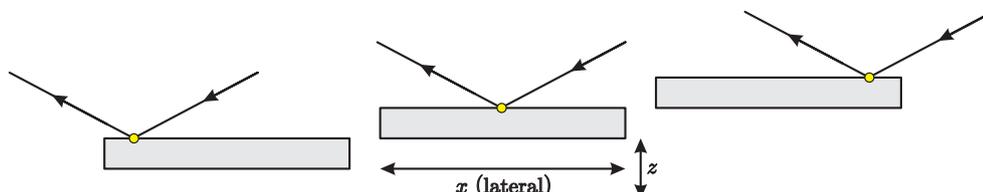


Abb. 4.15: Vereinfachte Darstellung der Bewegung der Probe zur Aufnahme der Beugungstopografie.

Zur Aufnahme der Beugungstopografie wird der Röntgenstrahl strichförmig auf der zu untersuchenden Probe abgebildet.

4.2 Differenzielles Interferenz-Kontrast-Mikroskop

Das differenzielle Interferenz-Kontrast-Mikroskop (oder auch Nomarski-Mikroskop) ist ein Instrument, das im Wesentlichen mit zwei Strahlen weißen Lichts arbeitet [Mil80]. Abb. 4.16 zeigt schematisch den Aufbau und die Funktionsweise eines Auflicht-Nomarski-Mikroskops.

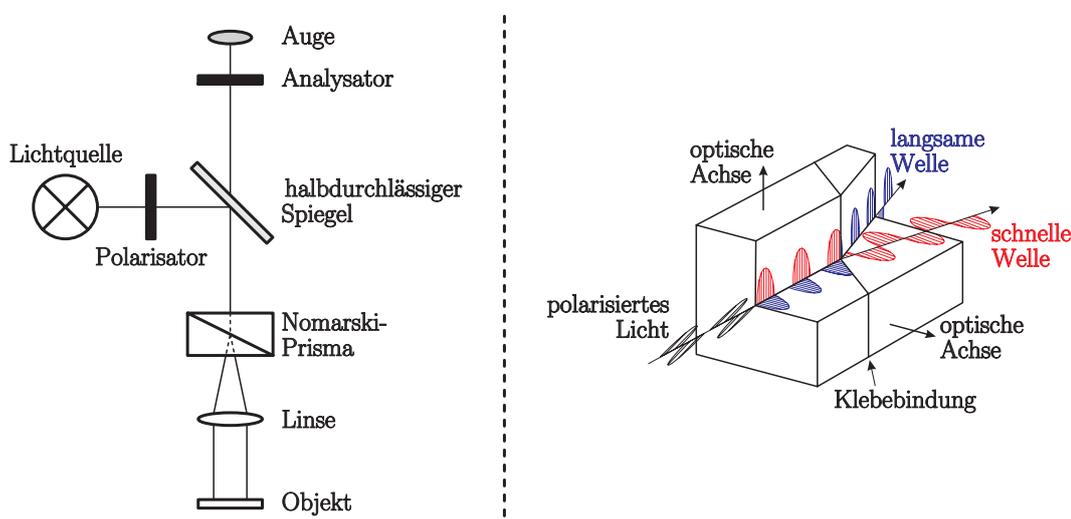


Abb. 4.16: Linkes Bild: schematische Anordnung der wesentlichen zur Funktion eines Differenziellen Interferenz-Kontrast-Mikroskops beitragenden Elemente. Rechte Bild: Illustrierung der Aufspaltung des Lichtstrahles im Nomarski-Prisma (nach [Mil80]). Die schnellere der beiden Komponenten der Lichtwelle ist jeweils rot und die langsamere blau dargestellt (cf. Text).

Das von der Quelle emittierte weiße Licht passiert einen auf 45° eingestellten Polarisator. Das Nomarski-Prisma teilt den Lichtstrahl in zwei separate Teilstrahlen. Diese treffen auf das Ob-

jekt, werden reflektiert, passieren wieder das Nomarski-Prisma, welches auf dem Rückweg beide Strahlen wieder zu einem vereint. Dieser Strahl passiert den auf 135° eingestellten Analysator und wird vom Auge oder einer Kamera detektiert. Die wesentlichen Elemente, welche die Funktion des Nomarski-Mikroskops bestimmend, sind der Polarisator und das Nomarski-Prisma. Letzteres besteht aus zwei einzelnen, doppelbrechenden Prismen, die derart miteinander verklebt wurden, dass die optischen Achsen ungefähr einen rechten Winkel zueinander bilden. Wie im rechten Bild von Abb. 4.16 schematisch dargestellt, wirken auf die parallele und die senkrechte Komponente des 45° polarisierten Lichts im ersten Prisma unterschiedliche Brechungsindizes. Eine der Komponenten (im dargestellten Fall die Senkrechte) propagiert schneller durch den Kristall als die andere. Wenn die zwei Wellen an die Verbindung der beiden Prismen treffen, bilden sich zwei divergente Strahlen. Da die optische Achse des zweiten Prismas um 90° gedreht ist, wird die vorher schnelle Komponente nun zur langsamen und umgekehrt. In der Nullstellung des Prismas ist der Weg der beiden Teilstrahlen im Prisma gerade so, dass die Phase beider Teilstrahlen beim Verlassen des zweiten Kristalls nicht zueinander verschoben ist. Der Winkel der Divergenz ist derart, dass er mit der Fokallänge der Objektivlinse zusammenpasst.

Befindet sich das Nomarski-Prisma in der Nullstellung und die beiden Strahlen werden von einer glatten Oberfläche reflektiert, so ist deren Gesamtweg gleich, sie vereinen sich wieder an der Verbindungsstelle der beiden Prismen und der Analysator blockiert die resultierende Welle. Eine Verschiebung aus der Nullposition führt zu einer Phasenverschiebung der beiden Strahlen, die sich auf dem Rückweg durch das Prisma noch vergrößert. Dadurch bildet sich elliptisch polarisiertes Licht, welches nicht vollständig durch den Analysator gestoppt wird. Eine erhöhte Lichtintensität wird detektiert. Bei weiterer Verschiebung von der Nullposition weg sind die Strahlen irgendwann so weit außer Phase, dass die kürzesten Wellenlängen destruktiv miteinander interferieren und damit vom weißen Licht subtrahiert werden. Dies führt zu einer gelben Farbe in den resultierenden Bildern. Zusätzliche Farben tauchen auf bei weiterer Verschiebung aus der Nullposition. Dieser Effekt ist unabhängig von den absoluten Erhöhungen der Objekte auf der Oberfläche.

Auf einer Oberfläche mit Erhebungen oder Vertiefungen ergibt sich in einem Nomarski-Bild dann ein Kontrast²⁵, wenn die zwei Strahlen innerhalb ihrer kleinen lateralen Auslenkung von $0,2\ \mu\text{m}$ unterschiedliche Wege zurücklegen. Flächen mit gleicher Krümmung ergeben auch den gleichen Kontrast. Mit leichter Verschiebung des Prismas aus der Nullposition heraus in eine Richtung, kann eingestellt werden, dass ein erhöhtes Merkmal auch als solches (subjektiv) wahrgenommen wird. Eine Verschiebung in die andere Richtung bewirkt eine Wahrnehmung als Vertiefung. Abb. 4.17 illustriert dies.

In der Nullstellung ergeben (scharfe) Kanten, egal ob ansteigend oder abfallend, immer einen weißen Kontrast. Bei diesen drei Bildern handelt es sich um ein und dasselbe Plateau auf einer homoepitaktisch abgeschiedenen ZnO-Schicht. Dass es sich dabei tatsächlich um eine Erhebung handelt, wurde mittels Atom-Kraft und Rasterelektronenmikroskopie determiniert. In der Null-

²⁵bzgl. des als glatt angenommenen Untergrundes

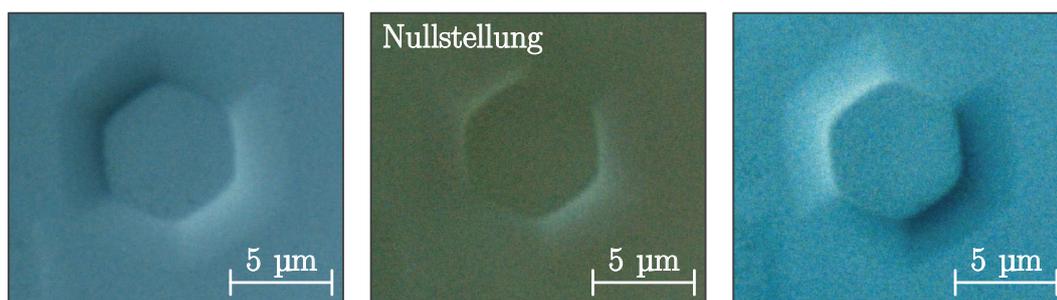


Abb. 4.17: Aufnahme einer Erhebung auf einer homoepitaktisch abgeschiedenen ZnO-Schicht bei verschiedenen Auslenkungen des Nomarski-Prismas.

stellung führen Kanten zu einem weißen Kontrast. Wird hingegen das Prisma leicht aus der Nullstellung verrückt, so wird die dadurch hervorgerufene leichte Phasenverschiebung der Welle an einer Kante entweder verstärkt oder reduziert, was eine höhere bzw. niedrigere detektierte Intensität zur Folge hat. Eine eindeutige Zuordnung, ob das beobachtete Objekt bezüglich der glatten Schicht erhoben oder erniedrigt ist, ist nur mittels anderer Messverfahren möglich. Ist dies aber bekannt, so ist die Darstellung bei Messungen an anderen Proben immer dann korrekt, wenn das Prisma in die gleiche Richtung ausgelenkt wird wie (in diesem Falle) im rechten Bild von Abb. 4.17.²⁶

In dieser Arbeit wurde als differenzielles Interferenz-Kontrast-Mikroskop ein Axioplan 2 Imaging mit einer AxioCam MRC5 der Firma Zeiss verwendet. Das Prisma wurde derart eingestellt, dass Erhebungen auch immer als solche wahrgenommen werden. Der Kontrast der Bilder kann nicht miteinander verglichen werden. Dies liegt daran, dass die absolute Verschiebung des Prismas (und damit die detektierte Helligkeit glatter Flächen) immer unterschiedlich war. Nomarski-Bilder sind in dieser Arbeit in den meisten Fällen am leicht bläulichen Kontrast zu erkennen.

4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eines der meistbenutzten Verfahren zur Untersuchung von Oberflächen.²⁷ Ein Elektronenstrahl rastert die Oberfläche ab und je nach deren Beschaffenheit enthalten die detektierten Elektronen einen unterschiedliche Informationsgehalt. Die Erste der zwei wesentlichen „Arten“ von Elektronen sind die Sekundärelektronen, welche durch den eindringenden Elektronenstrahl in der Probe erzeugt werden. Nur die Sekundärelektronen, die nahe der Oberfläche entstehen, können die Probe wieder verlassen und detektiert werden. Die detektierten Sekundärelektronen entstehen in Tiefen zwischen 5-50 nm. Deswegen

²⁶Durch Drehen des Bildes um 180° kann die Wahrnehmung zwischen Erhöhung oder Vertiefung „umgeschaltet“ werden, da das Gehirn in seiner Entwicklung lernt, dass Licht (im Bild der hellere Kontrast) von oben kommt und abgeschattete Stellen (im Bild der dunklere Kontrast) somit immer tiefer liegen müssen. Das ungedrehte Nomarski-Bild bei korrekter Stellung des Prismas stellt allerdings natürlich die wahre Gegebenheit dar, unabhängig dieser psychologischen Effekte!

²⁷In der lesenswerten und sehr anschaulichen Referenz [Rei77] können die (theoretischen) Grundlagen zur Arbeits- und Funktionsweise und der technischen Implementation der REM nachgelesen werden.

sind Sekundärelektronenbilder (SE-Bilder) besonders geeignet bei der Abbildung der Oberflächenmorphologie. Rückstreuelektronen hingegen sind, wie der Name schon sagt, Elektronen des abstrahierenden Elektronenstrahls, die durch Streuprozesse in der Probe eine Richtungsänderung erfahren und die Probe wieder verlassen. Diese sind besonders sensitiv auf chemische Unterschiede innerhalb der untersuchten Probe. Die Eindringtiefe ist abhängig von der Beschleunigungsspannung, also der Energie der Elektronen des Primärstrahls, aber mindestens eine Größenordnung weiter als die der Sekundärelektronen und kann sogar weiter als ein Mikrometer reichen. Deswegen ist deren Sensitivität auf nicht plane Oberflächenmerkmale deutlich geringer als die der Sekundärelektronen.

Die Erzeugung des Primärstrahles erfolgt in den allermeisten Rasterelektronenmikroskopen durch thermische Emission beispielsweise aus einer Wolframkathode. Das Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) hingegen nutzt eine kalte Feldemission. Durch das Anlegen eines starken elektrischen Feldes in der Nähe der Kathode werden Elektronen ganz ohne thermische Aktivierung emittiert. Deswegen haben die Elektronen eine so kleine Energieverteilung²⁸, dass der Elektronenstrahl als monochromatisch bezeichnet werden kann. Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten FE-REM-Bilder wurden mit einem Hitachi S4800 Feldemissionsrasterelektronenmikroskop und einer typischen Beschleunigungsspannung von 25 kV aufgenommen.

4.4 Atom-Kraft-Mikroskopie

Von allen hier vorgestellten Methoden zur Abbildung der Oberfläche eines Festkörpers hat das Atom-Kraft-Mikroskop (AFM²⁹, auch Rasterkraftmikroskopie) die beste vertikale Auflösung im Bereich von Bruchteilen eines Nanometers.³⁰ Bei der AFM tastet eine an einer Blattfeder³¹ fixierte Nadel aus Silizium oder Siliziumcarbid zeilenweise die Oberfläche ab.³² Strukturen auf der Oberfläche verbiegen, abhängig von ihren vertikalen Ausdehnungen, den Cantilever unterschiedlich stark.³³ Mittels optischer Sensoren wird diese Verbiegung gemessen. Ein Controller wertet die Signale aus und steuert die piezoelektrische Elemente, welche die präzise laterale Bewegung des Cantilevers ermöglichen.

Im linken Bild von Abb. 4.18 ist schematisch die Arbeitsweise eines AFM und im rechten Bild ein Cantilever dargestellt.

²⁸insbesondere verglichen mit „klassischen“ Elektronenmikroskopen

²⁹engl.: Atomic Force Microscope

³⁰Die Grundlagen zur Rasterkraftmikroskopie können beispielsweise in Referenz [Sar91] nachgelesen werden. Da dieses Buch für eine Einführung in dieses Thema vermutlich zu sehr theoretisch orientiert ist, sei hier zusätzlich auf das deutlich anschaulichere Script zu einer AFM-Vorlesung von P. E. West, welches auf <http://www.AFMUniversity.org> online gestellt ist, verwiesen.

³¹auch Cantilever genannt

³²Deswegen ist der Begriff „Mikroskopie“ etwas irreführend, da dieser den Prozess des Sehens impliziert. Vielmehr nimmt das AFM Oberflächen wahr wie ein Blinder.

³³Natürlich können auch andere Kräfte auf die Spitze wirken; beispielsweise kapillare, elektrische oder magnetische Kräfte. Dies führte zu erweiterten Messmethoden der Rasterkraftmikroskopie, die aber u. U. besonders beschichtete Nadeln erfordern.

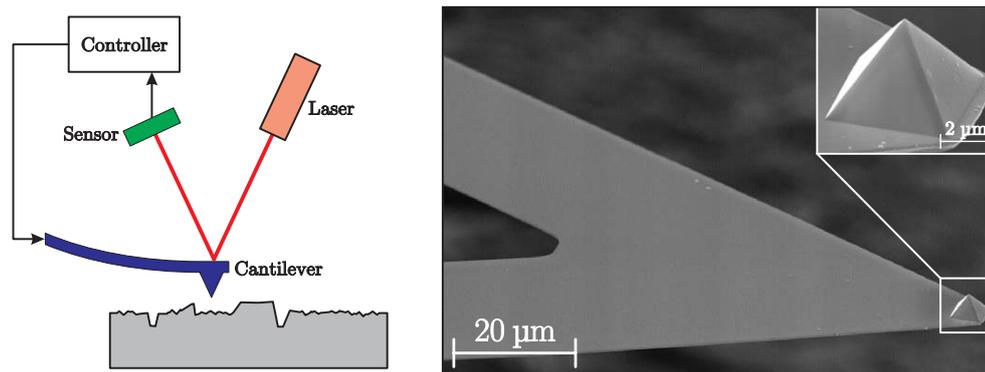


Abb. 4.18: Linkes Bild: schematische Darstellung der Arbeitsweise eines AFM. Rechtes Bild: REM-Aufnahme eines Cantilevers.

Die AFM-Bilder in dieser Arbeit wurden mit einem Dimension 3100 AFM der Firma Digital Instruments im Tapping-Modus aufgenommen.

4.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Anders als bei der Rasterelektronenmikroskopie wird bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) das Objekt von Elektronen durchstrahlt.³⁴ Das Kondensor-Linsensystem lenkt die Elektronen aus der Elektronenquelle derart ab, dass alle parallel auf das Objekt treffen und dieses gleichmäßig ausgeleuchtet wird. In der Probe werden die Elektronen meist elastisch gestreut. Alle Elektronen, die die Probe im gleichen Winkel verlassen, werden in der hinteren Brennebene in einem Punkt fokussiert. Blenden in dieser Ebene lassen nur die nichtgebeugten Elektronen passieren.³⁵ Jede lokale Änderung der Kristallstruktur³⁶ trägt zum Beugungscontrast bei. Dies erlaubt die direkte Abbildung der realen Struktur der Probe.

Da CCD-Kameras durch hochenergetische Elektronen zerstört werden würden, wird die Elektronenintensität mittels eines Szintillators vorher in Licht umgewandelt.

Zur Aufnahme von TEM-Bildern müssen die Proben sehr dünn sein. Dazu werden aus den Proben dünne Scheiben geschnitten und auf eine Dicke von ca. 0,1 mm geschliffen. Anschließend schleift ein Dimpler eine Mulde in die Probe, die nur noch ca. 10 µm dünn ist. Danach wird beim Ionenstrahlätzen die zu untersuchende Stelle der Probe mit Ar-Ionen bestrahlt, was zu weiterem Materialabtrag und schließlich zur Elektronentransparenz der Probe führt. Die zu untersuchenden Stellen der Probe sind dann ca. 100 µm bis 150 µm dünn. Diese Vorbereitung kann zu Artefakten führen, die nichts mit der zu untersuchenden Probe zu tun haben, was bei der Auswertung der TEM-Messungen beachtet werden muss.

³⁴Eine besonders gute und anschauliche, aber dennoch tiefer gehende Einführung in die Transmissionselektronenmikroskopie wird in der sehr lesenswerten Referenz [Wil96] gegeben.

³⁵Dies sind sogenannte Hellfeld-Bilder. Im Gegensatz dazu, werden bei Dunkelfeld-Bildern nur Elektronen untersucht, die in eine bestimmte Richtung gebeugt werden.

³⁶Beispielsweise Änderungen des Atomabstands oder der Neigung der Kristallebenen in der Nähe von Versetzungen, innere Spannungen oder Kompositionsfluktuationen.

Eine Erweiterung des TEM ist die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX³⁷). Diese wird zur Bestimmung der Konzentration und Verteilung chemischer Elemente in der Probe genutzt. Der kleine Durchmesser des Elektronenstrahls erlaubt die Untersuchung sehr kleiner Bereiche des Objekts.

Die TEM-Bilder in dieser Arbeit wurden mit einem Philips CM200 Transmissionselektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen.

4.6 Elektrische Charakterisierung der ZnO-Schichten

Für eine Verwendung in kommerziellen Applikationen ist die Kenntnis der elektrischen Eigenschaften von Halbleiterbauelementen von besonderer Bedeutung. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass diese Bauelemente zwangsläufig in Kontakt zu anderen elektronischen Bauelementen stehen und zum Betrieb an eine Spannungsquelle angeschlossen werden müssen. Bei den hier vorgestellten elektrischen Untersuchungen an den von mir hergestellten ZnO-Schichten stehen vor allen Dingen die Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit im Vordergrund. Zur elektrischen Charakterisierung der ZnO-Schichten muss ein Metallkontakt hergestellt werden. Deswegen gehe ich in diesem Kapitel zunächst auf die Eigenschaften eines Metall-Halbleiterkontaktes ein, um danach kurz die Methoden der Kapazitäts-Spannungs- und Hall-Messungen vorzustellen.³⁸

4.6.1 Der Metall-Halbleiter-Kontakt

Bei einem Metall-Halbleiter-Kontakt unterscheidet man zwischen Schottky- und Ohmschen Kontakten. Während bei einem Schottky-Kontakt gleichrichtendes Verhalten zu beobachten ist, ist dies beim Ohmschen-Kontakt nicht so. Letzterer hat einen vernachlässigbaren Kontaktwiderstand und ist in elektronischen Geräten vonnöten zur Verbindung der verschiedenen Bauelemente. Abb. 4.19 zeigt den Bandverlauf beim Kontakt zwischen einem Metall und einem n-Typ-Halbleiter.³⁹

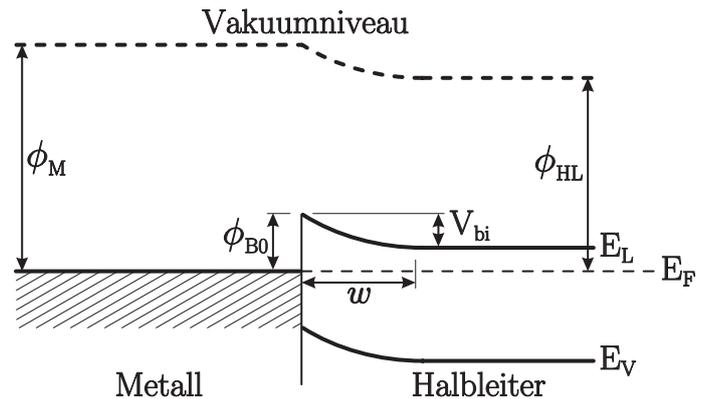
Aus den Bedingungen, dass im thermischen Gleichgewicht die Fermienergien E_F der beiden Materialien gleich und dass das Vakuum(energie)niveau kontinuierlich sein muss, ergibt sich der gezeigte Bandverlauf. Die Energiedifferenz zwischen dem Vakuumniveau und dem der Fermienergie ist die sogenannte Austrittsarbeit des Metalls ϕ_M bzw. des Halbleiters ϕ_{HL} . Die Differenz aus der Austrittsarbeit des Metalls und der Energie des Leitungsbandes des Halbleiters E_L direkt am Kontakt bestimmt die Barrierenhöhe ϕ_{B0} . Ein Maß für die Bandverbiegung ist das sogenannte

³⁷engl.: Energy-Dispersive X-Ray Analyse; Hierbei lösen Elektronen aus den inneren Schalen der Atome Elektronen aus. Der frei gewordene Platz wird durch ein Atom einer höheren Schale besetzt und die Differenz der Bindungsenergie wird in Form charakteristischer Röntgenstrahlung abgegeben. Also quasi die „Umkehrung“ der XPS (cf. Abschnitt 4.10). Diese Erweiterung ist auch beim REM möglich.

³⁸Die Referenzen [Sze85] und [Sch98] bieten beide eine umfangreiche Einführung in die Charakterisierung von Halbleitern und Halbleiterbauelementen.

³⁹Da die vertikale Achse eine Energieachse ist, müssen sämtliche nicht direkt einer Energie zuzuordnenden Größen mit der Ladung multipliziert werden, damit die Einheiten korrekt sind, also beispielsweise $\Phi_M = q\phi_M$. Der Übersichtlichkeit wegen wurde in der Darstellung und im Weiteren darauf verzichtet.

Abb. 4.19: Schematische Darstellung des Bandverlaufs beim Kontakt eines Metalls und eines n-Typ Halbleiters im thermischen Gleichgewicht (nach [Sze85]). Die horizontale Achse stellt den Ort, die vertikale Achse die Energie dar. Erklärungen zu den physikalischen Größen erfolgt im Text.



eingepägte Potential, geläufiger unter dem englischen Begriff build-in-Voltage V_{bi} . Diese Spannung entspricht der Differenz aus der Austrittsarbeit des Metalls und der Austrittsarbeit des Halbleiters. Die Größe der Austrittsarbeit des Metalls (bezüglich der des Halbleiters) bestimmt, ob es am Kontakt zur Anreicherung oder Verarmung von Ladungsträgern kommt. Da in Abb. 4.19 $\phi_M > \phi_{HL}$, bildet sich nahe des Kontaktes eine Verarmungszone (Raumladungszone) der Weite w . Für ohmsche Kontakte sollte das Metall derart gewählt werden, dass keine Bandverbiegung auftritt, da in diesem Fall die Ladungsträger keine Barriere beim Fluss hinein oder heraus aus dem Halbleiter überwinden müssen.

4.6.2 Kapazitäts-Spannungs-Spektroskopie

Kapazitäts-Spannungs-Messungen ($C-V$ -Messungen) bieten eine Möglichkeit, die Differenz zwischen der Anzahl der ionisierten Donatoren N_D und Akzeptoren N_A zu bestimmen. Dabei wird die Ausbildung einer Raumladungszone ausgenutzt. Diese verhält sich wie ein Kondensator und deren Ausdehnung ist von der angelegten Spannung abhängig. Letzteres wird bei der Berechnung von Dotierprofilen genutzt. Für die Abhängigkeit der Kapazität C von der angelegten Spannung V bei einem Schottky-Kontakt in Sperrrichtung gilt:

$$C \sim \sqrt{\frac{N_D - N_A}{\left(V_{bi} - V - \frac{kT}{q}\right)}}. \quad (4.7)$$

Dabei entspricht kT/q der thermische Energie der Elektronen und muss nur berücksichtigt werden, wenn das Fermi-Niveau sehr nahe an einer der Bandkanten des Halbleiters liegt oder wenn V_{bi} (und dann auch V) sehr klein ist. Aufgrund der geringen Größe dieses Terms (25 meV bei Raumtemperatur) wird selbiger im Allgemeinen vernachlässigt. Trägt man $1/C^2$ über der Spannung auf, so gilt:

$$(N_D - N_A) \sim \frac{1}{d(1/C^2)/dV}, \quad (4.8)$$

und V_{bi} kann direkt am Schnittpunkt des Grafen mit der Abszisse abgelesen werden. Wenn $N_D \gg N_A$ oder umgekehrt kann die aus der $C-V$ -Messung ermittelte Größe direkt der La-

dungsträgerkonzentration gleichgesetzt werden.

Durch Anlegen einer Vorspannung kann man die Weite der Raumladungszone vergrößern und Tiefenprofile der effektiven Störstellenkonzentration erstellen.

Für die $C - V$ -Messungen wurde ein selbstgebauter $C - V$ -Profiler verwendet. Dabei kam als Metall Quecksilber zum Einsatz. Da Hg bei Raumtemperatur flüssig ist, kann es an die Proben angesaugt werden. Durch Bohrungen im Probenstück ist deshalb garantiert, dass bei allen Messungen die Kontaktfläche gleich groß ist. Bei Schottky-Kontakten betrug die Fläche $8,14 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$. Ohmsche-Kontakte konnten durch eine größere Kontaktfläche mit $9,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ realisiert werden, da durch die größere Fläche der Serienwiderstand deutlich kleiner ist [Tie06]. Mit einer 10 mV Wechselspannung (50 kHz) wurden die Kapazitäten vermessen. Diese Wechselspannung ist der Spannung des $C - V$ -Meßgerätes, einer 4284 A Präzisions LCR Meßbrücke der Firma Hewlett Packard, überlagert.

4.6.3 Hall-Messungen zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit

Dieserart Messungen erlauben die direkte Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration n und -beweglichkeit μ_H und basieren, wie der Name schon sagt, auf dem Hall-Effekt. Bei diesem wird durch das Anlegen eines Magnetfeldes mit der Flussdichte \vec{B} eine Spannung U_H senkrecht zur Richtung des Stromes I gemessen für die gilt:⁴⁰

$$U_H = R_H \frac{I \cdot B}{d}, \quad (4.9)$$

wobei d die Dicke der Schicht ist und auf die Vektorschreibweise verzichtet werden kann, da bei Hall-Messungen Stromrichtung und Magnetfeld senkrecht zueinander stehen. Die Ladungsträgerkonzentration lässt sich über den Hallkoeffizienten R_H direkt bestimmen⁴¹, da gilt:

$$R_H = \frac{r_H}{q \cdot n}, \quad (4.10)$$

wobei das Vorzeichen der Ladung (also ob es Löcher oder Elektronen sind) zu beachten ist. Der Hallfaktor r_H wird durch den Streumechanismus der Ladungsträger bestimmt. Da dieser in den meisten Fällen nicht bekannt ist, wird er gleich eins gesetzt.⁴²

Die Hall-Beweglichkeit μ_H ist definiert als:

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho}, \quad (4.11)$$

⁴⁰Auf eine Herleitung oder eine Referenz sei an dieser Stelle verzichtet, da dies in jedem (guten) Buch zur Einführung in die Experimental- oder Festkörperphysik nachgelesen werden kann.

⁴¹Unter der Voraussetzung, dass einer der beiden Ladungsträgertypen im Halbleiter dominiert! Dies ist meistens der Fall. Andernfalls ist die Relation zwischen der Ladungsträgerkonzentration und dem Hallkoeffizienten deutlich komplizierter.

⁴²Bei genügend großen Magnetfeldern ist r_H ohnehin gleich eins.

wobei ρ der spezifische Widerstand ist, dessen Bestimmung weiter unten ausgeführt wird. Wenn $r_H = 1$ so kann die Hall-Beweglichkeit mit der Ladungsträgermobilität μ_n gleichgesetzt werden. Die Bestimmung der Hallspannung und der Leitfähigkeit erfolgt mittels einer van-der-Pauw Anordnung, die schematisch in Abb. 4.20 dargestellt ist.

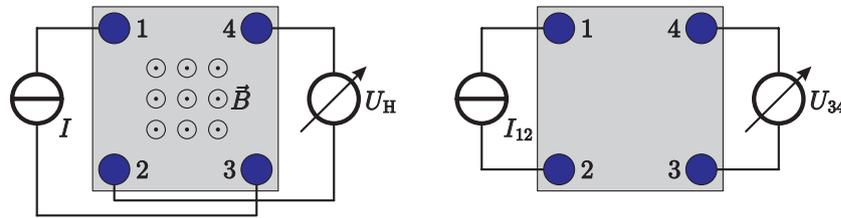


Abb. 4.20: Anordnung der Kontakte bei einer van-der-Pauw Hall-Messung. Linkes Bild: Bestimmung der Hallspannung bei angelegtem Magnetfeld; rechtes Bild: Messanordnung zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes (hier zur Bestimmung der Komponente $R_{12,34}$).

Der spezifische Widerstand errechnet sich dann nach:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} F \quad (4.12)$$

wobei für $R_{12,34}$ der Potentialunterschied zwischen Kontakt drei und vier bestimmt wird bei Stromfluss von Kontakt eins zu Kontakt zwei. Entsprechendes gilt für $R_{23,41}$. Da die Kontaktpositionen beliebig angeordnet sein können, muss ρ korrigiert werden, denn im Allgemeinen ist das Verhältnis der Widerstände $R_{12,34}$ und $R_{23,41}$ ungleich eins. Bei symmetrischer Anordnung jedoch wird der Korrekturfaktor $F = 1$ und die beiden Widerstände sind prinzipiell auch gleich. Es reicht also eigentlich die Bestimmung eines der beiden Widerstände aus. Durch Mittelung über die einzelnen gemessenen Widerstandswerte aus allen Kontaktpermutationen erhält man jedoch ein genaueres Ergebnis.

Hall-Messungen erfordern Ohmsche-Kontakte, die durch die Eindiffusion von Indium beim Lötten bei 300 °C realisiert wurden. Die Messungen wurden mittels des Hall-Effekt-Meßsystems RH 2010 der Firma PhysTech durchgeführt. Der Elektromagnet N38 der Firma Oxford Instruments erlaubte eine magnetische Flussdichte von bis zu 220 mT. Da sich die Proben immer in einem Kryostaten befinden, der mittels flüssigem Stickstoff gekühlt wird, sind temperaturabhängige Hall-Messungen zwischen 79 K und 400 K möglich.

4.7 Photolumineszenzmessungen

Bei Messungen der Photolumineszenz (PL) wird die Probe mit der 325 nm Linie (ca. 3,8 eV) eines He-Cd-Lasers bestrahlt. Bei dieser Wellenlänge hat ZnO einen Absorptionskoeffizienten von $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [Yos97] und der Laser damit eine Eindringtiefe⁴³ von ca. 50 nm. Das Licht der Probe wird mittels eines Linsensystems auf den Eintrittsspalt eines Spektrometers mit Czerny-

⁴³Abfall der (normierten) Intensität auf 1/e

Turner-Anordnung fokussiert und im Anschluss daran von einer CCD-Kamera aufgenommen. Die CCD-Kamera wird mit Hilfe eines Peltierelements auf -35°C gekühlt. Die Probe befindet sich in einem Kryostaten, der mit einem Quarzglasfenster ausgestattet ist. Der Kryostat wird mit Helium gekühlt, welches sich in einem geschlossenen Kreislauf befindet. Temperaturen bis zu 10 K können erreicht werden. Durch einen eingebauten Heizdraht sind temperaturabhängige Photolumineszenzmessungen bis 350 K möglich. Einige der Proben wurden in der Abteilung Festkörperphysik der Fakultät für Naturwissenschaften der Otto-von-Guericke Universität mittels Photolumineszenz untersucht. Dabei wurde ein Heliumdurchflusskryostaten verwendet, mit dem Temperaturen hinunter bis zu 4 K erreichbar sind.

Die Ausdehnung des Laserstrahls auf der Probe beträgt ca. 1 mm^2 . Dadurch erhält man immer örtlich integrale Photolumineszenzspektren, allerdings auch höhere Intensitäten als bei der Kathodolumineszenz (siehe nächster Abschnitt). Deswegen liegen Integrationszeiten bei der PL im Bereich von Millisekunden bis weniger Minuten, je nach Intensität des detektierten Lichtes. Abb. 4.21 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage für Photolumineszenzmessungen. Beispiele für Photolumineszenzspektren von ZnO sind in Abschnitt 2.3 gezeigt.

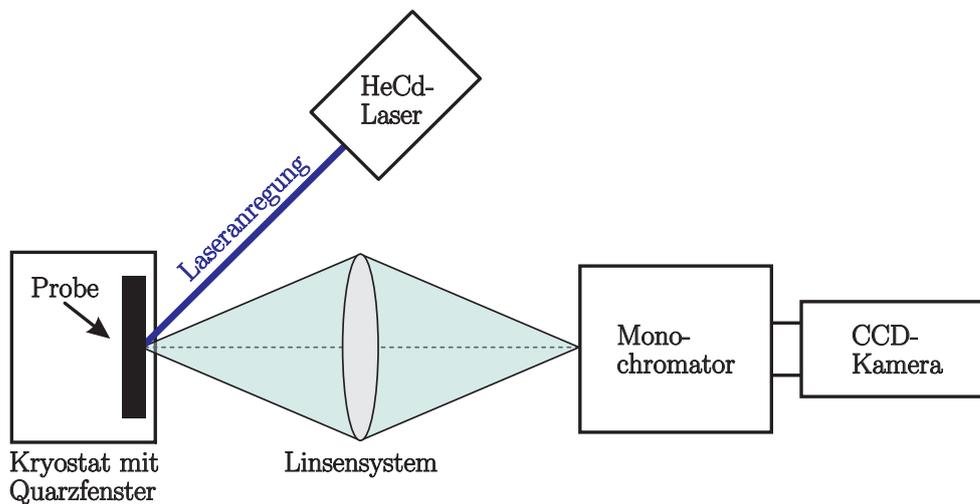


Abb. 4.21: Schematischer Aufbau der Anlage für Photolumineszenzmessungen.

4.8 Kathodolumineszenzmikroskopie

Bei der Kathodolumineszenzmikroskopie wird die zu untersuchende Probe mittels Elektronen lokal angeregt und die Lumineszenz (KL) global detektiert.⁴⁴ Somit kann örtlich sehr genau die Verteilung der Rekombinationszentren bestimmt werden. Die Einrichtung zur Detektion des Lichtes besteht aus einem fokussierenden Spiegel, einem Spektrometer und einem Retikon. Die

⁴⁴Die Abkürzung KL steht sowohl für den Term Kathodolumineszenzmikroskopie, als auch nur für die durch Elektronen angeregte (Kathodo)Lumineszenz. Entsprechendes bzw. Ähnliches gilt für einige der (auch weiter oben bereits eingeführten) Abkürzungen für Messmethoden worauf allerdings nicht weiter hingewiesen wird.

zu untersuchenden Proben sind auf einem mittels flüssigem Helium kühlbaren Kryostaten aufgeklebt. Sie befinden sich in einem Brennpunkt eines elliptischen Spiegels. Der andere Brennpunkt ist direkt der Eintrittsspalt des Spektrometers. Das MCP⁴⁵-intensivierte Si-Retikon detektiert Licht im Wellenlängenbereich zwischen 330 nm und 920 nm. Somit ist es ausreichend für die Untersuchung der ZnO-Lumineszenz vom bandkantennahen Spektralbereich bis hin zum Leuchten der tiefen Störstellen. Durch die Kühlung mit Helium sind Messungen zwischen 4 K und 300 K möglich (weitere Beschreibungen der Anlage werden von F. Bertram in dessen Dissertation [Ber99] gegeben).

Die Ortsauflösung ist im Wesentlichen limitiert durch das Generationsvolumen der Ladungsträgerpaare (der sogenannte Bethe Range) und Diffusionsprozesse. Bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV kann Ersteres kleiner als 45 nm sein. Im ZnO beträgt die Reichweite des Elektronenstrahls ca. 200 nm bei 5 kV. Deswegen kann die Kathodolumineszenzmikroskopie als eine oberflächensensitive Untersuchungsmethode bezeichnet werden. Allerdings hat natürlich eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung auch immer eine Vergrößerung des Bethe Range zur Folge. Durch die Wahl des Strahlstroms lässt sich die Anregungsdichte in der KL von 10 mW/cm² bis 5 W/cm² bei 5 kV einstellen [For03]. Durch die eine Integrationszeit von nur 5 ms pro Datenpunkt ist die Probe nur einer geringen Belastung ausgesetzt.

Durch das Elektronenmikroskop wird auf der Probe ein Gebiet skaliert, auf dem 200 × 256 lokale Spektren und das Sekundärelektronenbild gewonnen werden. Man erhält somit in jedem Punkt (x, y) der untersuchten Stelle für jede Wellenlänge λ die Intensität I . Aus diesem vierdimensionalen Datenpaket lassen sich folgende Informationen gewinnen:

- integrales Spektrum $I(\lambda)$,
- lokale Spektren $I(x, y, \lambda)$,
- KL-Spektrum-Linescans $I(s, \lambda)$ ($s =$ beliebige Ortslinie),
- Monochromatische Intensitätsbilder⁴⁶ $I(x, y, \lambda_i)$,
- Panchromatische Intensitätsbilder $I(x, y, \lambda_i \dots \lambda_j)$,
- Wellenlängenbilder⁴⁷, welche die Wellenlänge des Rekombinationskanals wiedergeben, der im lokalen Spektrum eines Messpunktes in einem bestimmten Wellenlängenbereich, die maximale Intensität aufweist.

Abb. 4.22 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Anlage zur Kathodolumineszenzmikroskopie.

An dem in Abb. 4.23 dargestellten Beispiel einer KL-Messung, an einer Arsen dotierten heteroepitaktischen ZnO-Schicht, zeigen sich sehr schön die Möglichkeiten und Vorteile der KL. Das

⁴⁵Multi Channel Plate

⁴⁶engl.: CLI = Cathodoluminescence Intensity

⁴⁷engl.: CLWI = Cathodoluminescence Wavelength Image

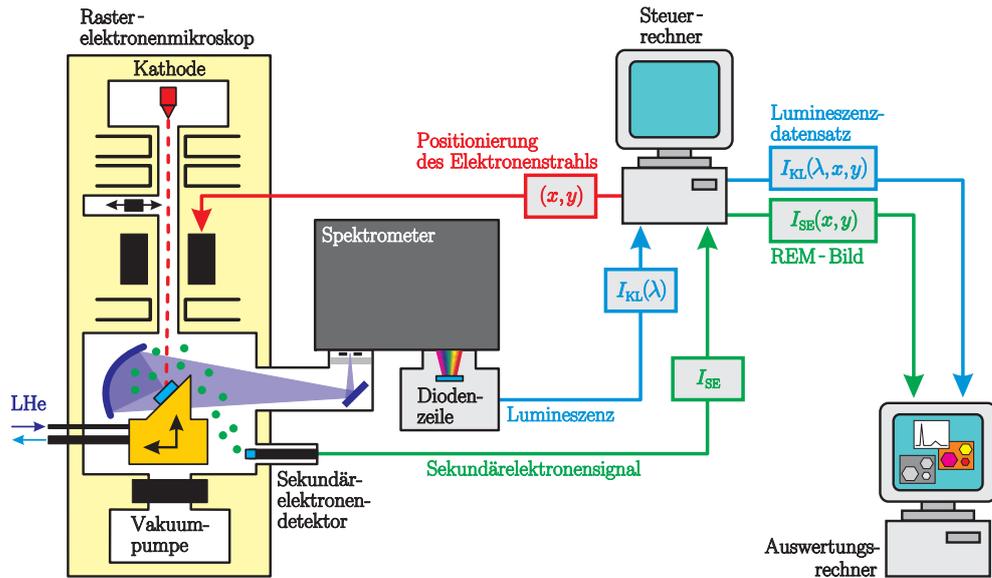


Abb. 4.22: Schematischer Aufbau der Anlage zur Kathodolumineszenzmikroskopie [Rie99].

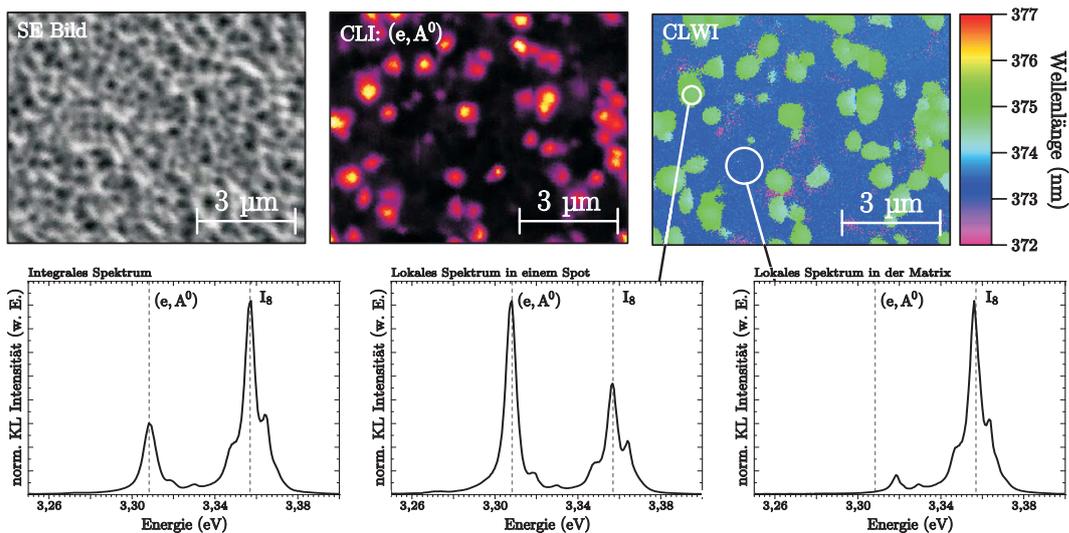


Abb. 4.23: Sekundärelektronenbild, monochromatisches Intensitätsbild, Wellenlängenbild, integrales KL - Spektrum und lokale KL-Spektren einer As-dotierten ZnO-Schicht bei $T = 4$ K.

Sekundärelektronenbild zeigt eine sehr raue Oberfläche. Das integrale Spektrum zeigt den dominanten Rekombinationskanal I_8 und einen zweiten, den als Übergang eines freien Elektrons zu einem Akzeptorniveau (e, A^0) identifizierten, besonders auffallenden Peak. Bei einer Photolumineszenzmessung wäre dieses integrale Spektrum alles an Information, was man erhalten würde. Oft ist es so, dass die Lumineszenz mit den morphologischen Eigenschaften korreliert, dass beispielsweise Krater zu einer Verschiebung des Emissionswellenlänge und einer Änderung der Intensität, bzgl. der Matrix, führen. Durch die Auswertung monochromatischer Bilder (hier nur für den (e, A^0)-Rekombinationskanal gezeigt), des Wellenlängenbildes und lokaler Spektren

konnte gezeigt werden, dass dies in diesem Falle nicht so ist, sondern dass vermutlich das Arsen (unabhängig von der Morphologie) Cluster bildet [Hei07]. KL-Messungen bieten also die Möglichkeit, den mikroskopische Ursprung von Rekombinationskanälen zu bestimmen. Da ZnO ein direkter Halbleiter ist, ist zu erwarten, dass Änderungen in den Wachstumsparametern sich auch immer auf die Lumineszenzeigenschaften niederschlagen. Deswegen ist die KL ein ganz besonders wichtiges Werkzeug zur Charakterisierung der Schichten.

4.9 Sekundärionen-Massenspektrometrie

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist die empfindlichste aller Oberflächen-Analysetechniken⁴⁸ mit der die chemische Zusammensetzung einer Probe untersucht werden kann.⁴⁹ Bei der SIMS wird die Oberfläche der Probe mit dem Primärionenstrahl abgesputtert. Dabei entstehen Sekundärionen. Diese durchlaufen einen Massenanalysator, der die Ionen entsprechend ihrer Masse und Ladung trennt. Aus der Intensität des vom Detektor gemessenen Signals kann man auf die in der Probe vorhandene Menge der interessierenden Atomsorte schließen.

Durch das Abtragen von Material können Profile bis zur Tiefe von einigen Mikrometern erstellt werden.

Die SIMS-Messungen in dieser Arbeit wurden von der RTG Mikroanalyse GmbH in Berlin an einer Cameca ims 4f-E6 durchgeführt. Die Primärionen waren Cs^+ -Ionen mit einer Energie von 14,5 keV. Die Massenauflösung $m/\Delta m$ betrug 4000. Der Primärstrahl bestrahlte eine Fläche von $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ und die untersuchte Fläche betrug $50 \times 50 \mu\text{m}^2$.

4.10 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS⁵⁰) ist ebenfalls eine Oberflächen-Analysetechnik zur chemischen Analyse einer Probe.⁵¹ Hierbei werden allerdings mittels Röntgenstrahlen Photoelektronen aus dem Material gelöst. Im Gegensatz zur SIMS kann die XPS also auch zerstörungsfrei arbeiten, allerdings ist die Empfindlichkeit deutlich geringer.⁵² Nur die Elektronen aus den oberen ca. 10 nm können die Probe verlassen. Abhängig von ihrem Ursprung⁵³ haben diese eine bestimmte kinetische Energie. Der Analysator wird derart eingestellt, dass ihn nur Elektronen einer bestimmten Energie passieren können. Ein Sekundärelektronenvervielfacher de-

⁴⁸Teilchenvorkommen im ppb-Bereich, gar einzelne Ionen können detektiert werden.

⁴⁹Referenz [Ben87] ist eine äußerst umfangreiche Einführung in die SIMS, in der detailliert insbesondere auch auf die grundlegenden Aspekte eingegangen wird. Weniger umfangreich, aber für eine schnelle Einführung in das Thema absolut geeignet ist das SIMS-Online-Tutorial der Evans Analytical Group auf <http://www.eaglabs.com/training/tutorials/>.

⁵⁰engl.: **X-Ray Photoelectron Spectroscopy**

⁵¹Ein sehr umfangreicher Überblick, über die verschiedenen Methoden und Techniken der Photoelektronenspektroskopie, von denen die XPS nur eine ist, wird in Referenz [Hüf95] gegeben. Auf <http://www.lasurface.com/xps/index.php> findet sich eine kurze Online-Einführung in die XPS.

⁵²Im Material muss die zu untersuchende Atomsorte mindestens im Promillebereich vorliegen.

⁵³Das Material bestimmt die Austrittsarbeit und das Atom bzw. Orbital die Bindungsenergie.

tektiert anschließend die Elektronen, die den Analysator passiert haben. Die Zählrate, in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der detektierten Elektronen, ist wiederum ein Maß für die Häufigkeit des Vorkommens eines bestimmten Elements. Des Weiteren lässt sich aus der Position eines Peaks auf die chemische Bindung eines Atoms schließen.

Die XPS-Messungen dieser Arbeit wurden an der ESCA⁵⁴ 5006 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Diese ist mit einer doppelten Strahlungsquelle ausgestattet, was die Untersuchung sowohl mittels CuK_α - als auch AlK_α -Strahlung erlaubt. Üblicherweise wird die CuK_α -Strahlung zur Untersuchung verwendet. Die Größe des untersuchten Gebietes auf der Probe hat einen Durchmesser von ca. 800 μm . Da die detektierten Elektronen nur aus einem Bereich sehr nahe der Oberfläche stammen, sind XPS-Messungen empfindlich gegen Verunreinigungen durch Adsorbate.⁵⁵ Deswegen wurde immer ca. 20 nm Material durch Absputtern mittels Argonionen entfernt, um Informationen über das eigentlich zu untersuchende, nicht verunreinigte, Material zu erhalten.

⁵⁴Electron Spectroscopy Chemical Analyzer

⁵⁵Wie beispielsweise der allgegenwärtige Kohlenstoff.

5 Heteroepitaktisches Wachstum undotierter ZnO-Schichten

Das Wachstum von ZnO ist auf einer Vielzahl unterschiedlicher Substrate, wie beispielsweise CaF [Ko00b], Si [Lad80], GaAs [Shi94], ScAlMgO₄ [Oht99], Glas [Gha81, Yam80], Diamant [Hac94], Saphir [Che97, Kas81, Mit80, Oht99] oder GaN [Dad04a, Fan04b, Kro04, Mey04, Ole03a, Vis98], möglich. Aufgrund geringer Kosten, der Verfügbarkeit großer Wafer und der hohen Bandlücke wurden die Schichten der meisten Arbeiten zum Thema auf Saphir gewachsen, trotz der großen Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten bzw. der Gitterkonstanten [Özg05].

Unsere Arbeitsgruppe hat große Erfahrungen mit dem epitaktischen Wachstum von GaN hoher kristallographischer Qualität auf Silizium und Saphir [Dad03].¹ Dadurch stehen derartige Substrate nahezu instantan und vor allem relativ kostengünstig zur Verfügung. Alle in diesem Kapitel besprochenen Proben wurden deswegen auf GaN/Al₂O₃-Substraten gewachsen.

Ausgehend von früheren Ergebnissen dieser Arbeitsgruppe [Dad04a, Dad04b, Dad05, Dei04, Kro04, Ole03a, Ole03b] wurden undotierte Schichten gewachsen und optimiert. In diesem Kapitel zeige ich anhand dieser Schichten, dass das heteroepitaktische Wachstum von ZnO-Schichten an gewisse Grenzen stößt. Dies betrifft insbesondere die kristallografischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten.

5.1 Behandlung der GaN/Al₂O₃ Substrate vor der Epitaxie

Die ZnO-Schichten wurden auf ca. 2,2 µm dickem GaN auf Saphir abgeschieden. Die Substrate² wurden von der Firma Azzurro bereitgestellt. Vor dem Wachstum wurden diese immer der gleichen Reinigungsprozedur unterworfen. Um organische Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen, wurden die Substrate fünf Minuten in einem Ultraschallbad behandelt und anschließend weitere fünf Minuten in deionisiertem Wasser gespült. Hinterher wurden die Substrate für eine Minute in konzentrierter Schwefelsäure (96%) geschwenkt um eventuell immer noch an der Oberfläche haftende Restverunreinigungen zu entfernen. Danach erfolgte wiederum eine gründliche Spülung für zwei Minuten in deionisiertem Wasser. Die nun hinreichend sauberen Substrate werden abschließend mit technischem Stickstoff getrocknet und sodann zum darauf folgenden Wachstum in den Reaktor gelegt.

¹Dies führte zur Gründung der Firma Azzurro, die dieses Wissen erfolgreich umsetzt.

²engl.: Template

5.2 Wachstum der Niedertemperatur-Puffer-Schicht

Das Wachstum qualitativ hochwertiger ZnO-Schichten mittels MOVPE erfordert zunächst die Deposition einer Niedertemperatur-ZnO-Puffer-Schicht³. Dies führt zur Reduktion von Verspannungen und Versetzungen und zur generellen Verbesserung der Morphologie der darauf gewachsenen Hochtemperatur-ZnO-Schicht⁴. Die quasi zwangsweise Verwendung eines LT-Puffers zur Herstellung genügend guter Hochtemperatur-ZnO-Schichten wurde trotz Verwendung unterschiedlicher Substrate und Wachstumsmethoden generell beobachtet [Dad05, Hon01, Kat03a, Ko00a, Nak01, Oga03, Par01, Zeu02] und gilt beispielsweise auch beim ZnSe [Mul81]. Die typischen Wachstumstemperaturen und Reaktordrücke liegen zwischen 200 °C bis 550 °C bzw. 200 mbar bis 500 mbar. In diesem Temperaturbereich stellte sich t-BuOH als optimaler Sauerstoffprecursor heraus, der beispielsweise höhere Wachstumsraten oder bessere morphologische Eigenschaften als bei Verwendung von beispielsweise Isopropanol⁵, H₂O, Methanol⁶, Ethanol⁷ oder Azeton⁸ zur Folge hat [Kir03, Ole03a, Oda85]. Im Anschluss an das Wachstum bewirkt ein in situ Annealing⁹ eine Verbesserung der kristallografischen und morphologischen Merkmale des LT-ZnO-Buffers und der darauf gewachsenen Hochtemperatur-ZnO-Schicht. Hierbei kommt es zu einer weiteren Reduktion von Verspannung, dem Zusammenwachsen der einzelnen kleinen Kristallite zu größeren und der Migration von Atomen auf der Oberfläche, wodurch diese sich an energetisch günstigeren Positionen einbauen können, was zu einer generell glatteren LT-Schicht führt [Ber04b, Dad04a, Ko00a, Oga03]. Die Annealingzeit ist verglichen zur Gesamtwachstumszeit der gesamten Schicht relativ kurz, denn diejenigen Prozesse welche die Qualität der Schicht verbessern, haben den stärksten Einfluss bereits während des Aufheizens [Dad04b] und der ersten wenigen Minuten des Annealings, sodass lange Annealingzeiten keine weiteren positiven Auswirkungen auf die Schichtqualität haben [Kro04, Puc96].

Die Ergebnisse umfangreicher Vorarbeiten dieser Magdeburger Arbeitsgruppe zum Wachstum der Tieftemperatur-ZnO-Schicht, die von Oleynik et al. bzw. Krost et al. ausführlich in den Referenzen [Ole03b] und [Kro04] dargestellt wurden, wurden beim Wachstum der LT-Schichten der hier diskutierten ZnO-Schichten zugrunde gelegt. Die Deposition der LT-ZnO-Schichten fand unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas und DMZn bzw. t-BuOH als Zink- bzw. Sauerstoffprecursoren statt. Die Flüsse des DMZn- und t-BuOH betragen jeweils 2,5 ml/min und 100 ml/min, was bei vollständiger Zerlegung der Precursoren einem angebotenen Sauerstoff zu Zink Verhältnis¹⁰ von 40 entspricht. Der Reaktordruck betrug 200 mbar und die Wachstumstemperatur 450 °C.

³engl.: Low Temperature buffer; auch LT-Schicht, LT-Puffer, LT-ZnO und Kombinationen daraus; anstelle von Niedertemperatur-ZnO-Schicht auch als Tieftemperatur-ZnO-Schicht bezeichnet

⁴HT-ZnO, HT-Schicht oder HT-ZnO-Schicht

⁵C₃H₇OH

⁶CH₃OH

⁷C₂H₅OH

⁸CH₃COCH₃

⁹engl.: to anneal = ausglühen

¹⁰VI/II-Verhältnis; bei allen folgenden Angaben dieser Größe wird auf den Hinweis, dass dieses nur bei vollständiger Zerlegung der Ausgangsstoffe gilt, verzichtet.

Nach zwanzig Minuten wurde das Wachstum bei einer Schichtdicke von ca. 0,45 μm durch Schließen der Zn-Quelle unterbrochen und die Temperatur auf 850 °C erhöht. Beim Hochheizen und während des anschließenden vier minütigen Annealens wurde weiterhin t-BuOH (mit einem um den Faktor drei verminderten Fluss) und zusätzlich N_2O (mit einem Fluss von 2 l/min) zugeführt. Direkt nach dem Wachstumsstopp erfolgt ein Trägergaswechsel auf Stickstoff, da Wasserstoff bei hohen Temperaturen zu einer starken Degradation der Oberfläche führt [Kro04].

Die Dicke der LT-ZnO-Schicht und Annealingzeit und -temperatur haben natürlich alle einen Einfluss auf die Qualität der LT-Puffer-Schicht [Dei04, Kro04, Puc96] und damit auch auf die darauf gewachsene Hochtemperatur-ZnO-Schicht. Solcherart Einfluss wurde im Laufe zahlreicher Experimente auch beobachtet, wird aber aufgrund der Intention dieses Kapitels und weil auch keine nicht bereits publizierten Erkenntnisse aus den Beobachtungen gefolgert werden konnten in dieser Arbeit nicht dargestellt. Die oben beschriebenen Parameter zum Wachstum der Tieftemperatur-ZnO-Pufferschicht stellten sich (reproduzierbar) als optimal heraus.

5.3 Optimierung der Hochtemperatur-ZnO-Schicht

5.3.1 Morphologische Untersuchungen

Der Ausgangspunkt dieser Untersuchungen (Probe (A)) bildete ein Rezept, bei dem die Hochtemperatur-ZnO-Schicht bei einem Reaktordruck $p = 200$ mbar und einer Wachstumstemperatur von $T = 850$ °C abgeschieden wurde. Das VI/II Verhältnis war 400, wobei die HT-Schichten nur unter Lachgas gewachsen wurden und die Wachstumszeit eine Stunde betrug. In der oberen Reihe in Abb. 5.1 sind Nomarski- und AFM-Aufnahmen dieser Schicht zu sehen

Die Schicht ist zwar geschlossen, aber mitnichten glatt. Auf der Oberfläche finden sich die typischen, großen hexagonalen Löcher mit typischen Durchmessern von 5 μm , die aber auch größer sein können. Die hexagonalen Kolumnen, aus denen sich die Schicht zusammensetzt, sind in beiden Aufnahmen klar zu erkennen. Der Höhenunterschied einzelner nebeneinanderliegender Kolumnen beträgt bis zu ca. 250 nm.

Probe (B) wurde unter einem höheren Reaktordruck von 300 mbar und einer etwas geringeren Temperatur von 800 °C abgeschieden.¹¹ Die Morphologie verbessert sich deutlich. Es treten erkennbar weniger hexagonale Löcher auf und deren durchschnittlicher Durchmesser verringert sich um den Faktor zwei. Die Kolumnen sind immer noch klar voneinander zu unterscheiden. Die laterale Ausdehnung selbiger nimmt etwas zu, aber zwischen den Strukturen bilden sind immer noch tiefe Löcher.

Bei der unter einem Druck von 100 mbar und einer Temperatur von wiederum 850 °C gewachsenen Probe (C) ist die Größe und Anzahl der hexagonalen Löcher wieder wie bei Probe (A). Allerdings lassen sich in der Matrix (die glatten Bereiche zwischen den hexagonalen Löchern) in den Nomarski-Aufnahmen keine signifikanten Höhenunterschiede mehr feststellen. Wie die

¹¹Natürlich wurde von Experiment zu Experiment immer nur ein einzelner Parameter variiert, aber hier stelle ich nur die wesentlichen Ergebnisse vor.

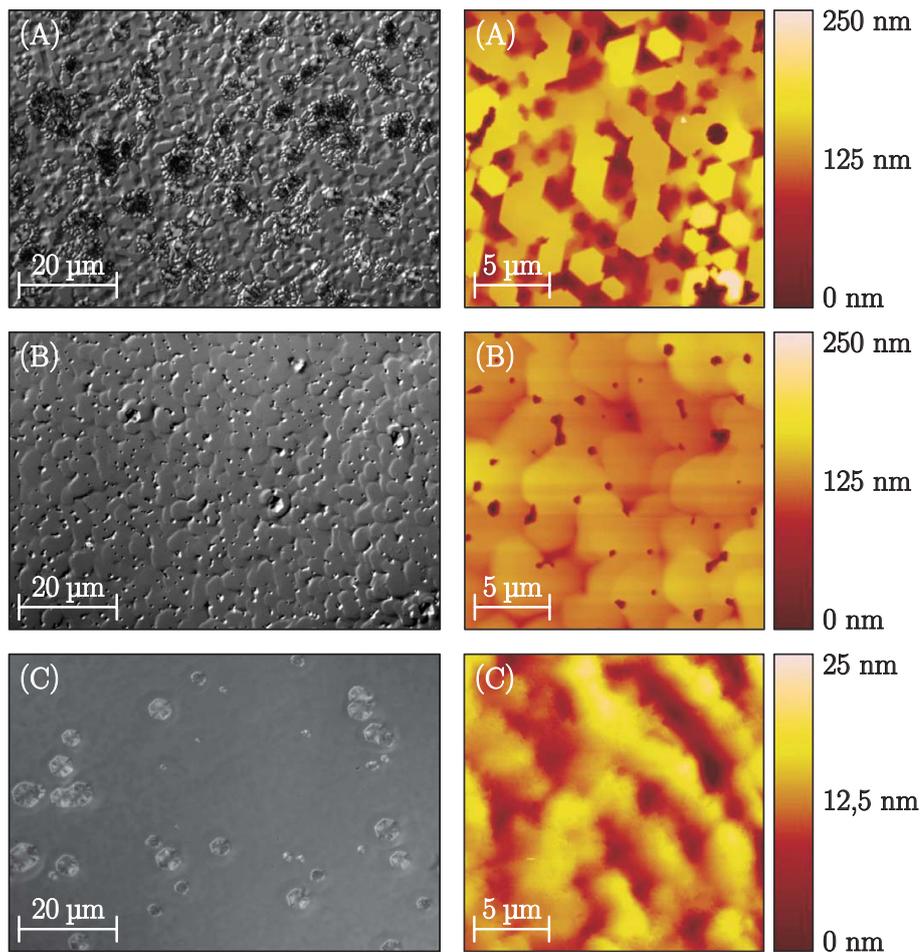


Abb. 5.1: Nomarski- (linke Spalte) und AFM-Aufnahmen (rechte Spalte) von, unter unterschiedlichen Parametern gewachsenen (siehe Text), undotierten Schichten.

AFM-Aufnahme zeigt, kommt es zu einer nahezu vollständigen Koaleszenz der Kolumnen. Die einzelnen Strukturen grenzen sich nicht mehr scharf voneinander ab und nur durch den 10-fach kleineren Höhenkontrast ist überhaupt zu erkennen, dass es zwischen den Strukturen Formationen gibt, deren Höhe sich von denen der koaleszierten Bereiche unterscheidet.

Diese beiden wesentlichen Änderungen der Wachstumsparameter flossen bei der Konzipierung eines dreistufigen Wachstumsverfahrens ein. Die erste Stufe ist dabei die LT-Schicht, die unter den oben beschriebenen Parametern gewachsen wurde. Nach dem Annealing dieser Schicht wurde darauf dreißig Minuten lang eine Schicht bei 300 mbar und 800 °C abgeschieden, um anschließend die abschließende Schicht bei 100 mbar und 900 °C zu wachsen. Diese Parameter gelten für die in Abb. 5.2 dargestellte Probe (D), der abschließenden dieser Optimierungsserie.

Die Anzahl der hexagonalen Löcher dieser Schicht ist nicht wesentlich anders als die der Proben (A) und (C), aber deren Größe ist merklich reduziert und zwischen den Löchern befinden sich ausgedehnte glatte Bereiche. Die erste HT-Schicht bewirkt eine Verbesserung des Verhältnisses der von den Löchern okkupierten Fläche zur Fläche der Matrix um den Faktor fünf. Die etwas

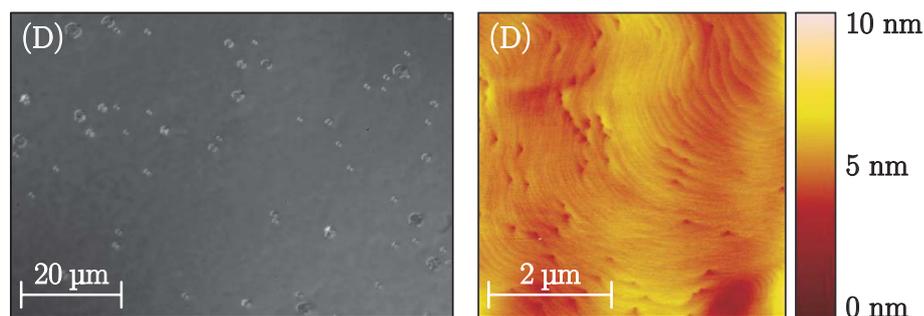


Abb. 5.2: Nomarski- (linkes) und AFM-Aufnahme (rechts) von, im einem dreistufigen Wachstumsverfahren hergestellten, Probe (D) (Wachstumsparameter siehe Text).

höhere Wachstumstemperatur der zweiten Schicht von 900 °C (im Vergleich zur Wachstumstemperatur von 850 °C bei Probe (C)) ergab sich aus Versuchen mit dem dreistufigen Verfahren, da dadurch ein zweidimensionaler Wachstumsmodus erreicht wurde. Dies gibt die AFM-Aufnahme in Abb. 5.2 wieder, denn dort sind die Wachstumsstufen klar zu erkennen.

5.3.2 Kristallografische Untersuchungen

Die Wachstumskeime der Schicht sind nicht gleich orientiert, sondern verkippt und verdreht zueinander.¹² Durch das kolumnare Wachstum des ZnO bleibt diese Verkipfung und Verdrehung erhalten. Bei jeder Probe wurden am (0002)- und am (10 $\bar{1}$ 0)-Reflex ω -Scans durchgeführt, um eine Aussage über die Qualität der Schichten machen zu können. Abb. 5.3 zeigt nur die Ergebnisse der im vorigen Abschnitt vorgestellten Proben.

Auch wenn sich aus den in Abb. 5.3 mit aufgeführten Halbwertsbreiten der ω -Scans am (0002)-Reflex scheinbar ein Einfluss der unterschiedlichen Wachstumsparameter auf die Verkipfung der ZnO-Kristallite zueinander abzuleiten ist, muss ich an dieser Stelle sagen, dass dies für diesen Parameter nicht gilt. Alle GaN/Saphir-Templates wurden in einem Durchgang hergestellt. Obwohl die Schichten somit eigentlich alle auf Substraten gewachsen wurden, die eine vergleichbare Kristallqualität hätten haben sollen, war die kristallographische Qualität der Substrate nicht konstant. Die Halbwertsbreiten der ω -Scans vom Substrat weichen um bis zu 70 Bogensekunden um den Mittelwert von ca. 330 Bogensekunden ab. Wie der beispielhaft eingefügte ω -Scan (graue, gestrichelte Kurve) zeigt, übernimmt die ZnO-Schicht im Wesentlichen die Verkipfung des zugrundeliegenden GaN. Die beiden ω -Scans (graue und blaue Kurve) haben nahezu die gleiche Form, nur die Halbwertsbreite des ω -Scans der ZnO-Schicht ist etwas kleiner. Diese Verbesserung betrug aber bei den besten Proben maximal zehn Prozent.

Anders sieht es bei dem Parameter der Verdrehung aus. Hier weisen die Substrate Halbwertsbreiten der ω -Scans am (10 $\bar{1}$ 0)-Reflex von über 1000 Bogensekunden auf. Das rechte Bild in Abb. 5.3 legt nicht nur nahe, dass die ZnO-Schicht deutlich weniger verdreht ist als das zugrundeliegende Substrat, sondern dass die Änderung der Wachstumsparameter ebenso einen signifikanten

¹²Cf. Fußnote 19 in Abschnitt 4.1.3.

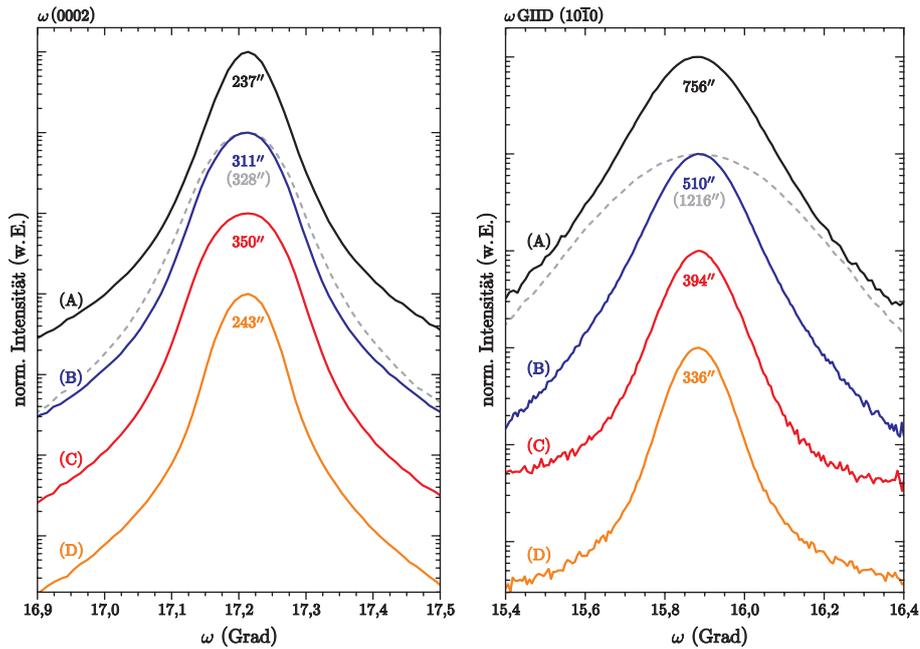


Abb. 5.3: ω -Scans am (0002)- und (10 $\bar{1}$ 0)-Reflex der in Abschnitt 5.3.1 vorgestellten Proben (A) - (D) und deren Halbwertsbreiten. Graue gestrichelte Linien: exemplarische ω -Scans des jeweiligen Reflexes des Templates.

Einfluss auf diesen Parameter hat. Die Halbwertsbreite der Schicht, welche nach dem ursprünglichen Rezept gewachsen wurde, beträgt 756 Bogensekunden. Die Änderung in den Parametern die zu (morphologischen) Verbesserungen bzgl. zu den hexagonalen Löchern (Probe (B)) führen, reduziert die Halbwertsbreite auf 510 Bogensekunden. Da die Matrix den größten Anteil zur Intensität des Signals beiträgt, führt eine Verbesserung derselben (Probe (C)) natürlicherweise auch zu einer drastischen Verminderung der Verdrehung der Schicht. Dies zeigt sich in einer auf einen Wert von 394 Bogensekunden verminderten Halbwertsbreite des ω -Scans. Die im dreistufigen Wachstumsverfahren abgeschiedene Probe (D) weist mit 336 Bogensekunden die kleinste aller gemessenen Halbwertsbreiten auf.

Die Röntgenergebnisse zeigen, dass die Verkipfung der Schichten nur dann weiter verbessert werden könnte, wenn sich die Substratqualität diesbezüglich verbessert. Die Verdrehung der Schicht betreffend konnte durch die Etablierung des Drei-Stufen Wachstums die Qualität der Schicht deutlich verbessert werden. Aber auch hier ist zu erwarten, dass, selbst bei einer massiv verbesserten Substratqualität bzgl. der Verdrehung des GaN, eine Grenze erreicht ist mit ω -Scan-Halbwertsbreiten im Bereich um 200 Bogensekunden. Möglicherweise könnte das Einfügen mehrerer optimierter Zwischenschichten zu einer weiteren Verbesserung der Qualität der obersten Schicht führen. Dies ist eine Methode, die bereits bei der Produktion von auf GaN-basierten LEDs¹³ auf Si erfolgreich angewendet wird, um GaN mit genügend hoher Qualität zu erhalten [Sch06a].

¹³Light Emitting Diode

5.3.3 Kathodolumineszenzuntersuchungen

An den Proben (A) und (D) wurden KL-Untersuchungen vollführt, um zu sehen, wie sich die verbesserte morphologische und kristallographische Qualität der Schichten auf die Lumineszenz auswirkt. Abb. 5.4 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen an Probe (A).

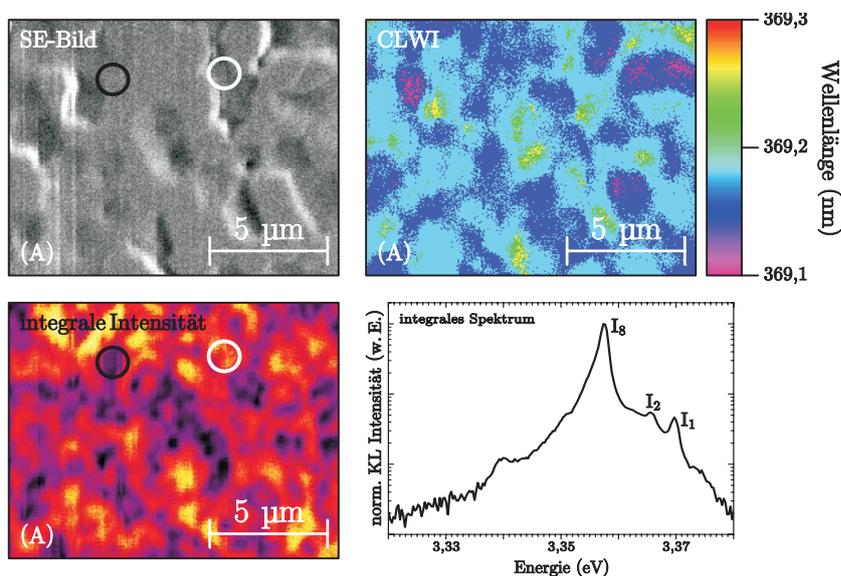


Abb. 5.4: Integrales Spektrum, SE-, integrale Intensitäts- und Wellenlängenbild der Kathodolumineszenzuntersuchungen an Probe (A) bei $T = 4$ K.

Das integrale Spektrum ist typisch für eine heteroepitaktisch auf GaN abgeschiedene ZnO-Schicht [For03, Dad04b, Ber04a, Hei07]. Im Spektrum dominiert I_8 . Die einzigen weiteren sichtbaren gebundenen Exzitonen sind I_1 und I_2 . Im SE-Bild sind tiefere und höhere Bereiche zu erkennen, die in Abschnitt 5.3.1 den ZnO-Kolumnen zugeordnet wurden. Wie das integrale Intensitätsbild zeigt, ist die Intensität regellos verteilt. Zwar scheinen die tiefer gelegenen Bereiche im Allgemeinen dunkler zu sein, aber auch dort finden sich größere helle Bereiche (z. B. beim weißen Kreis), genauso wie sich auf den höher gelegenen Strukturen größere dunkle Bereiche finden (z. B. beim schwarzen Kreis). Dazu im Gegensatz steht das Wellenlängenbild. Die höher gelegenen Bereiche emittieren grundsätzlich bei kleineren Wellenlängen (dunkelblau/violetter Kontrast) als die niedrigeren Bereiche (grün/gelber Kontrast). Vermutlich aufgrund innerer Felder kommt es also zu einer Rotverschiebung in den tiefer gelegenen Gebieten [Ber04a].

Dazu im Gegensatz stehen die KL-Aufnahmen der Probe (D), die in Abb. 5.5 gezeigt sind.

Da das integrale Spektrum dieser Messung dem der Probe (A) im Wesentlichen ähnelt, wird an dieser Stelle nicht nochmals gesondert darauf eingegangen. Die äußerst glatte Oberfläche, mit Ausnahme der hexagonalen Krater, ist im SE-Bild wiedergegeben. Diese beinahe perfekte Oberfläche spiegelt sich auch im integralen Intensitätsbild wider. Die emittierte Intensität ist nahezu homogen verteilt. Die einzigen Ausnahmen bilden (natürlich) die hexagonalen Krater und einige

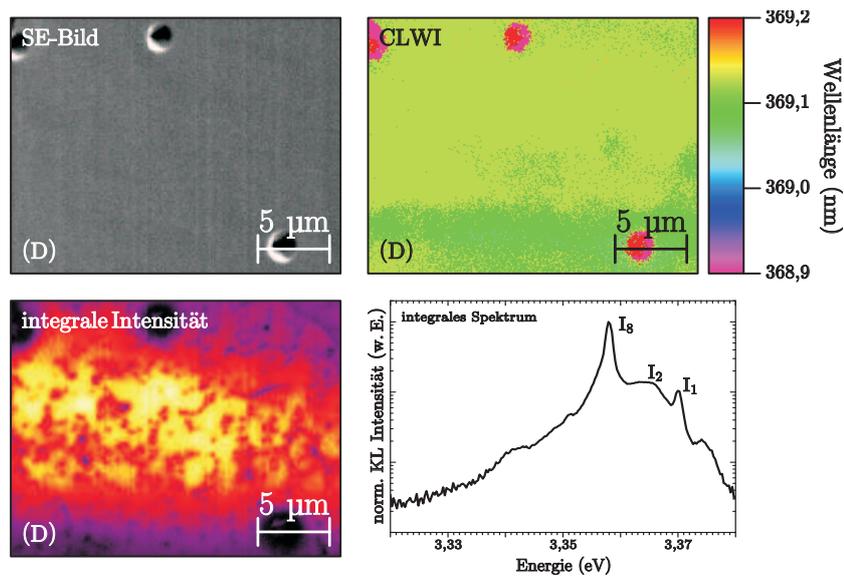


Abb. 5.5: SE-, integrale Intensitäts- und Wellenlängenbild der Kathodolumineszenzuntersuchungen an Probe (D) bei $T = 4$ K.

(wenige) dunkle Stellen.¹⁴ Im Intensitätsbild haben diese Stellen eine laterale Ausdehnung von weniger als einem Mikrometer. Dabei könnte es sich um Stellen handeln, an denen (z. B. die Ecken) zwei(er) Kolumnen aneinander stoßen. Solche Korngrenzen sind üblicherweise mit zahlreichen Defekten verbunden, was wiederum eine Verminderung der Intensität zur Folge hätte. Auf jeden Fall finden diese keine Entsprechungen im SE-Bild und auch nicht im Wellenlängenbild. Letzteres zeichnet sich durch seine Homogenität aus. Auch hier korreliert die emittierte Wellenlänge mit der Morphologie, aber da die Matrix sehr glatt ist, ist keinerlei Verschiebung der Wellenlänge auszumachen. Davon ausgenommen sind die Krater. Hier ist die emittierte Wellenlänge eine andere als in der Matrix. Dies ist typisch für ZnO und höchstwahrscheinlich auf den präferentiellen Einbau von Defekten an diesen Stellen (aufgrund anderer Netzebenen) zurückzuführen, was zu anderen, strahlenden Rekombinationskanälen führt [Dad05, Ber04a]. Ganz allgemein ist zu sagen, dass sich das optimierte dreistufige Wachstum auch positiv auf die Lumineszenz der Schichten auswirkt.

5.4 Nachweis der Bildung einer leitfähigen Zwischenschicht zwischen dem Substrat und der HT-ZnO-Schicht

Stephan Tiefenau hat in seiner Diplomarbeit [Tic06] zahlreiche heteroepitaktisch gewachsene Proben hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht. Dabei war ein Ergebnis, dass sich eine hochleitfähige Schicht im ZnO ausbildet. Die Absicht dieses Kapitels betreffend, sind an dieser Stelle deswegen nochmals einige Ergebnisse aus diesen Untersuchungen (zusammen mit

¹⁴Die generell höhere Intensität in der Mitte des Bildes ist gerätebedingt.

neuen Ergebnissen diesbezüglich) dargestellt.

Proben unterschiedlicher Dicke wurden mittels Hall- und $C - V$ -Messungen auf ihre Ladungsträger- bzw. Störstellenkonzentration untersucht. Dabei handelte es sich sowohl um reine LT-ZnO-Schichten und Schichten, die nur aus einer HT-Schicht bestanden, als auch um Schichten, die nach dem oben beschriebenen optimierten dreistufigen Verfahren gewachsen wurden. Zu den elektrischen Untersuchungen der einzelnen Proben verweise ich an dieser Stelle auf die oben zitierte Arbeit, denn in diesem Abschnitt sind nur die Eigenschaften dieser Proben in ihrer Gesamtheit von Interesse.

Die Proben zeigten ausschließlich n-Typ Leitung. In Abb. 5.6 ist $N_D - N_A$ über der aus Hallmessungen ermittelten Ladungsträgerkonzentration aufgetragen; jeder Punkt steht für eine Probe. Die ermittelten Ladungsträgerkonzentrationen unterscheiden sich um bis zu drei Größenordnungen von den Störstellenkonzentrationen der (selben) Proben.¹⁵

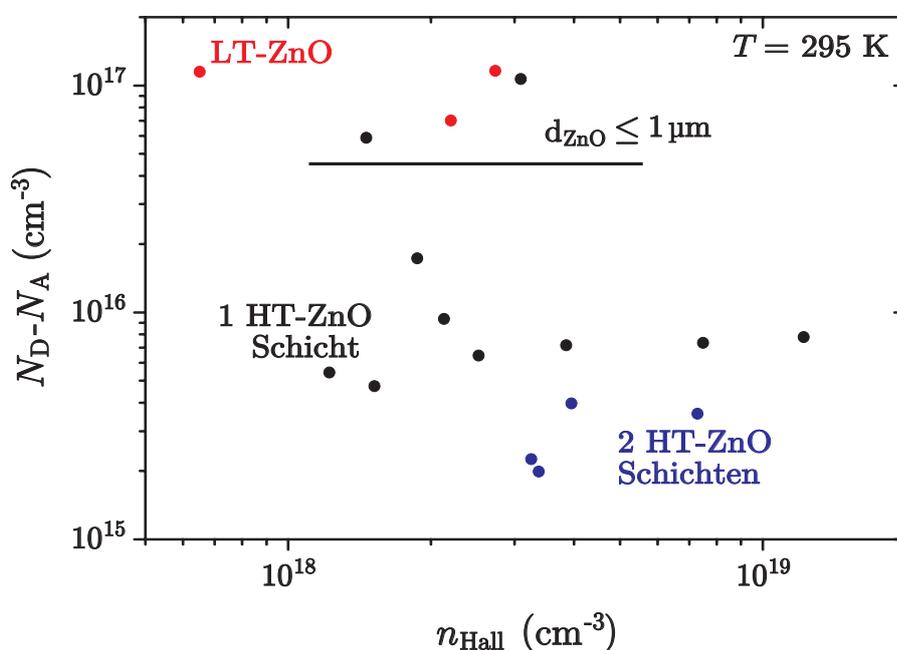


Abb. 5.6: Störstellenkonzentration als Funktion der Ladungsträgerkonzentration für Proben unterschiedlicher Dicke. Punkte die über dem senkrechten Strich liegen, kennzeichnen Schichten, deren Gesamtdicke insgesamt $1 \mu\text{m}$ nicht überschreitet.

Für dünne und reine LT-Schichten ist dieser Unterschied kleiner als für dickere Schichten. Für eine ungetemperte LT-Schicht (linker, oberer, roter Punkt) ist gar der Unterschied dieser beiden Größen nicht signifikant. Dies liegt daran, dass das Signal aus $C - V$ -Messungen im Wesentlichen aus einem oberflächennahen Bereich stammt, hingegen bei der Ermittlung von n immer die gesamte Schicht vermessen wird. Für dünne Schichten ist die Tiefe innerhalb der Schicht, aus

¹⁵Unter der Voraussetzung, dass sich das ZnO im Bereich der Störstellenerzeugung befindet und dass eine Ladungsträgerart dominiert (in diesen Fällen Elektronen) ist die Differenz $N_D - N_A$ der aus Hallmessungen ermittelten Elektronenkonzentration n ungefähr gleich. Zur besseren Unterscheidung der zwei verschiedenen Messverfahren werden dennoch diese beiden Terme weiter benutzt.

denen diese beiden Messmethoden ihre Informationen erhalten, gleich. Eine leitfähige Zwischenschicht wird im Signal der Hallmessungen allerdings dominieren und zu diesen hohen Werten für n führen, während sie von der Raumladungszone bei $C - V$ -Messungen an dicken Schichten nicht erfasst wird. Im Schluss bedeutet dies, dass bei Untersuchungen von dickeren Schichten die Informationen aus $C - V$ -Messungen aus einer anderen Tiefe innerhalb der ZnO-Schicht stammen, als die Informationen aus Hall-Messungen.

Als positives Ergebnis dieser Untersuchungen stellt sich aber heraus, dass die mittels des optimierten dreistufigen Verfahrens abgeschiedene Proben die besten $N_D - N_A$ Werte, im unteren 10^{15} cm^{-3} -Bereich, aufweisen.¹⁶ Dies bedeutet, dass zahlreiche, n-Typ Verhalten verursachende Defekte nicht mehr in der oberen (besten) Schicht enthalten sind. Dies sind also eigentlich ideale Voraussetzungen, um letztlich p-Typ ZnO herzustellen.

Im linken Bild in Abb. 5.7 ist die Abhängigkeit von $N_D - N_A$ von der Gesamtdicke der ZnO-Schicht dargestellt.

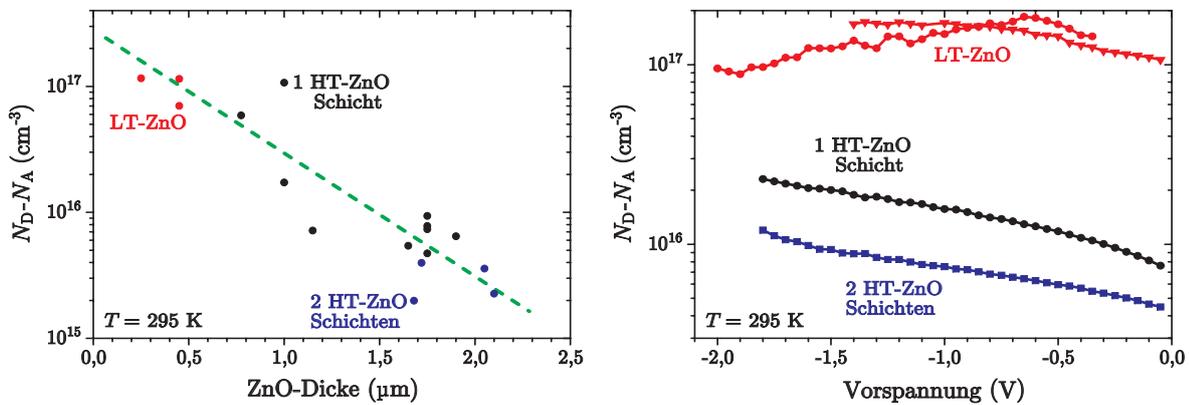


Abb. 5.7: Störstellenkonzentrationen in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Für dünne Proben ist $N_D - N_A$ am größten und nimmt mit zunehmender Schichtdicke linear ab. Dies ist ein Hinweis auf einen Gradienten in der Störstellenkonzentration. Die im rechten Bild in Abb. 5.7 dargestellte Abhängigkeit der Störstellenkonzentration einiger Proben von einer angelegten Vorspannung unterstützen diese These. Je größer die angelegte Vorspannung ist, aus umso größerer Tiefe erhält die $C - V$ -Messungen die Informationen über $N_D - N_A$. Da die Verteilung der Störstellen innerhalb der Schicht nicht isotrop (gar unbekannt) ist, ist eine Umrechnung der Vorspannung in eine Tiefe nicht möglich. $N_D - N_A$ nimmt zu bei den HT-ZnO-Schichten mit Näherung an die LT-Schicht. Die Proben, die 2-HT-ZnO-Schichten aufweisen, haben aufgrund der geringen Störstellenkonzentration der obersten Schicht insgesamt immer noch niedrigere $N_D - N_A$ Werte in den Profilen als die aus nur einer HT-Schicht bestehenden Proben. $N_D - N_A$ ist bei den reinen LT-Schichten nahezu konstant und zeigt kein systematisches Verhalten. Diese bei-

¹⁶Mit dieser Ausnahme (der groben Aussage, dass die morphologisch besten Schichten auch die günstigsten $N_D - N_A$ Werte aufweisen) sind etwaige durch geänderte Wachstumsparameter hervorgerufene Unterschiede in $N_D - N_A$ bzw. n nicht nachweisbar, bzw. gehen innerhalb der ohnehin großen Streubreite der einzelnen Proben unter.

den Beobachtungen sind ein Indiz dafür, dass sich die leitfähige Zwischenschicht im Bereich der LT-Schicht bzw. des GaN/ZnO-Interface erstreckt. Dies wird durch die Abhängigkeit der Flächenladungsträgerdichte¹⁷ in Abhängigkeit von der Schichtdicke, welche im linken Bild in Abb. 5.8 gezeigt ist, bestätigt.

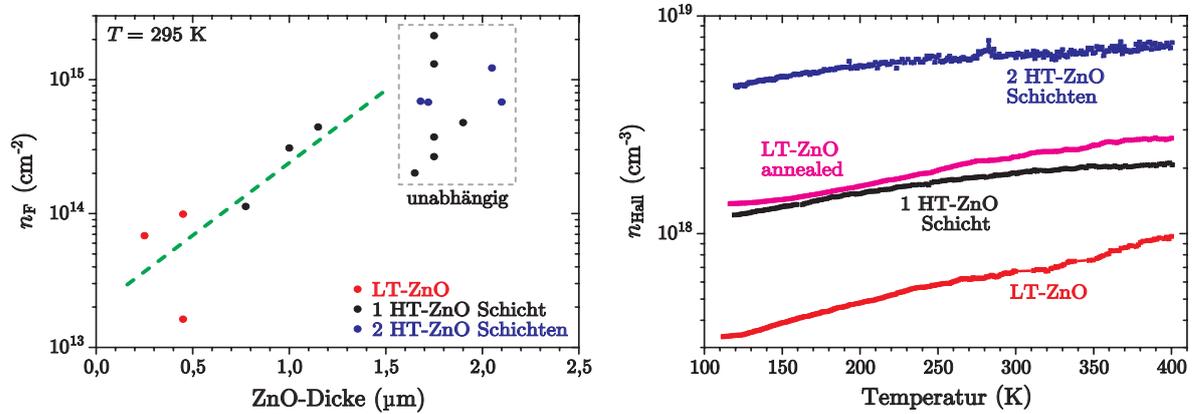


Abb. 5.8: Flächenladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Schichtdicke (linkes Bild) und temperaturabhängige Hallmessungen einiger unterschiedlich gewachsener Proben (rechtes Bild).

Die Ausbildung der leitfähigen Zwischenschicht wird impliziert durch den Anstieg von n_F bis zu einer Schichtdicke von ca. 1,2 μm. Diese dominiert das Signal bei Hallmessungen an dickeren Proben und ist dort vollständig ausgebildet, da bei diesen die Werte für n_F unabhängig werden von der Dicke. Im rechten Bild von Abb. 5.8 sind temperaturabhängige Hallmessungen gezeigt. Während die ungetemperte LT-Schicht die niedrigsten Ladungsträgerkonzentrationen aufweist, erhöht sich diese bereits nur durch den Annealingschritt um eine Größenordnung. Da die dünnste Probe mit einer HT-Schicht ungefähr die gleichen Ladungsträgerkonzentrationen aufweist wie die getemperte LT-Schicht und eine 2-HT-Schicht Probe (stellvertretend für dickere Schichten) weiter erhöhte Werte von n zu eigen hat, kann mit dem oben gesagten geschlossen werden, dass sich die leitfähige Zwischenschicht vermutlich nur auf den Bereich des LT-ZnO erstreckt. Anders als das linke Bild in Abb. 5.8 suggeriert, ist also die Ladungsträgerkonzentration nicht von der Gesamtschichtdicke abhängig (bis zu einer gewissen Grenze) sondern von der Wachstumsdauer. Das Wachstum der HT-Schicht kann einem (unbeabsichtigten) Annealing der LT-Schicht gleichgesetzt werden. Dieses führt zur Ausbreitung oder Bildung von Defekten in der LT-Schicht, die eine höhere Ladungsträgerkonzentration zur Folge haben. Den stärksten Einfluss auf diese Größe hat der bewusste Annealingschritt direkt nach dem Abscheiden der LT-Schicht. Die (diesbezüglich) längeren Zeiten des Wachstums der HT-Schicht führen nur noch zu weniger starken Änderungen von n .

Die Bildung einer hochleitfähigen Zwischenschicht und deren Stelle in der ZnO-Schicht lässt

¹⁷Ein Nachteil bei Hallmessungen ist, dass diese immer integrale Signale liefern. Dies gilt insbesondere bei Ladungsträgergradienten innerhalb der untersuchten Schicht deren funktionelle Abhängigkeit nicht bekannt ist. Aus diesem Grunde wird durch Benutzung der Flächenladungsträgerdichte n_F anstatt n das Signal unabhängig von der Dicke der leitfähigen Zwischenschicht gemacht.

sich somit eindeutig nachweisen. Die Ursache der Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration ist unklar, in Betracht gezogen werden kann aber die Diffusion von Ga ins ZnO und die Bildung von Defekten, die als Donatoren wirken durch das Annealing. Dass sich Ga in diesen ZnO-Schichten befinden muss, wird durch Lumineszenzuntersuchungen nahe gelegt, da bei ZnO-Schichten auf GaN der Lumineszenzkanal I_8 in den meisten Fällen das Lumineszenzspektrum dominiert [Ber04b, Dad05, Ole03b] und I_8 Gallium zugeordnet wird [Mey04]. Nachweislich erhöht Gallium die Elektronenkonzentration, wenn es auf einem Zn-Platz oder einem Zwischen-gitterplatz ins Gitter eingebaut wird [Kob83, Min85]. Dadurch, dass das Wachstum unter sauerstoffreichen Bedingungen stattfindet, sollten hinreichend viele Zn-Leerstellen vorhanden sein. Das Gallium könnte aus dem GaN/Saphir-Template stammen, von dem es durch Diffusion bei hohen Temperaturen ins ZnO gelangt.

Krost et al. berichten in Referenz [Kro04], dass durch das Annealing solcherart LT-Schichten ein anderer Lumineszenzkanal dominant wird - I_9 . Wie in Abschnitt 6.7 dargelegt wird, tritt dieser Lumineszenzkanal auch neu in ZnO-Substraten nach deren thermischer Behandlung auf. Dann aber immer in Verbindung mit einem von Meyer et al. in Referenz [Mey04] als defektgebundenes Exziton identifizierten weiteren Peak. Dies sind starke Indizien dafür, dass sich innerhalb der LT-Schicht Defekte bilden, die dann als Donatoren wirken.

Tampo et al. berichten in Referenz [Tam04] ebenso davon, dass der LT-ZnO-Puffer in mittels MBE auf Saphir gewachsenen ZnO-Mehrschichtsystemen als leitfähige Zwischenschicht agiert. Auch hier wird durch das Annealing der Einfluss dieser Schicht verstärkt. Wenckstern et al. berichten in Referenz [Wen07b] ebenso von leitfähigen Zwischenschichten nahe des Heterointerface, obwohl hier die mittels PLD¹⁸ auf Saphir gewachsenen Schichten ohne vorherige Abscheidung eines LT-ZnO-Puffers gewachsen wurden. In beiden Fällen wird dieses Phänomen darauf zurückgeführt, dass diese Schichten zahlreiche Defekte enthalten, die die Leitfähigkeit drastisch erhöhen. Die Bildung leitfähiger Zwischenschichten wird beispielsweise auch in GaN auf Saphir beobachtet und auch dort auf defektreiche Regionen am Heterointerface zurückgeführt [Loo97]. Dies alles weist darauf hin, dass die letztgenannte der beiden Möglichkeiten zur Erklärung des Ursprungs dieses Phänomen am wahrscheinlichsten ist, bzw. dass die Bildung von Defekten den größten Einfluss hat bei der Entstehung einer hochleitfähigen Schicht. Dennoch kann die Diffusion von Fremdatomen aus dem Substrat ins ZnO, als Prozess der die Erhöhung der Leitfähigkeit zumindest begünstigt, nicht ausgeschlossen werden, denn auch das im Saphir reichlich vorhandene Aluminium wirkt in ZnO als Donator [Kob83, Min85], was die von Wenckstern et al. berichteten Ergebnisse sicherlich ebenso erklären könnte.

¹⁸Pulsed Laser Deposition

5.5 Abschließende Bemerkungen zu den Limitierungen der Heteroepitaxie von ZnO

Durch die Optimierung der Wachstumsparameter und die Etablierung eines dreistufigen Wachstumsverfahrens konnten ZnO-Schichten mit einer ausgezeichneten morphologischen Qualität und exzellenten optischen Eigenschaften hergestellt werden. Die kristallographische Qualität wurde dadurch ebenso deutlich verbessert, ist aber durch die verwendeten Substrate beschränkt. Bei diesen Schichten lagen die $N_D - N_A$ Werte im unteren 10^{15} cm^{-3} -Bereich. Dies alles sind hervorragende Bedingungen, um mittels Dotierung gezielt Schichten herzustellen, die p-Typ Verhalten zeigen. Dies wurde auch durch verschiedene Ansätze für die Dotierung versucht. Sämtliche Doterversuche führten zu einer deutlich verschlechterten Morphologie und höheren Elektronenkonzentrationen der Schichten. Die einzigen Hinweise auf den Einbau eines Akzeptors fanden sich in Kathodolumineszenzmessungen an Arsen monodotierten Proben. An diesen ließen sich Cluster nachweisen, in denen ein Lumineszenzkanal aktiv ist, der mit einem theoretisch hervorgesagten Übergang eines freien Elektrons zu einem Arsen zuzuordnenden Akzeptorkomplex zusammenfällt wie Abb. 5.9 zeigt.¹⁹

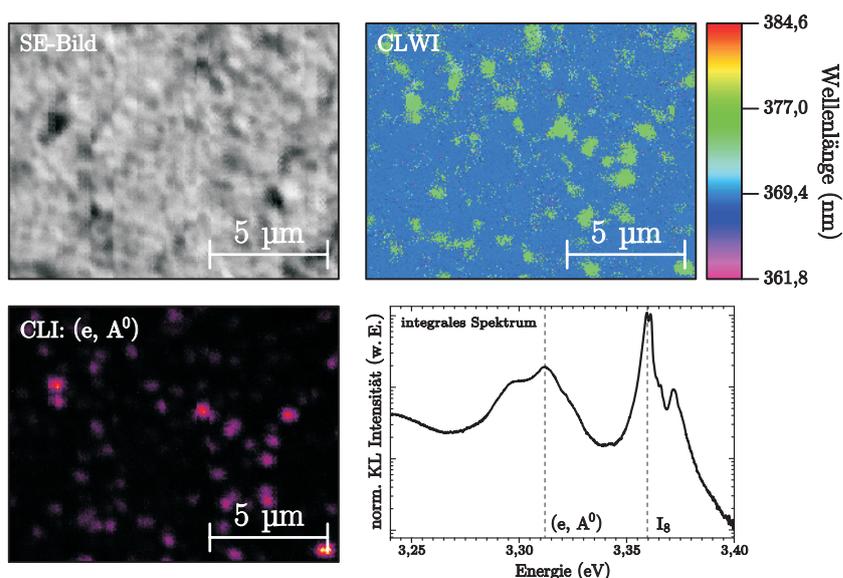


Abb. 5.9: Integrales Spektrum, SE-, CLI des (e, A^0) -Übergangs und Wellenlängenbild der Kathodolumineszenzuntersuchungen einer unter einem Arsineinfluss von 0,5 ml/min heteroepitaktisch gewachsenen ZnO-Schicht bei $T = 4 \text{ K}$.

Nichtsdestotrotz zeigten diese Proben nur n-Typ Verhalten in elektrischen Untersuchungen und da diese Daten nur eine Wiederholung alter, bereits mehrfach veröffentlichter Ergebnisse sind (cf. Abb. 4.23 in Abschnitt 4.8 und die Referenzen [Dad05, Hei07]), wird in dieser Arbeit nicht weiter darauf eingegangen.

Selbst wenn die Herstellung von Schichten gelungen wäre, die eindeutig p-Typ Verhalten mit

¹⁹cf. Abschnitt 2.2.3

genügend hohen Ladungsträgerkonzentrationen zeigen, so wäre ein großes Hindernis bei der Realisierung von Bauelementen aus derartigen Schichten die hochleitfähige Zwischenschicht. Die Ausbildung dieser Schicht lässt sich nicht vermeiden, da der LT-Puffer und hohe Temperaturen beim Wachstum der funktionellen ZnO-Schicht unbedingt von Nöten sind, um Schichten mit hinreichend guter Qualität herzustellen.

Schichten mit einer derart guten Qualität sind offensichtlich hinreichend für GaN und dessen Anwendung in Bauelementen, aber anscheinend ist die Qualität nicht ausreichend, um all dies mit ZnO zu realisieren.

Da sich in den letzten Jahren die Qualität kommerziell verfügbarer ZnO-Substrate deutlich verbessert hat [Zeu02, Gra07b], war die Entscheidung, die Versuche zum heteroepitaktischen Wachstum an dieser Stelle abubrechen und anstatt dessen die Homoepitaxie von ZnO mittels der metallorganischen Gasphasenepitaxie zu etablieren, naheliegend. Diese Arbeiten und Ergebnissen werden in den anschließenden Kapiteln vorgestellt.

6 Thermische Vorbehandlung der Substrate

Bevor ZnO auf ZnO abgeschieden werden kann, müssen die Templates thermisch vorbehandelt werden. Dies gilt nicht nur für (kommerzielle) ZnO-Substrate [Kat03b, Mat06, Sak00, Smi04] sondern auch für ZnO-Schichten, welche beispielsweise mittels MBE auf Fremdsubstraten gewachsen wurden und auf denen dann eine folgende Homoepitaxie stattfindet [Oga02]. In der Regel haben epitaktisch gewachsene Schichten keine Kratzer oder Partikel auf der Oberfläche, im Gegensatz zu Bulk-ZnO Substraten, bei denen Kratzer durch das chemisch mechanische Polieren [Loo98] entstehen. Die notwendige thermische Vorbehandlung dient demnach nicht nur dem Ausheilen der Kratzer bzw. dem Entfernen der Partikel, sondern es muss zu einer fundamentalen Um- bzw. Restrukturierung der ZnO Oberfläche kommen, um darauf wachsen zu können.

Des Weiteren führt das Annealing von ZnO zum Ausheilen von sowohl intrinsischen Punktdefekten wie beispielsweise interstitiellem Sauerstoff [Gup96], als auch von Defekten, die durch und an Korngrenzen entstehen [Puc96]. Dies führt in gewachsenen ZnO-Schichten zu einer Reduzierung der Verspannung. Des Weiteren werden bei der Heteroepitaxie Tieftemperatur-ZnO-Pufferschichten normalerweise in situ annealed, um deren Oberfläche deutlich zu glätten, um anschließend hochqualitative epitaktische ZnO-Schichten herzustellen [Che00, Kro04]

In diesem Kapitel wird auf den Einfluss der thermischen Behandlung auf die Oberflächenmorphologie, die kristallografische Qualität und die optischen und elektrischen Eigenschaften der Substrate eingegangen.

6.1 Wahl der Substrate

Die Eigenschaften der Substrate, wie beispielsweise deren Kristallinität (Mosaizität), die Oberflächenpolarität, im Besonderen natürlich die Beschaffenheit der Oberfläche (möglichst ohne weitere Präparation bereit zur Epitaxie) und natürlich deren Größe, Verfügbarkeit und ihr Preis spielen für die Epitaxie eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt näher auf deren prinzipielle Herstellung eingegangen, ohne dabei zu sehr ins Detail zu gehen, da dies nicht Thema der Arbeit ist. Anschließend werden kurz die Vor- und Nachteile von sauerstoff- bzw. zinkterminierten Substraten beschrieben, um abschließend auf die bei einem Tempersschritt auftretenden Prozesse einzugehen.

6.1.1 Herstellung von zur Epitaxie geeigneten ZnO-Substraten

ZnO Substrate können durch verschiedene Methoden wie beispielsweise dem Wachstum aus der Schmelze [Sch06b], der Gasphase (SCVT¹ [Shi71, Loo98], oder hydrothermal [Sek00, Sak01, Ohs04, Pet07] gezüchtet werden. Die Qualität der Substrate, die Restverunreinigungen betreffend, sollte beim Wachstum aus der Gasphase am besten sein, da dieses Verfahren gänzlich ohne zusätzliche Stoffe beim Wachstum auskommt [Loo98]. Allerdings dauert das Wachstum von Substraten hinreichender Größe mittels SCVT sehr lange, was deren Verfügbarkeit und Preis nachteilig beeinflusst. Das Züchten von Substraten aus der Schmelze führt zu besonderen Anforderungen an die verwendeten Anlagen, insbesondere an den Schmelztiegel, da der Schmelzpunkt von ZnO bei ca. 1975°C liegt [Özg05]. Die meist unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Tiegelwand und des ZnO führen außerdem zu Rissen im Kristall während des Abkühlens, was die Herstellung hinreichend großer Substrate für die Epitaxie bisher erschwert [Sch06b]. Die praktikabelste Methode zum Wachstum großer ZnO-Substrate ist die hydrothermale Züchtung, insbesondere aufgrund der hierbei benötigten geringen Temperaturen. Wenisch et al. evaluierten in Referenz [Wen01] hydrothermal und aus der Gasphase gewachsene ZnO-Substrate. Dabei fanden sie heraus, dass hydrothermal gezüchtete Kristalle eine sehr viel bessere und einheitlichere Kristallstruktur haben als die Substrate gezüchtet aus der Gasphase. Während die Gitterparameter gleich sind, bestanden Letztere aus sehr vielen einzelnen Kristallen, was zu Halbwertsbreiten der ω -Scans am (0002) Reflex von nahezu einen halben Grad führte, während die Halbwertsbreiten der Ersteren um 200 Bogensekunden lagen. Bezüglich der aus der Gasphase gezüchteten Kristalle bedeutet dies eine Verbesserung der Kristallqualität um nahezu eine Größenordnung. Im Vergleich zu perfekten Einkristallen ist der Wert dieser Größe aber immer noch ca. einen Faktor zehn zu groß, denn bei solchen sollte die Halbwertsbreite der ω -Scans durch die Auflösung des Gerätes bestimmt werden. Aufgrund des Messaufbaus konnte eine Verbreiterungen durch Krümmung der Substrate ausgeschlossen werden.

Abb. 6.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Anlage zur hydrothermalen Züchtung von ZnO-Substraten.

Sekiguchi et al. in Referenz [Sek00] folgend werden einige Keimkristalle (K) an einen Platindraht in einen Tiegel (T) aus Pt gehängt. Im unteren Teil des Tiegels befindet sich eine geeignete (Nähr)Lösung aus ZnO (z. B. in gesinterter Form), KOH und LiOH. Der Tiegel selber befindet sich in einem sogenannten Dampfkessel. Mittels der Heizungen H_1 und H_2 wird die Temperatur auf einige hundert Grad Celsius erhöht. Durch genaue Regelung von H_1 wird die Temperatur der Keimkristalle um einige Grade kleiner gehalten als die Temperatur der Nährlösung. An geeigneten Stellen im (realen) Aufbau befinden sich Temperatursensoren (in Abb. 6.1 nicht eingezeichnet). In alkalischen Lösungen löst sich das ZnO leicht bei Temperaturen über 100°C und KOH wird bei der Züchtung von ZnO-Substraten bevorzugt. Durch Dotierung mit Li während des Wachstums wird verhindert, dass im ZnO-Substrat kein Zn-Überschuss vorhanden ist; es

¹Seeded Chemical Vapor Transport

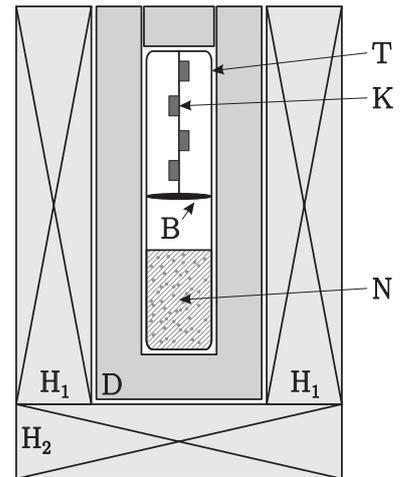


Abb. 6.1: Schematischer Aufbau einer Anlage zur hydrothermalen Züchtung von ZnO-Substraten. H₁, H₂: Heizung, D: Dampfkessel, T: Tiegel aus Pt, B: Blende, N: Nährlösung, K: Keimkristalle.

wird also die korrekte Stöchiometrie gewahrt. Der Einbau von Li verhindert die Entstehung von Zn auf Zwischengitterplätzen, führt aber leider zur Verunreinigung des Kristalls. Die beiden Wachstumsspezies gelangen in Form von $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$ aus der Lösung zur Kristalloberfläche. Dort kommt es zur Dekomposition dieses Komplexes, wobei sich über mehrere Prozesse direkt ZnO bildet, welches sich dann im Kristall einbaut. Diese Prozesse werden genauer beispielsweise von Dem'yanets et al. in Referenz [Dem02] betrachtet. Bei geeigneter Wahl der Parameter lassen sich auf diese Art und Weise innerhalb einiger Stunden mehrere hinreichend große ZnO-Kristalle rissfrei und kostengünstig herstellen.

Aus Gründen der (relativ) leichten Verfügbarkeit und der Kosten wurden die in dieser Arbeit vorgestellten homoepitaktischen ZnO-Schichten sämtlich auf, von der Firma CrystTec bereitgestellten, hydrothermal gezüchteten Substraten abgeschieden.

6.1.2 Die Polarität der Substrate

Zum c -Achsen orientierten Wachstum von ZnO benötigt man Substrate mit (0001) oder $(000\bar{1})$ Orientierung. Nach der üblichen Nomenklatur (z. B. in den Referenzen [Koh74, Mak99]) bezeichnet Ersteres eine zinkpolare (Zn-Face) und Letzteres eine sauerstoffpolare Oberfläche (O-Face). Die Polarität einer Oberfläche bestimmt maßgeblich die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser [Gru81, Mak99, Mar63] und beeinflusst somit wesentlich die Epitaxie [Hon01, Neu07, Xu06, Zhu00]. Das linke Bild in Abb. 6.2 zeigt einen Ausschnitt aus einem ZnO-Kristall, der oben Zn-polar und unten O-polar ist.

Von einem Zn-Atom geht in positiver c -Richtung eine Bindung zu einem O-Atom. Dieses wiederum hat drei Bindungen zu drei weiteren Zn-Atomen. Die Zinkatome spannen also in $+c$ -Richtung blickend einen umgedrehten Tetraeder auf. Die Zinkatome der Basis dieses Tetraeders sind dreifach (in den Volumenkristall) gebunden und haben eine freie Bindung. Die Oberfläche ist zinkterminiert. Bei O-Face Oberflächen gilt das oben Gesagte bei Vertauschung von Zn- mit O-Atomen und Umkehrung der c -Achse; der aus Sauerstoffatomen aufgebaute Tetraeder steht also in negativer c -Richtung blickend auf der Spitze. Im Gegensatz dazu steht eine

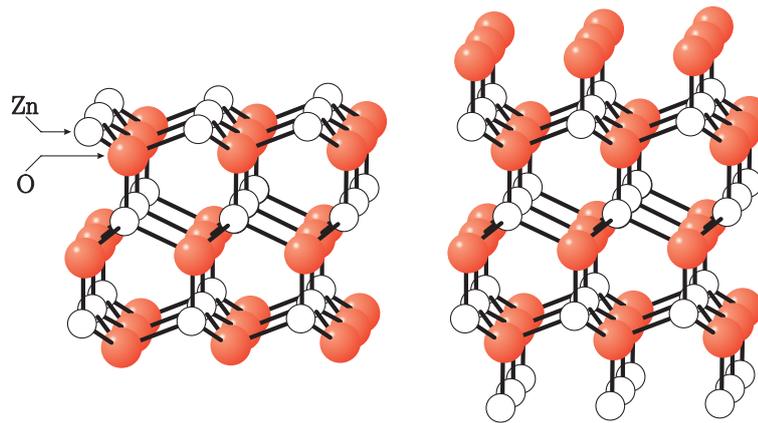


Abb. 6.2: Schematische Darstellung eines oben Zn- und unten O-terminierten ZnO-Kristalls (linkes Bild); Zn- bzw. O-terminierte Oberfläche bedeckt mit der jeweils anderen Spezies (rechtes Bild).

O-polare (O-terminierte) Oberfläche, die mit einer Monolage Zink bedeckt ist.² Hierbei ist das Zinkatom nur einfach an den Kristall gebunden und besitzt drei freie Bindungen. Dies ist im rechten Bild von Abb. 6.2 für beide Polaritäten (mit der jeweils entsprechend anderen Atomspezies als oberste Schicht) dargestellt. Es ist sofort ersichtlich, dass diese Oberflächenkonfiguration nicht stabil ist aufgrund der höheren Reaktivität dreier freier Bindungen verglichen mit einer freien Bindung. Allerdings kann (und wird) dieser Fall während des Wachstums auftreten.

Aus den folgenden Gründen wurden bei den, in den späteren Kapitel ausführlich vorgestellten, ZnO-Schichten O-Face Substrate verwendet. Als erster und wichtigster Grund ist zu nennen, dass im Allgemeinen das Wachstum auf O-Face Substraten zu glatten Schichten führt, während sich auf Zn-Face Substraten dreidimensionale Strukturen bilden [Hon01, Neu07, Zhu00]. Zum erfolgreichen epitaktischen Wachstum benötigt man eine dafür geeignete Oberfläche. Diese sollte im besten Fall bereits deutlich eine stufenartige Morphologie aufweisen, wobei die Stufen nicht zu hoch (eine oder zwei Monolagen) sein sollten. Durch die bereits erwähnte thermische Behandlung soll dieser Zustand erreicht werden. Ohnishi et al. und Graubner et al. konnten in den Referenzen [Ohn98] bzw. [Gra07b] zeigen, dass sich bei O-Face Substraten eine gleichmäßige Stufenstruktur auf der Oberfläche durch die thermische Behandlung ausbildet. Ganz im Gegensatz zu Zn-Face Substraten, die zwar auch eine Stufenstruktur zeigen, diese allerdings sehr ungleichmäßig ist, sowohl was die Höhe der Stufen, als auch deren laterales Auftreten betrifft. Teilweise dazu im Gegensatz stehen die Resultate von Zhu et al., die in Referenz [Zhu00] zeigen, dass eine thermische Behandlung zwar ebenfalls zu einer verbesserten Morphologie bei O-Face-Substraten führt, aber nur einen geringen Einfluss auf Zn-Face-Substrate hat. Dies könnte allerdings daran liegen, dass die Annealingtemperatur bei dieser Arbeit mit 800 °C deutlich niedriger als die 1000 °C und mehr bei Ohnishi et al. und Graubner et al. ist. Derart widersprüchliche Ergebnisse tauchten auch in den weiter unten vorgestellten Experimenten und auch nur an Zn-Face Sub-

²Die Verwendung des Begriffes „Terminierung“ (der Oberfläche) erfolgt in dieser Arbeit nach der eigentlichen Bedeutung dieses Wortes im Sinne eines (stabilen) räumlichen (und zeitlichen) Abschlusses des Kristalls (des Wachstums des Kristalls).

straten auf.³ Auf jeden Fall ist festzuhalten, dass das Annealing von O-Face Substraten zu einer sehr guten (zur ohne weitere Präparation zur Epitaxie geeigneten) Morphologie führt, während selbiges bei Zn-Face-Substraten nicht der Fall ist. Zeuner et al. zeigten in Referenz [Zeu02], dass in Tieftemperaturphotolumineszenzmessungen O-Face Substraten deutlich schärfere exzitonsche Lumineszenz zeigen als Zn-Face Substrate. Eine bessere Photolumineszenz lässt im Allgemeinen auch auf eine bessere Kristallqualität schließen [Ber05]. Als letzter wichtiger Grund für die Verwendung von O-Face anstatt Zn-Face Substraten muss in Hinblick auf die Akzeptordotierung mit Gruppe-V-Elementen und die Fähigkeit zur Chemisorption von Fremdatomen auf der Oberfläche genannt werden. In Referenz [Ohs04] berichten Ohshima et al. darüber, dass Fremdatome bevorzugt auf der Sauerstoffseite von ZnO-Substraten eingebaut werden. Levine et al. zeigen in Referenz [Lev72], dass (0001)-Oberflächen selbst nach aggressiver Behandlung mit HCl frei von Chemisorbaten sind im Gegensatz zu (000 $\bar{1}$)-Oberflächen. Auch im Materialsystem GaN ist eine Abhängigkeit des Einbaus von Akzeptoren bzw. Fremdatomen im Allgemeinen von der Polarität der Oberfläche bekannt [Bun99, Sum00, Pta01].

6.1.3 Physikalische Prozesse auf der Substratoberfläche während der thermischen Behandlung

Durch das chemisch mechanische Polieren [Loo98] bleiben auf der Oberfläche kleinste Partikel zurück [Gra07a, Zhu00] und es entsteht womöglich eine kaputte oberflächennahe Schicht [Gra07b, Wen01, Zhu00]. Das Annealing führt zu einer Evaporation von Zink und Sauerstoff von der Oberfläche und einer Rekristallisierung derselbigen [Zhu00, Kim07]. Ein weiterer Prozess, die Vergrößerung von Kristallkörnern, sollte hier ausgeschlossen werden, da ja ad hoc die Substrate als aus sehr wenigen (im Idealfall einem) Kristallen zusammengesetzt angenommen werden. Dieser Prozess tritt aber bei der thermischen Behandlung dünner, aus vielen kleinen Körnern bestehenden Schichten auf und die treibende Kraft dahinter ist die Minimierung der Grenzflächenenergie der Körner [Gup96, Tho00, Kim07]. Kohl et al. zeigten in Referenz [Koh74], dass die Verdampfung der Konstituenten von der Oberfläche bei einem Zn-Face Kristall im Ultrahochvakuum bereits bei 380°C einsetzt, bei O-Face Kristallen allerdings erst bei 600°C und dann auch mit einer geringeren Rate. Wie die Evaporation von Zink und Sauerstoff (und ZnO-Molekülen) zu einer (nahezu) perfekt ebenen Oberfläche führt (Oberflächenflattening⁴), ist anschaulich in Abb. 6.3 gezeigt.

Kim et al. in Referenz [Kim07] folgend kann das Oberflächenflattening verstanden werden, indem man die freien Energien der ZnO-Flächen betrachtet. Nach Fujimura et al. in Referenz [Fuj93] sind beim ZnO die (0001)-, (11 $\bar{2}$ 0)- und (10 $\bar{1}$ 0)-Kristallflächen die Ebenen mit den kleinsten Oberflächenenergien von jeweils 0,099 eV/Å, 0,123 eV/Å und 0,209 eV/Å. Die lateralen (prismatischen) Ebenen haben also eine höhere Oberflächenenergie als die Basalebene. Dies bedeutet, dass sie energetisch instabiler sind. Daraus kann man ableiten, dass bevorzugt an den latera-

³cf. Abschnitt 6.5

⁴engl.: flattening = die Ebenung

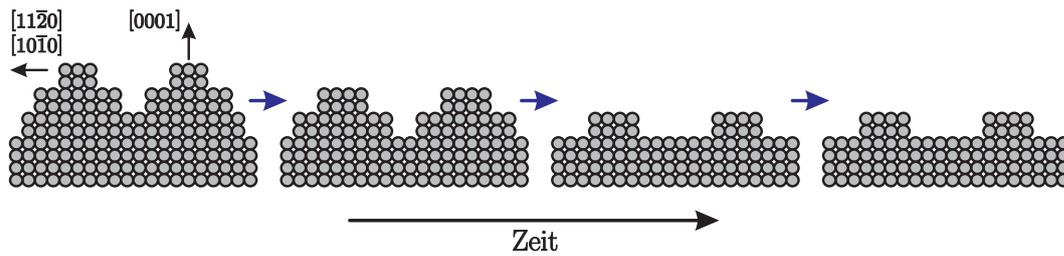


Abb. 6.3: Schematische Darstellung des Oberflächenflattennings während des Annealings (nach [Kim07]).

len Kristallebenen die Konstituenten verdampfen. In c -Achsen orientiertem ZnO sollten sich die $(11\bar{2}0)$ - und $(10\bar{1}0)$ -Flächen in den Seiten von Unebenheiten befinden und die daraus resultierende Oberfläche der energetisch weniger stabilen Ebenen sollte sehr groß sein. Dies wiederum führt zu zunächst hohen Abdampfraten, die kleiner werden mit fortschreitender Annealingzeit, da die von den energetisch ungünstigen prismatischen Kristallebenen gebildete Oberfläche mit fortschreitendem Abdampfprozess immer kleiner wird. Dies wurde ebenso von Grunze et al. in Referenz [Gru81] gezeigt. Final bleibt die energetisch stabile (flache) Basalebene mit (0001) -Orientierung zurück.

6.2 Experimenteller Aufbau zur thermischen Behandlung der Substrate

Während üblicherweise Öfen für die thermische Behandlung verwendet werden und lange Annealingzeiten von einer Stunde und mehr vonnöten sind, um zur Epitaxie geeignete Oberflächen zu erhalten [Gra07b, Ko04], wurden die in dieser Arbeit verwendeten Substrate in einem Rapid-Thermal-Annealer (RTA⁵) behandelt. Dadurch konnte die Annealingzeit auf 15 Minuten verringert werden. Der Aufbau der RTA-Anlage ist in Abb. 6.4 zu sehen.

Eine Quarzröhre (Durchmesser ca. 10 cm) ist in einen wassergekühlten Aluminiumrahmen eingefasst. Um diese sind 12 aktiv luftgekühlte Halogenlampen angeordnet. Der Gaseinlass wird manuell durch einen Gasflusscontroller geregelt, der Gasauslass durch ein Überdruckventil. In der Mitte der Röhre befindet sich eine mit SiC beschichtete Graphitplatte. In direktem Kontakt mit der Graphitplatte ist ein Temperatursensor. Der Temperatursensor ist mit einem Temperaturcontroller verbunden und dieser wiederum mit einem Kontroll- und Steuerprogramm auf einem PC. Mittels dieses Steuerprogramms wird die Leistung der Halogenlampen geregelt und damit die erwünschte Temperatur. Das zu tempernde Substrat liegt auf der Graphitplatte. Um den Sauerstoffpartialdruck konstant zu halten, wird die Quarzröhre ständig von Sauerstoff durchströmt.

Vor dem Tempern wird das Substrat in Isopropanol liegend für fünf Minuten in einem Ultraschallbad behandelt und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült. Es wurden zwei Untersu-

⁵auch für Rapid-Thermal-Annealing

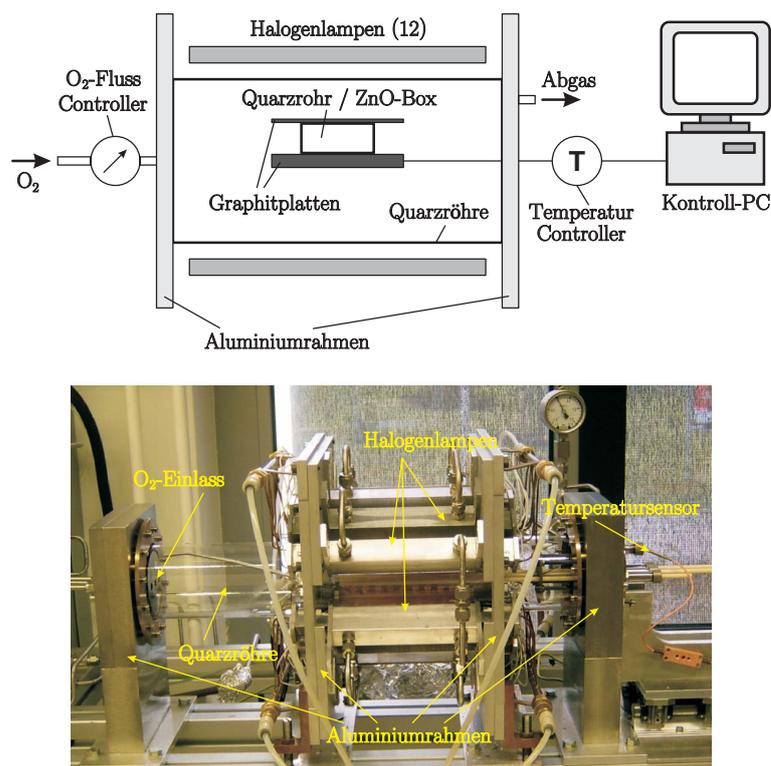


Abb. 6.4: Schematischer und realer Aufbau der Rapid-Thermal-Annealing Anlage.

chungsreihen durchgeführt. Zunächst wurde der Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenmorphologie untersucht (siehe Abschnitt 6.3). Dazu wurde das Substrat in ZnO-Pulver eingebettet und dies alles in ein kleines Quarzröhrchen gepackt. Das ZnO-Pulver dient dem Konstanthalten des Zinkpartialdruckes. Dieses Setup musste geändert werden, da der direkte Kontakt der zur Epitaxie gedachten Oberfläche mit dem Pulver zu dreidimensionalen Artefakten auf derselbigen führt (siehe Abb. 6.6 im folgenden Abschnitt). Dazu wurde eine Box aus gepresstem und anschließend gesintertem ZnO hergestellt. In dieser Box liegt das Substrat mit der polierten Seite nach oben auf einem ZnO-Pulver Reservoir. Abb. 6.5 zeigt schematisch das Setup dieser zwei Experimente. Bei einer optimalen Temperatur von 1100 °C stellte sich dann nur die Menge des angebotenen ZnO-Pulvers als weiterer wesentlicher Parameter während des Annealings heraus. Dies wurde in einer zweiten Versuchsreihe systematisch untersucht (siehe Abschnitt 6.4).

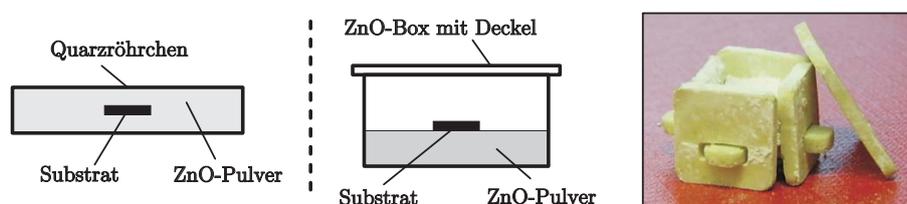


Abb. 6.5: Experimentelles Setup zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur (linkes Bild) und der Menge des angebotenen ZnO-Pulvers (Bild in der Mitte) auf die Morphologie der Substrate. Rechtes Bild: Box aus gepresstem und anschließend gesintertem ZnO.

6.3 Einfluss der Temperatur auf die Morphologie

Zunächst wurde mit dem in Abb. 6.5 (a) gezeigten Versuchsaufbau der Einfluss der Temperatur auf die Rekonstruktion der Oberfläche untersucht. Abb. 6.6 (a) zeigt das AFM-Bild eines ungetemperten Substrates.

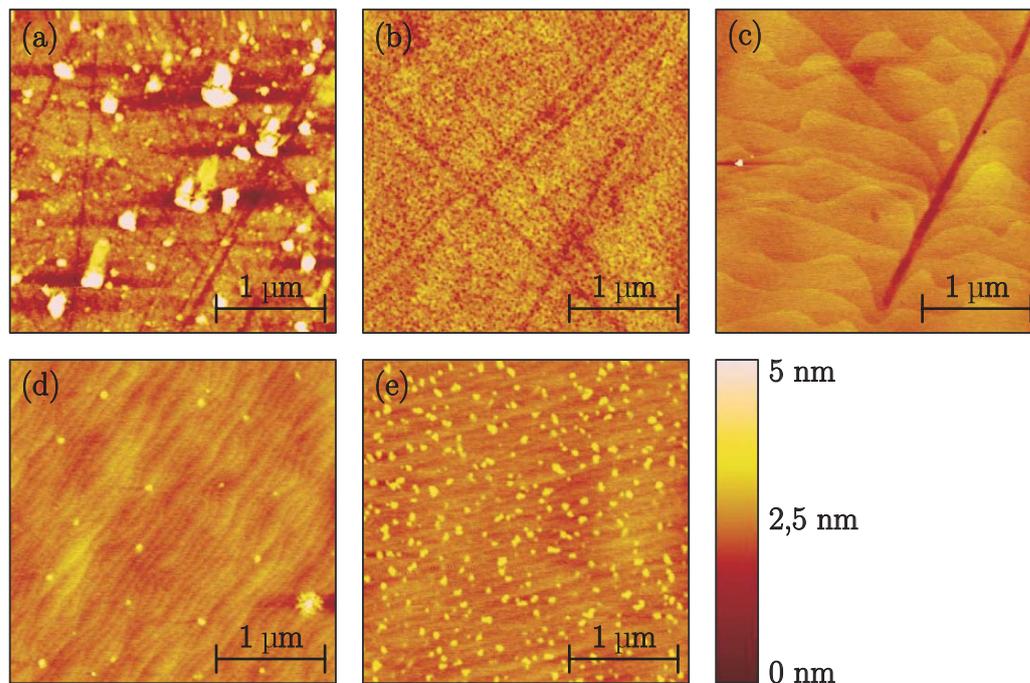


Abb. 6.6: Einfluss der Annealingtemperatur auf die Oberflächenmorphologie. Substrate getempert bei: 700°C (b), 900°C (c), 1000°C (d), 1100°C (e) und ungetempert (a). Der Höhenkontrast ist für alle AFM-Bilder der selbe.

Auf der Oberfläche finden sich kleine Partikel und Kratzer. Beide rühren vermutlich vom Polierprozess her. Die typische Größe dieser Partikel liegt zwischen 50 nm und 250 nm und deren Höhe ist kleiner als 10 nm. Sie sind isotrop über die Oberfläche verteilt mit einer Dichte von $3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Die Partikel können weder durch die Vorbehandlung des Substrates im Ultraschallbad noch durch mechanisches Abwischen mittels eines in Aceton getränkten Wattestäbchens entfernt werden. Bereits das Annealen für 15 Minuten bei einer relativ geringen Temperatur von 700°C führt zu drastischen Veränderungen. Die Partikel verschwinden vollständig von der Oberfläche wie in Abb. 6.6 (b) zu sehen ist. Die Polierkratzer sind hingegen immer noch präsent und es sind auch keine Anzeichen einer Oberflächenrekonstruktion zu erkennen. Dies gilt ebenso für Annealing bei 800°C. Abb. 6.6 (c) zeigt, dass die ersten relevanten Oberflächenrekonstruktionen hin zu einer flachen Stufenstruktur ab 900°C auftreten. Annealing führt bei dieser Temperatur zu Stufen und terrassenartigen Strukturen auf der Oberfläche. Im Gegensatz dazu berichten Graubner et al. in Referenz [Gra07b], dass sie zwar ab 950°C Nukleationsinseln mit der Höhe einer c -Gitterkonstante beobachten, sich aber erst ab 1050°C Stufen auf der Oberfläche ausbilden. Dabei ist aber zu beachten, dass Graubner et al. einen anderen experimentellen Ansatz zur Temperung der Substrate

verwenden. Die Stufen haben noch unregelmäßige Kanten und auch die Kratzer sind noch nicht verschwunden. Ab 1000 °C (Abb. 6.6 (d)) treten die Stufen deutlicher hervor. Gleichzeitig sind sie regelmäßiger und deren Kanten werden glatter. Ebenso fangen die Polierkratzer an auszuheilen. Unglücklicherweise sind wieder kleine dreidimensionale Inseln auf der Oberfläche zu beobachten. Eine anschließende Behandlung im Ultraschallbad führt nicht zum Verschwinden der Inseln. Abb. 6.6 (e) zeigt die Oberfläche eines bei 1100 °C behandelten Substrates. Das Problem der dreidimensionalen Inseln tritt nun auffällig hervor. Die erwünschte zugrundeliegende äußerst gleichförmige Stufenstruktur ist allerdings deutlich zu erkennen. Nach der Behandlung der Substrate bei dieser Temperatur sind keine Polierkratzer mehr auf der Oberfläche zu erkennen. Annealing bei 1200 °C führt zu keinen weiteren erwünschten Verbesserungen der Oberfläche. Die Bildung dieser 3D-Inseln ist entweder dem direkten Kontakt der Oberfläche mit dem Zinkpulver, in welchem das Substrat eingebettet ist, geschuldet oder sie entstehen durch Zinkdiffusionseffekte auf der Oberfläche. Über die spontane Bildung von ZnO-Nanostrukturen auf oxidierten Zinkoberflächen wird beispielsweise in Referenz [Fan04a] berichtet. Ebenso ist das absichtliche Wachstum von sogenannten ZnO-Nanorods ein sehr bekannter physikalischer Prozess [Fan04b, Mof06]. In Hinblick auf die Vorbereitung der Oberfläche zur anschließenden epitaktischen Abscheidung von dünnen ZnO-Schichten ist die Bildung von dreidimensionalen Inseln allerdings nicht erwünscht. Aus diesem Grund wurde der Aufbau zur thermischen Behandlung der Substrate zu dem im mittleren Bild in Abb. 6.5 gezeigten geändert, um Effekte durch die direkte Berührung der Oberfläche mit dem Pulver zu vermeiden.

Der Einfluss verschieden langer Annealingzeiten wurden nicht untersucht, da frühere Untersuchungen diesbezüglich von beispielsweise W. Gopel in Referenz [Gop77] oder Puchert et al. in Referenz [Puc96] ergaben, dass die (für die entsprechende Temperatur beobachteten) wesentlichen Veränderungen des ZnO, unabhängig von der Temperatur, innerhalb der ersten zehn Minuten stattfinden. Längere Annealingzeiten bei kleinen Temperaturen hätten also vermutlich keine verbessernde Wirkung auf die Morphologie der Substrate und die beobachteten Verbesserungen der Substratoberflächen sind demnach rein auf die erhöhten Temperaturen zurückzuführen.

6.4 Einfluss der Pulvermenge auf die Morphologie

Die vorher beschriebenen Experimente zeigten, dass die optimale Annealingtemperatur bei 1100 °C liegt. Bei dieser Temperatur wurde systematisch der Einfluss der Menge des angebotenen Zinkpulvers auf die Oberflächenmorphologie untersucht. Annealing für 15 Minuten ohne Pulver in der Box führt zu einer Oberfläche, wie sie in Abb. 6.7 (a) zu sehen ist.

Die Topologie ist sehr rau und wird dominiert von hexagonalen Säulen, die höher als 10 nm sind. Es ist keine Stufenstruktur zu erkennen. Wird nur eine kleine Menge von ZnO-Pulver in die Box hinzugegeben, ca. 0,1 g, entwickelt sich die Oberfläche dahingehend, wie in Abb. 6.7 (b) zu sehen. Die Oberfläche ist sehr eben. Die zugrundeliegende Stufenstruktur ist deutlich zu erkennen.

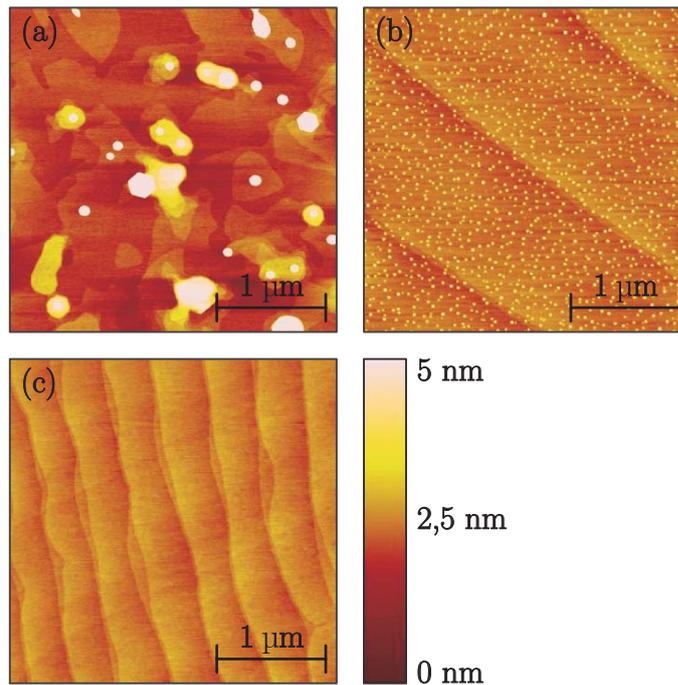


Abb. 6.7: Einfluss der Menge des angebotenen Pulvers auf die Oberflächenmorphologie. (a) - ohne Pulver; (b) - wenig Pulver ($\sim 0,1$ g); (c) - viel Pulver (~ 1 g). Der Höhenkontrast ist für alle AFM-Bilder der selbe.

Allerdings ragen aus dieser ebenen Fläche eine große Zahl sehr regelmäßiger kleiner Säulen heraus. Der Durchmesser dieser Säulen beträgt typischerweise 30 nm und sie sind höher als 10 nm. Die Säulen sind isotrop über die Oberfläche verteilt mit einer Dichte von $1,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. In Referenz [Ko04] wird ebenso über das Auftreten von kleinen Säulen auf thermisch behandelten Substraten berichtet. Im Gegensatz zu den hier vorgestellten Ergebnissen treten in dieser Arbeit die Säulen bei Temperaturen über 1000°C nicht mehr auf. Diese Säulen sind eindeutig keine Artefakte, die durch einen direkten Kontakt des Pulvers mit der Oberfläche entstehen. Mit steigender beigegebener Pulvermenge nimmt die Anzahl der Säulen deutlich ab. Bei ungefähr doppelt so viel Pulver sinkt die Zahl der Säulen um ca. eine Größenordnung. Die Größe und Höhe bleibt gleich. Fügt man sehr viel Pulver in die Box ein, ca. 1 g, so erhält man eine ebene Stufenstruktur auf der Oberfläche ohne Anzeichen von Säulen oder größeren Defekten, wie in Abb. 6.7 (c) zu sehen. Vermutlich liegt während des Annealings Zn gasförmig in der Atmosphäre vor. Da das ZnO-Pulver höchstwahrscheinlich vorrangig als Zn-Reservoir dient, ist entsprechend weniger Zn bei weniger Pulver vorhanden. Solange nicht hinreichend viele Zn-Atome vorhanden sind, um die Oberfläche vollständig zu „benetzen“, bilden sich an willkürlichen Stellen auf der Oberfläche zunächst ZnO-Kondensationskeime an denen dann bevorzugt weiteres Material angelagert wird. Das Wachstum in die Höhe ist natürlich, da die Wachstumsrate in c -Richtung am größten ist [Lau60] und die Orientierung der Kondensationskeime durch das Substrat bestimmt wird.

Eine thermische Behandlung der Substrate für 15 Minuten bei 1100°C unter konstantem Sauer-

stofffluss in einer ZnO-Box bei Beigabe von viel ZnO-Pulver führt zu der erwünschten Oberflächenrekonstruktion hin zu atomaren Stufen. Abb. 6.8 zeigt, dass diese Rekonstruktion auch auf größer Fläche erfolgt und die Oberfläche somit für eine anschließende Epitaxie von ZnO geeignet ist.

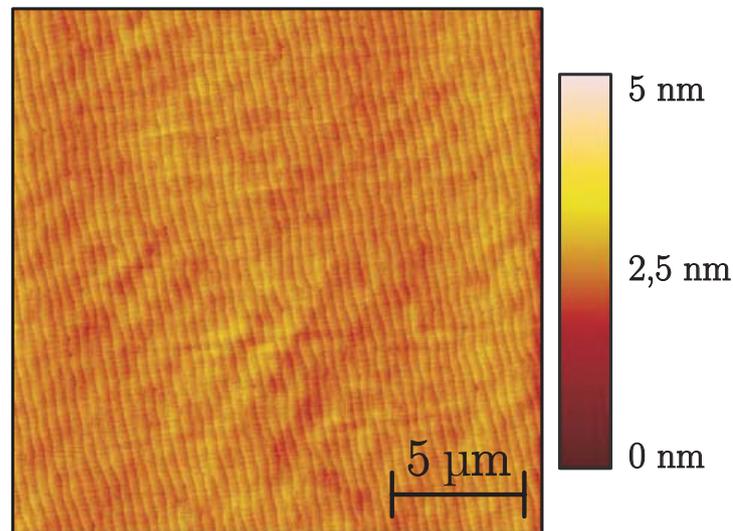


Abb. 6.8: AFM-Bild einer Oberfläche eines für 15 Minuten bei 1100°C thermisch behandelten Substrates, bei Zugabe von viel ZnO-Pulver.

Die Höhe der Stufen wurde zu 0,5 nm bestimmt. Das entspricht der Höhe zweier Monolagen ZnO, bzw. der vollen c -Achse und wurde auch von Ohnishi et al., Xu et al. und Graubner et al. in den Referenzen [Ohn98], [Xu06] und [Gra07b] berichtet. Bei Betrachtung der in Abb. 6.9 dargestellten Struktur des ZnO wird deutlich, warum dies so ist.

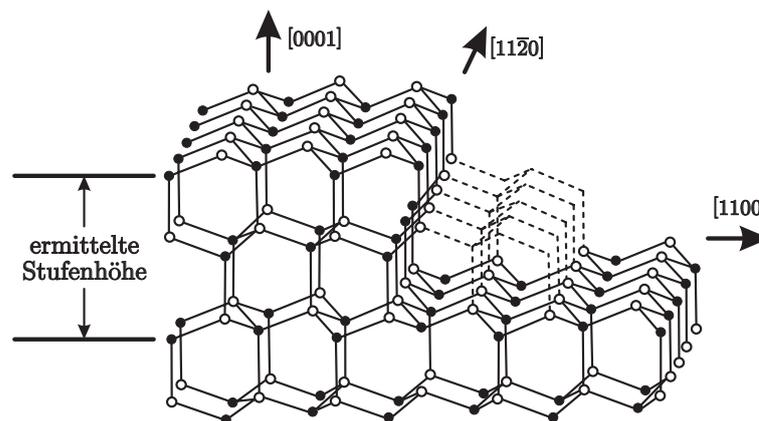


Abb. 6.9: schematische Darstellung der ZnO-Kristallstruktur mit Doppelstufe; (nach [Hen73]).

Zwei aufeinander folgende ZnO-Monolagen sind nicht identisch zueinander. Die zweite Monolage ist bezüglich der ersten gedreht.⁶ Erst die dritte Lage ZnO ist wieder kongruent zur ersten Schicht

⁶Im Gegensatz beispielsweise beim Silizium, bei dem die Monolagen nur eine Translation erfahren.

und aus Symmetriegründen muss deswegen die Stufenhöhe eine volle c -Achse betragen [Hen73]. Anscheinend ist allerdings auch das homoepitaktische Wachstum von ZnO möglich mit Stufenhöhen von nur einer Monolage wie von Wenckstern et al. und Lorenz et al. in den Referenzen [Wen07a] und [Lor08] berichtet wird. Die ZnO-Schichten in diesen Arbeiten wurden mittels PLD abgeschieden, sodass dies möglicherweise auf die Wachstumsmethode zurückzuführen ist.

6.5 Einfluss des Annealing auf die Morphologie von Zn-Face Substraten

Unter den in den vorherigen Kapiteln dargestellten optimalen Bedingungen wurden verschiedene Zn-Face Substrate getempert. Die Folgen der thermischen Behandlung auf die Morphologie unterscheiden sich grundsätzlich von denen bei O-Face Substraten. Es wurden verschiedene völlig unterschiedliche Effekte beobachtet und zwar nicht nur im Vergleich mit getemperten O-Face Substraten, sondern auch im Vergleich von Zn-Face Substraten untereinander.

Vor dem Annealing ist kein Unterschied in der Oberflächenmorphologie verglichen mit den O-Face Substraten festzustellen. Abb. 6.10 zeigt die drei hauptsächlich morphologischen Erscheinungen auf der Oberfläche von getemperten Zn-Face Substraten.⁷

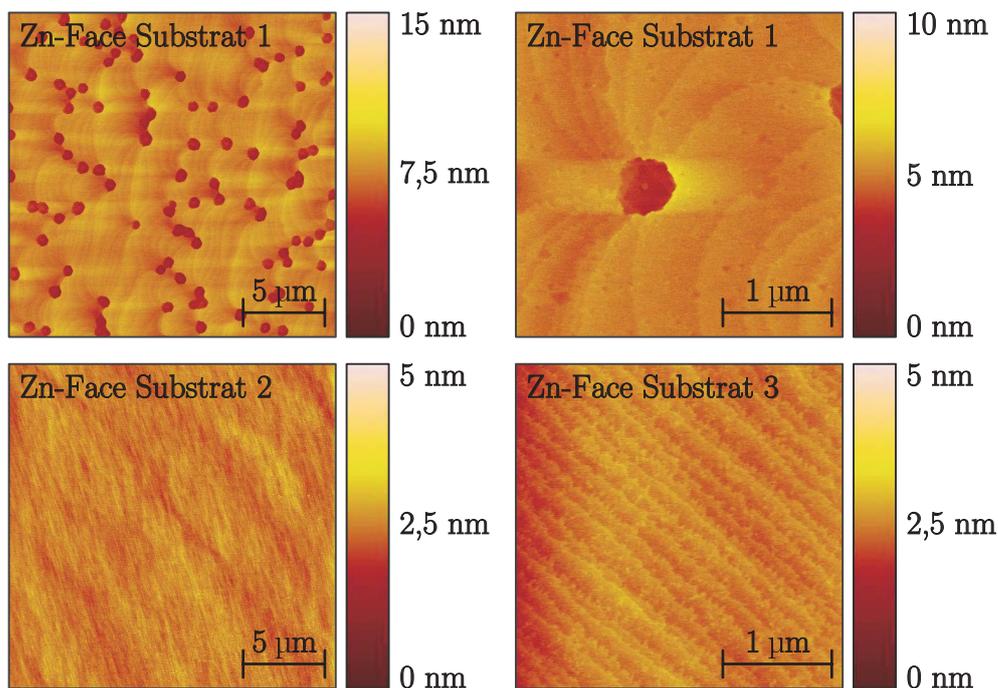


Abb. 6.10: AFM-Aufnahmen der Morphologie dreier verschiedener Zn-Face Substrate die unter nominell gleichen Bedingungen getempert wurden.

Am auffälligsten sind die bei Substrat 1 auftretenden Löcher. Die Löcher zeigen nicht die an-

⁷Bei den Proben in Abb. 6.10 handelt es sich um drei verschiedene Substrate. In keinem der Fälle traten mehrere der dort dargestellten morphologischen Merkmale auf ein und dem selben Substrat auf.

sonsten typische hexagonale Form, sondern sind unregelmäßig mit einem Durchmesser von ungefähr 500 nm und sind isotrop über die Oberfläche verteilt. Eine Stufenstruktur ist zu erkennen. Bedingt durch die Löcher sind die Stufen allerdings sehr unregelmäßig, sowohl was die Breite, als auch was die Kanten der Stufe betrifft. Die Löcher sind anscheinend ebenso Ausgangspunkt (bzw. Endpunkt) der Stufenkanten und die Stufen haben die bekannte Höhe von ca. 0,5 nm. Dieses Phänomen von Löchern in der Oberfläche von Zn-Face Substraten nach der thermischen Behandlung wurde beispielsweise auch von Grunze et al. in Referenz [Gru81] berichtet. Im Allgemeinen wird dieses Phänomen mit der, von verschiedenen Autoren berichteten, höheren Abdampfungsrate von Material von der (0001)-Fläche (ungefähr drei mal höher als bei der (000 $\bar{1}$)-Fläche) [Gru81, Koh74, Leo69, Leo71] in Zusammenhang gebracht. Ursachen für diese verschiedenen Abdampfungen können beispielsweise die unterschiedliche Adsorption von Verunreinigungen auf den verschiedenen Oberflächen oder Restverunreinigungen im umgebenden Sauerstoff, die mit der Zn-Seite stärker (respektive schneller) reagieren als mit der O-Seite, sein [Leo71].

Um auszuschließen, dass beim Tempern dieses Substrates etwas nicht innerhalb der gewohnten Parameter verlief, wurde direkt anschließend eine O-Face Probe getempert. Die Morphologie nach dem Tempern dieses Substrates war üblich exzellent. Eine weitere direkt im Anschluss daran getemperte Zn-Face Probe zeigte hingegen wieder diese Löcher. Es handelt sich also tatsächlich um ein Phänomen, dass der Polarität des Substrats zugeschrieben werden kann.

Im deutlichen Gegensatz dazu steht die Morphologie eines zweiten Zn-Face Substrates. Auf diesem lassen sich keinerlei Strukturen feststellen. Einzig die nach dem chemo-mechanische Polieren zurückbleibenden Verunreinigungen sind nicht mehr zu beobachten. Das Substrat ist allerdings sehr glatt und hat eine herausragend gute RMS-Rauhigkeit⁸ von nur 0,16 nm. In der Literatur wird auch dieses Phänomen beschrieben beispielsweise von Kohl et al. in Referenz [Koh74] und insbesondere auch das Fehlen einer Stufenstruktur z. B. von Leonard und Searcy in Referenz [Leo69]. Erklärungen dafür wurden meinem Wissen nach bisher nicht gefunden.

Auf nur einem untersuchten Substrat war überhaupt eine regelmäßige Stufenstruktur ohne gravierende Störungen zu erkennen. Die Stufen haben allerdings sehr unregelmäßige Kanten und deren laterale Dimensionen sind äußerst inhomogen. Die Stufenhöhe⁹ weicht mit ca. 0,7 nm von dem ansonsten üblichen Wert von 0,5 nm ab. Ohnishi et al. und Xu et al. berichten in den Referenzen [Ohn98] bzw. [Xu06] über Stufenhöhen von mehr als 1 nm auf getemperten Zn-Face Substraten. Dies wird mit einer sogenannten Zusammenlagerung von einzelnen Stufen während des Temperns begründet. Erste Anzeichen für diesen Prozess sind unter Umständen bereits im AFM-Bild dieses Substrates zu erkennen, denn an vielen der größeren Stufen scheinen sich kleinere Stufen anzulagern. Da die Annealingzeit in den zitierten Arbeiten mit 2 Stunden deutlich größer war als die der hier dargestellten Proben, kann nicht ausgeschlossen werden, dass dieser Effekt aufgrund der langen Annealingzeit auftritt und hier noch nicht vollständig ausgeprägt ist.

⁸engl.: **Root Mean Square**, quadratischer Mittelwert

⁹gemessen an verschiedenen Positionen

All diese Effekte an Zn-Face Substraten waren nur bedingt reproduzierbar. Da die Zn-Face Substrate nur unter den für O-Face Substrate optimalen Bedingungen thermisch behandelt wurden, ist nicht auszuschließen, dass die optimalen Parameter für eine Temperung Ersterer signifikant anders sind als diese. Dies würde allerdings auch nicht unbedingt die Vielzahl und Verschiedenheit der beobachteten Effekte erklären.

6.6 Einfluss des Annealing auf die Kristallstruktur der Substrate

Wie in den Abschnitten 6.3 und 6.4 dargelegt, hat die thermische Behandlung einen fundamentalen Einfluss auf die Struktur der Oberfläche der Substrate. Um in Erfahrung zu bringen inwiefern das Annealing die Kristallstruktur des Volumenkristalls beeinflusst, wurden Röntgenbeugungsmessungen an den Substraten vor und nach dem Tempern durchgeführt. Dabei wurden nur Substrate untersucht, welche bei 1100 °C und viel ZnO-Pulver getempert wurden, da nur auf solcherart behandelten Substraten eine anschließende Epitaxie stattfand. Dabei zeigte sich, dass verschiedene Substrate aus ein und der selben Lieferung von drastisch unterschiedlicher Qualität sein können.

Zur generellen Bestimmung der Kristallqualität wurden zunächst Rockingkurven am (0002) - Reflex aufgenommen. Diese sind in Abb. 6.11 dargestellt, wobei schwarze Kurven immer Messungen vor und rote Kurven Messungen nach dem Annealing kennzeichnen.

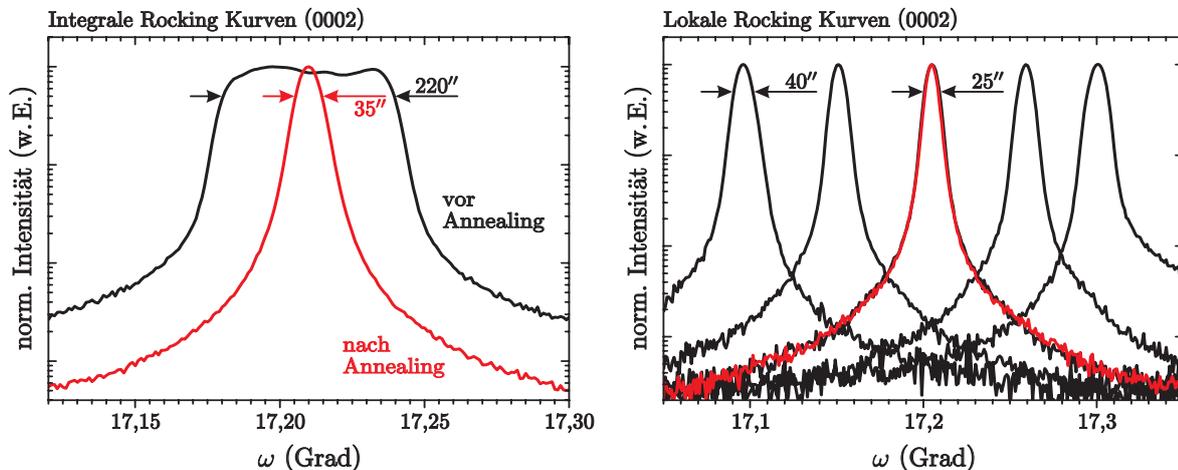


Abb. 6.11: Integrale (linkes Bild) und lokale Rockingkurven (rechtes Bild) am (0002)-Reflex eines $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ZnO-Substrates vor (schwarze Kurven) und nach dem Annealing (rote Kurven) bei 1100 °C.

Die schwarze Kurve im linken Bild wurde aufgenommen unter großflächiger Bestrahlung (Bestrahlungsfläche $10 \times 5 \text{ mm}^2$) des Substrates. Die Halbwertsbreite dieser Rockingkurve ist mit 220 Bogensekunden sehr groß und viel zu groß für einen Einkristall. Gemäß der dynamischen Theorie der Röntgenbeugung müsste die FWHM der (0002) Bragg-Reflektion eines perfekten ZnO-Kristalls ca. 18 Bogensekunden betragen [Zeu02]. Der Ursprung dieser stark verbreiterten Rockingkurve offenbart sich, wenn man lokale Rockingkurven von verschiedenen Gebieten auf

dem Substrat betrachtet. Dabei ist die bestrahlte Fläche mit $10 \times 0,5 \text{ mm}^2$ in einer Richtung auf dem Substrat um eine Größenordnung reduziert und das analysierte Gebiet wandert systematisch von einem Rand des Substrates zum gegenüberliegenden Rand. Im rechten Bild von Abb. 6.11 sind fünf ausgewählte lokale Rockingkurven dargestellt. Dabei korrespondieren die zwei äußeren zu lokalen Rockingkurven vom Rand und die mittlere zu einer Rockingkurve aus der Mitte des Substrats. Hier zeigt sich ein völlig anderes Bild als bei der integralen Kurve. Die Halbwertsbreiten sind in der Mitte der Probe mit 25 Bogensekunden nahezu eine Größenordnung kleiner und damit die Kristallqualität deutlich besser, als durch die integrale Rockingkurve antizipiert werden könnte. An den Rändern ist die FWHM der Rockingkurven mit 40 Bogensekunden etwas breiter. Dies rührt vermutlich vom chemomechanischen Polierprozess her, der den Rand stärker belastet als die Mitte des Substrats. Ähnliche Werte um 30 Bogensekunden werden auch von Graubner et al. in Referenz [Gra07b] berichtet, die ihre Substrate von der selben Firma beziehen. Gleichzeitig wandern die Peaks der Kurven abhängig vom untersuchten Gebiet auf der Probe. Dies resultiert aus einer starken Krümmung des Substrates. Aus dieser Verschiebung wurde der Krümmungsradius zu ca. 2,6 m bestimmt. Die breite FWHM der Rockingkurve unter großflächiger Bestrahlung kommt also durch die Überlappung all dieser lokalen Kurven zustande.

Nach der thermischen Behandlung ist eine drastische Veränderung zu beobachten, denn die Halbwertsbreite der integralen Rockingkurve reduziert sich auf 35 Bogensekunden. Ein Vergleich der lokalen Kurven aus der Mitte des Substrates zeigt, dass die Kristallstruktur des Substrates durch das Annealing nicht verändert wird, da die Halbwertsbreite gleich bleibt. Dies ist in Übereinstimmung mit den von Graubner et al. berichteten Ergebnissen. Aufgrund der viel kleineren FWHM unter großflächiger Bestrahlung kann davon ausgegangen werden, dass durch Annealing unter geeigneten Bedingungen die Krümmung des Substrates entfernt wird.

Wenisch et al. zeigten in Referenz [Wen01], dass die Krümmung des Substrates vermutlich durch eine defektreiche oberflächennahe Schicht zustande kommt.

Wie sich im Zuge der Untersuchung weiterer Substrate herausstellte, zeigen nur sehr wenige aller gelieferten Substrate diese nahezu perfekten Rockingkurven wie in Abb. 6.11 dargestellt. In Abb. 6.12 sind ausgewählte lokale Rockingkurven dreier anderer Substrate gezeigt, wobei die Oberflächen von Substrat (A) und (C) sauerstoff- und von Substrat (B) zinkterminiert sind. Während Substrat (A) mit Halbwertsbreiten um 30 Bogensekunden sogar besser ist als das in Abb. 6.11 gezeigte, sind in den Kurven von Substrat (B) Schultern zu sehen und bei Substrat (C) sogar zwei deutlich zu unterscheidende Peaks. Bei den Substraten (B) und (C) ist also mitnichten davon auszugehen, dass diese perfekte Einkristalle sind, sondern vielmehr bestehen diese aus einigen zueinander unterschiedlich orientierten Kristallen. Die Dynamik der Intensität des guten Substrats (A) reicht über vier Größenordnungen, die des weniger guten Substrats (B) und des besonders schlechten Substrats (C) nur über drei Größenordnungen. Ein objektiver Vergleich der Substrate über die Halbwertsbreiten ist nicht sinnvoll, denn beispielsweise ist die FWHM des Hauptpeaks der rechten Kurve von Probe (C) mit 31 Bogensekunde vergleichbar exzellent wie die FWHMs von Probe (A). Nur die, zugegebenermaßen nicht auf einen oder zumindest wenige

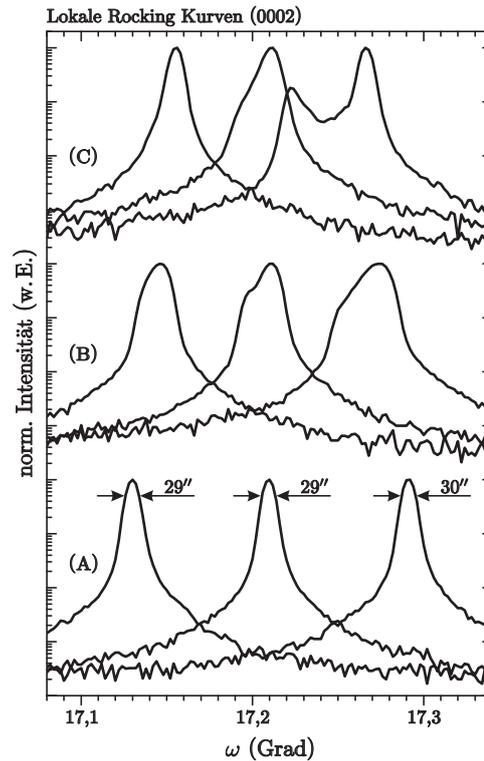


Abb. 6.12: Lokale Rockingkurven verschiedener Substrate.

„handfeste“ physikalische Parameter reduzierbare, visuelle Begutachtung der Form der Rockingkurven (z. B. die subjektiv wahrgenommene Breite der Kurve, Schultern, mehrere Peaks) und der Vergleich mit objektiv guten Substraten offenbart erst die Qualität der Substrate. Unglücklicherweise zeigen ca. 80-90% der Substrate Rockingkurven, die ähnlich denen von Substrat (B) sind. Dies ist unabhängig von der Polarität der Substrate.

An diesen drei deutlich unterschiedlichen (zumindest was die Form der Rockingkurven betrifft) Substraten wurden auch Untersuchungen unter streifendem Einfall am $(10\bar{1}0)$ -Reflex durchgeführt. Die 2:1-Scans der unterschiedlichen Substrate sind im Wesentlichen deckungsgleich. Bei allen Substraten ist also (trotzdem sie z. T. aus mehreren Kristallen bestehen) die a -Gitterkonstante gleich. Die zugehörigen ω -Scans sind in Abb. 6.13 gezeigt, wobei schwarze Kurven wiederum zu Untersuchungen vor und rote Kurven nach der thermischen Behandlung korrespondieren.

Vor dem Annealing weist von allen drei Substraten Probe (A) den schmalsten und Probe (C) den breitesten ω -Scan auf. Der ω -Scan von Substrat (A) weist nur eine, in der Intensität um ca. eine Größenordnung reduzierte, Schulter zu höheren Winkeln hin auf. In den ω -Scans der anderen beiden Substrate sind hingegen immer mehrere Peaks und Schultern zu erkennen und dazwischen z. T. sehr breite Übergangsbereiche. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Substrate (B) und (C) aus mehreren Kristallen bestehen, die zwar alle die gleiche a -Gitterkonstante haben, aber zueinander verdreht sind. Während die Peaks mit den einzelnen (nahezu perfekten) Kristallen korrespondieren, indizieren die Übergangsbereiche, dass zwischen den Kristalliten die Verdre-

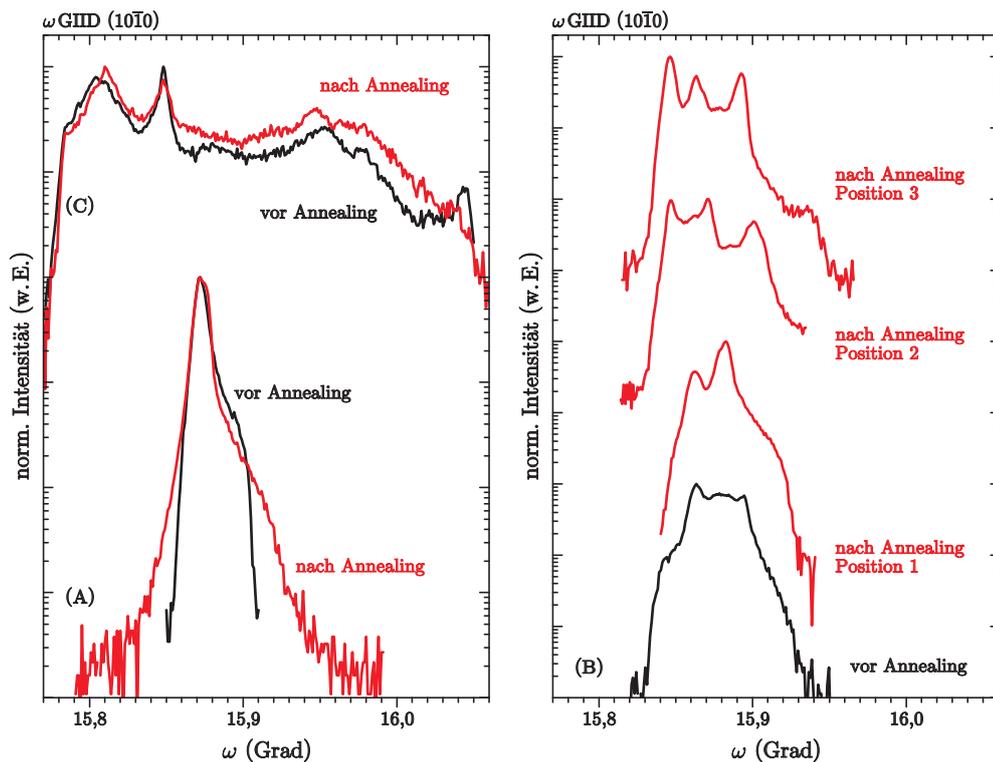


Abb. 6.13: Hochauflösende GIID- ω -Scans am $(10\bar{1}0)$ -Reflex verschiedener Substrate vor (schwarze Kurven) und nach dem Annealing (rote Kurven) bei 1100°C . Rechtes Bild: Variation der Orientierung eines Substrates um jeweils 60° .

hung sich auch allmählich ändert. Die Schulter bei Substrat (A) könnte aus der oben erwähnten defekten oberflächennahen Schicht resultieren. Wäre dies der Fall, so müsste die Schulter durch das Annealing verschwinden oder zumindest deren Intensität stark abnehmen. Dies ist allerdings nicht der Fall, wie man der roten Kurve entnehmen kann. Dies würde bedeuten, dass der Materialabtrag bei der thermischen Behandlung zu vernachlässigen ist. Im Wesentlichen zeichnen die ω -Scans, die nach dem Annealing aufgenommen wurden, die ω -Scans vor dem Annealing nach. Die kleineren Unterschiede resultieren daraus, dass bei der Messung nach dem Annealing nicht exakt dasselbe Gebiet auf der Probe untersucht wurde. Zur besseren Veranschaulichung, dass auch eine nur kleine Verschiebung des auf der Probe bestrahlten Gebietes einen nicht von der Hand zu weisenden Einfluss auf den ω -Scan hat, ist dieser Sachverhalt nochmals im rechten Bild von Abb. 6.13 dargestellt. Dabei wurde Substrat (B) nach jeder Messung um 60° gedreht (Position 1 bis 3). Dadurch wird die Beugungsbedingung von jeweils anderen Kristallen im Substrat unterschiedlich gut erfüllt, wodurch es zu Änderungen in den Intensitäten der Peaks/Schultern des ω -Scans kommt.

Die in Abb. 6.14 dargestellte Beugungstopografie zeigt auf sehr anschauliche Art und Weise, die durch die oben geschilderten Einzeluntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse. Bei diesen Messungen wurde Substrat (C) derart justiert, dass die Intensität des $(11\bar{2}4)$ -Reflexes, bei integraler Beleuchtung, maximal ist, der Kristall wird also in Beugung gebracht. Nach der Justierung wird

die Probe vom dann nur 100 μm breiten Primärstrahl abgetastet und die Intensität mit einem Flächendetektor aufgezeichnet. Dadurch erhält man ein direktes Abbild der (kristallinen) Qualität der Probe.

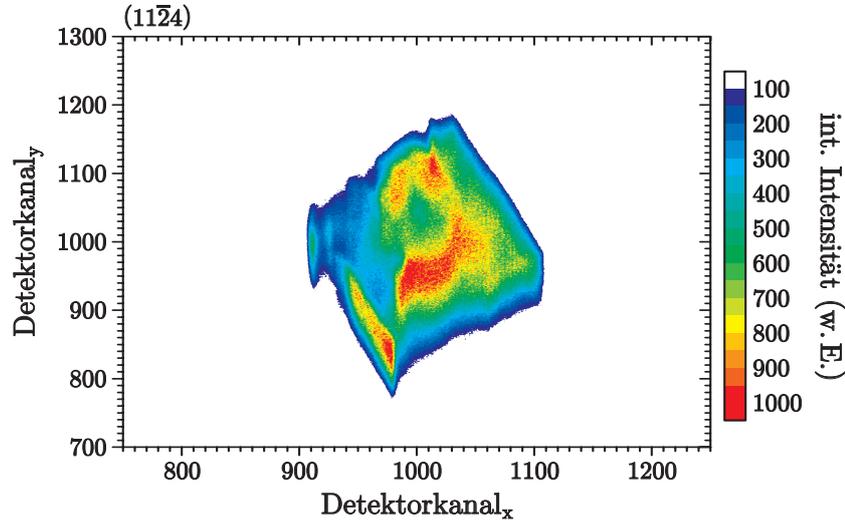


Abb. 6.14: Beugungstopografie des $(11\bar{2}4)$ -Reflexes von Substrat (C); Substratgröße: $10 \times 10 \text{ mm}^2$.

Alle Teile der Probe, die optimal beugen, zeigen eine hohe Intensität und alle Teile, die dies nicht tun, sind entsprechend dunkler. Bei einem perfekten Substrat würde die Intensität eine homogene Verteilung aufweisen und Intensitätsabweichungen haben dann je nach untersuchtem Reflex eine entsprechende physikalische Bedeutung. Durch die Verwendung des $(11\bar{2}4)$ -Reflexes ist die physikalische Ursache der geringeren Intensität nicht erkennbar, da ja bei diesem Reflex Verdrehungen, Verkippungen und unterschiedliche a - bzw. c -Gitterkonstanten der einzelnen Kristalle einen Einfluss auf die Intensität haben. Dieser Reflex eignet sich nur zur Untersuchung, ob die Kristallqualität homogen ist oder nicht.

Es sind deutlich voneinander getrennte Bereiche unterschiedlicher Intensität zu erkennen. Dies sind die unterschiedlichen Kristalle. Durch die oben geschilderten Untersuchungen wissen wir bereits, dass die Intensitätsunterschiede durch Verdrehungen und Verkippungen zustande kommen. Dadurch, dass sich die Verdrehung zwischen den Kristallen auch allmählich ändern kann (siehe auch die Übergangsbereiche zwischen den einzelnen Peaks in den ω -Scans am $(10\bar{1}0)$ -Reflex in Abb. 6.13), sind die Grenzen zwischen den einzelnen Kristallen in der Beugungstopografie nicht scharf.

Als Essenz dieses Abschnittes muss leider festgehalten werden, dass die verwendeten Substrate zumeist aus mehreren (wenn auch wenigen) Grobkristallen bestehen. Es ist zu erwarten, dass dieser Umstand die kristallographischen Eigenschaften der später epitaxierten ZnO-Schicht beeinflussen wird. Die thermische Behandlung der Substrate hat keinerlei Einfluss auf die kristallographischen Eigenschaften des Volumenkristalls. Einzig die Krümmung der Substrate wird reduziert.

6.7 Einfluss des Annealing auf die Lumineszenz der Substrate

Eine thermische Behandlung sollte einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Substrate haben. Durch das Annealing können sich strukturelle Defekte bilden [Bør06, Mey04] oder ausheilen [Bør06]. Außerdem können sich in ungünstigen Fällen sogar nicht erwünschte Fremdatome, die in der Atmosphäre, in der getempert wird, enthalten sind oder die aus den Wänden der zum Annealing verwendeten Anlage ausdampfen [Gra07b], einbauen. Auch hier wurde wiederum nur die Änderungen in der Lumineszenz solcher Substrate untersucht, welche bei 1100 °C getempert wurden.

Mittels Tieftemperaturphotolumineszenz wurden von ein und dem selben Substrat (O-Face) Spektren vor und nach der thermischen Behandlung aufgenommen. Abb. 6.15 zeigt die Ergebnisse im bandkantennahen Spektralbereich, wobei schwarze Kurven mit dem ungetemperten und rote Kurven mit dem getemperten Substrat korrelieren.

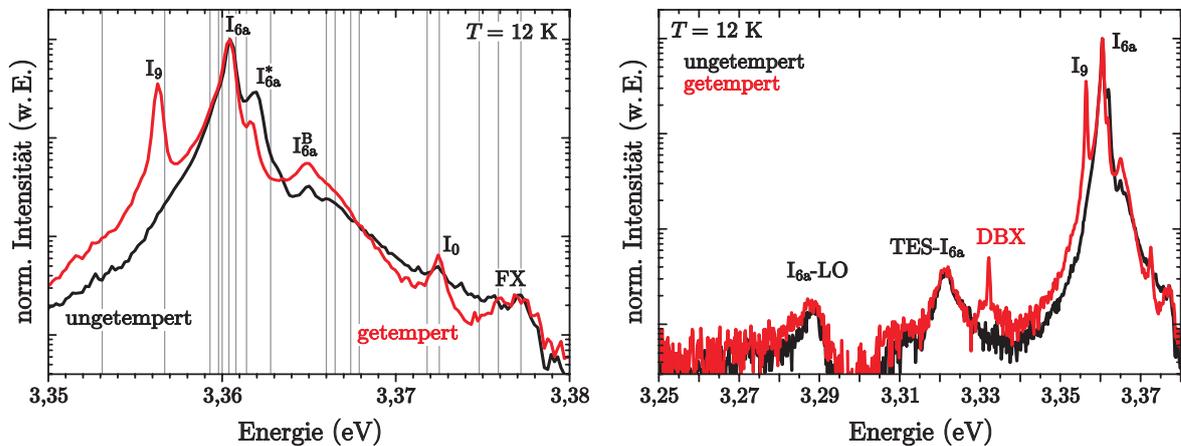


Abb. 6.15: Tieftemperatur-PL eines O-Face Substrates vor (schwarze Kurven) und nach (rote Kurven) dem Tempern bei 1100 °C. Linkes Bild: exzitoner Spektralbereich, graue Linien entsprechen den in Tabelle 2.1 in Abschnitt 2.3.1 aufgeführten exzitonen Linien; rechtes Bild: exzitoner Spektralbereich und Bereich der ersten LO-Phononenreplik.

Vor dem Tempern zeigt das Substrat die dominierende Lumineszenz an der Position des gebundenen Exzitons I_{6a} mit einer Halbwertsbreite von nur 0,72 meV. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, denn die chemische Identität der zu I_{6a} gehörigen Störstelle wird Aluminium zugeordnet [Sch85]. Bei der Herstellung der Substrate ist allerdings intentional kein Aluminium involviert. Aluminium könnte durch den Polierprozess ins Substrat gelangen, denn dabei wird eine Paste verwendet, die Saphir enthält [Pet07]. Dann sollte allerdings bei PL-Messungen der Rückseite nicht I_{6a} der dominante Rekombinationskanal sein. Bei einer Kontrollmessung stellte sich heraus, dass die Intensität der Lumineszenz der Rückseite aufgrund der hohen Rauigkeit mehrere Größenordnungen geringer ist als die der polierten Seite. Es findet sich ein Peak bei ungefähr der Position wie I_{6a} , aber dadurch, dass dort die exzitonen Linien sehr dicht beieinander liegen, kann dies aufgrund der Breite und dem stark verrauschten Spektrum nicht genau verifiziert werden. Eine weitere Erklärung dafür, dass I_{6a} am intensivsten ist, könnte darin liegen, dass die beim

hydrothermalen Wachstum verwendeten ZnO-Quellen Aluminium enthalten können [Vol07]. Ebenso überraschend ist, dass an der spektralen Position von I_{10} keine Lumineszenz auszumachen ist, denn die I_{10} -Linie wird mit dem Vorhandensein von Lithium im ZnO in Verbindung gebracht [Mey04, Tom76]. Die einzige weitere, wenn auch schwache, aber dennoch eindeutig zu identifizierende, einem gebundenen Exziton zuzuordnende Linie ist an der spektralen Position von I_0 zu erkennen. Um ca. 1,3 meV zu höheren Energien verschoben findet sich bei 3,362 eV der Rotationszustand der dominierenden Linie I_{6a}^* [Mey04]. Bei 3,365 eV sieht man die B-Valenzbandanregung der dominierenden Lumineszenz I_{6a}^B . Das Auftreten dieser beiden letztgenannten Linien deutet auf eine exzellente Qualität des Kristalls hin [Wen07a]. An der energetischen Position des freien Exzitons (FX) ist keine deutlich aus dem Rauschen hervortretende Lumineszenz zu erkennen. Dies ist nicht weiter verwunderlich, unter der Annahme, dass die freien Exzitonen sehr effektiv, d. h. sehr schnell, von der I_{6a} zuzuordnenden Störstelle eingefangen werden. Dies ist wiederum ein Indiz für eine exzellente Kristallqualität [Koi03], denn nur bei einer Lebensdauer, die genügend lang ist, und dies ist nur in ZnO hoher Güte der Fall, können nahezu alle freien Exzitonen vor der Rekombination eine Verbindung mit dieser Störstelle eingehen.

Bei der Wahl eines etwas weiteren spektralen Bereiches (rechtes Bild in Abb. 6.15) erkennt man bei 3,321 eV die TES-Linie von I_{6a} und die erste Phononenreplik I_{6a} -LO der selben Linie bei 3,288 eV. Anders als von Zeuner et al. in Referenz [Zeu02] berichtet, unterscheidet sich die bandkanten nahe Lumineszenz von O-Face und Zn-Face Substraten nicht! Die in Abb. 6.15 gezeigten Spektren stammen von einem O-Face Substrat. Die Peaks bei Zn-Face Substrate sind an den selben energetischen Positionen und auch die Halbwertsbreiten sind im Wesentlichen nicht verschieden von denen der O-Face Substrate.

Nach der thermischen Behandlung sind alle auch vorher beobachteten Linien zu sehen. Die dominierende Lumineszenz ist auch weiterhin I_{6a} . Das Annealing scheint die Halbwertsbreite des Peaks nicht zu beeinflussen. Die I_0 -Linie tritt etwas deutlicher hervor und die Intensität der angeregten Zustände I_{6a}^B bzw. I_{6a}^* nimmt ungefähr um den Faktor zwei zu bzw. ab. An der Stelle des freien Exzitons tritt nun scheinbar ein Rekombinationskanal deutlicher aus dem Rauschen hervor. Allerdings ist dessen Intensität verglichen mit der Intensität von I_{6a} absolut die gleiche wie beim nicht getemperten Substrat, sodass hier von keiner Änderung ausgegangen werden kann. All diese Unterschiede sind nicht zwangsläufig auf das Tempern zurückzuführen, da diese nicht deutlich genug sind und auch dem Umstand geschuldet sein könnten, dass diese Messung zwangsläufig an einer anderen Stelle (respektive einem anderen Grobkristall) stattgefunden hat. Ganz im Gegensatz zu diesen kleinen Änderungen, der bereits vor dem Tempern auftretenden Linien, steht der plötzlich neu erscheinende, äußerst schmale (FWHM = 0,59 meV) und intensive Rekombinationskanal bei 3,356 eV - I_9 . Auch wenn die Intensität dieser Linie bzgl. I_{6a} von Substrat zu Substrat variiert, so ist das Auftreten derselben stets auf das Annealing zurückzuführen und tritt unabhängig von der Polarität immer auf. Der chemische Ursprung der I_9 zuzuordnenden Störstelle ist nicht abschließend geklärt. Zwar wird I_9 von Meyer et al. in Referenz [Mey04]

Indium zugeordnet, aber das Vorhandensein von Indium im Substrat (ebenso wie eigentlich auch Aluminium) ist weder durch den Herstellungsprozess noch durch Kontamination während des Annealings erklärbar. Tomzig und Helbig bringen hingegen in Referenz [Tom76] diese Linie mit Natrium in Verbindung. Dies wiederum wäre durch den Prozess der Herstellung erklärbar, da NaOH ebenso wie KOH beim hydrothermalen Wachstum als alkalische Lösung benutzt werden kann [Dem02].

Ein weiterer, scharfer (FWHM = 0,82 eV) neu auftretender Rekombinationskanal bei 3,332 eV wurde von Meyer et al. in Referenz [Mey04] als ein an einen (wie auch immer gearteten) Defekt gebundenes Exziton (DBX¹⁰) identifiziert. Dieser Defekt bildet sich erst durch die thermische Behandlung. Da I_9 und das DBX immer gleichzeitig auftreten, denke ich, dass das Erscheinen von I_9 ebenso der Entstehung von Defekten zuzuschreiben ist. Dies steht im Gegensatz zu der von Schilling et al. in Referenz [Sch85] geäußerten Vermutung, die dies als eine drastische Verbesserung der Kristallqualität (in diesem Fall insbesondere der, durch den Poliervorgang beschädigten obersten Schichten) deuten. Hingegen schließt Look in Referenz [Loo01] darauf, dass das Erscheinen bzw. die Intensivierung dieses Peaks der Bildung von Defekten zugeordnet werden kann. Da die PL diesbezüglich eine sehr empfindliche Untersuchungsmethode ist, weil die Substrate ohnehin eine sehr hohe Qualität haben¹¹ und weil die Intensität von I_9 und DBX sehr stark schwanken kann von Substrat zu Substrat, denke ich, dass durch das Annealing der Substrate sehr viel weniger Defekte neu entstehen als beim Tempern der LT-ZnO bei der Heteroepitaxie wie in Abschnitt 5.4 besprochen. Beide Male handelt es sich sicherlich um den selben Prozess, aber die schlechte Qualität des LT-ZnO (bzgl. der Qualität der Substrate) scheint die Bildung der Defekte zu erleichtern, sodass diese die elektrischen Eigenschaften dort derart stark beeinflussen und dass I_9 gar am intensivsten wird in Kathodolumineszenzmessungen [Kro04]. Dennoch ist der Einfluss auf beispielsweise die Ladungsträgerkonzentration auch in diesen Fällen klar zu erkennen, wie in Abschnitt 6.8 gezeigt wird.

Weitere Unterschiede zwischen Zn- und O-Face Substraten zeigen sich in der Lumineszenz nach dem Annealing.¹²

Während vor dem Annealing die Intensität des dominierenden Peaks - I_{6a} - bei beiden Substraten vergleichbar ist (cf. Abb. 6.16), so ist dies nach dem Tempern mitnichten der Fall. Während die Intensität beim O-Face Substrat nicht einmal um einen Faktor zwei abnimmt (was wiederum darauf zurückzuführen ist, dass eine andere Stelle auf dem Substrat vermessen wurde), so beträgt der Intensitätsabfall beim Zn-Face Substrat mehr als eine Größenordnung. Damit ist die absolute Intensität von I_{6a} sogar vergleichbar geworden mit der Stärke der Lumineszenz der tiefen Störstellen. Dies ist im Allgemeinen ein Anzeichen dafür, dass sich die Kristallqualität verschlechtert. Wie im Abschnitt 2.3.3 dargestellt, hat die grüne, gelbe und rote Lumineszenz im ZnO vermutlich

¹⁰Defect Bound Exciton

¹¹dass diese u. U. aus einigen Grobkristallen bestehen sei hier außer Acht gelassen

¹²Für die im folgenden geschilderten Ergebnisse wurden, damit die Vergleichbarkeit gewährleistet ist, je ein Stück von einem O- bzw. einem Zn-Face Substrat gleichzeitig getempert und alle Spektren wurden unter den selben Bedingungen aufgenommen.

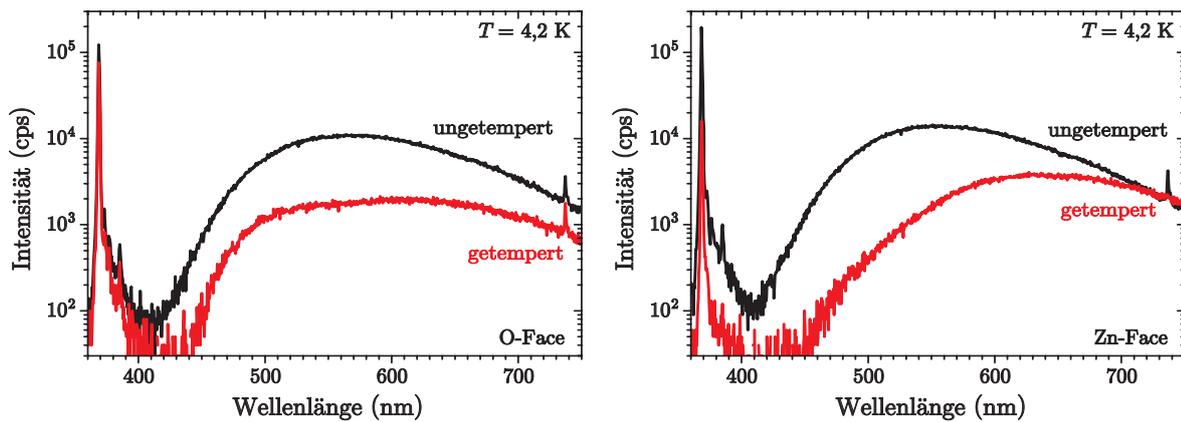


Abb. 6.16: Tieftemperatur-PL eines O- (linkes Bild) bzw. Zn-Face Substrates (rechtes Bild) vor (schwarze Kurven) und nach (rote Kurven) dem Tempern bei 1100 °C, mit dem Schwerpunkt auf die Lumineszenz der tiefen Störstellen.

zahlreiche unterschiedliche mikroskopische Ursachen, die alle zu elektronischen Zuständen tief in der Bandlücke führen und einen breiten Lumineszenzpeak um 550 nm zur Folge haben. Wie in Abb. 6.16 zu sehen, weisen sowohl Zn-Face als auch O-Face Substrate eine breite Lumineszenz mit dem Peakmaximum um 530 nm auf. Sowohl von der Intensität als auch von der Kurvenform sind die Peaks nahezu deckungsgleich. Dies zeigt, dass unterschiedliche Substrate, zumindest was das Auftreten und die Zahl, der für die gelb/grüne Lumineszenz verantwortlichen, intrinsischer Gitterfehler bzw. externer Verunreinigungen betrifft, vergleichbar gut (oder eben vergleichbar schlecht) sind. Nach dem Annealing nimmt die Intensität an der Stelle des Peakmaximums für beide Substrate um ungefähr eine Größenordnung ab. Das Peakmaximum vor dem Annealing liegt nahe dem Lumineszenzkanal um 570 nm, bei dem Lithium als Ursache gilt [Bør06]. Es ist davon auszugehen, dass während des Temperns Lithium aus dem Substrat diffundiert. Dies heißt also, dass dieser Defekt durch die thermische Behandlung in beträchtlichem Maße ausheilt. Dies wird durch SIMS-Messungen an gleicherart behandelten Substraten bestätigt, bei denen die Li-Konzentration um ca. eine Größenordnung zurückgeht [Neu06].

Eigentlich ist ein positiver Effekt Zn- und O-Vakanzen betreffend ebenfalls zu erwarten, da durch den Sauerstofffluss bzw. die Bereitstellung des ZnO-Pulvers ständig Zink und Sauerstoff zur Verfügung stehen und entsprechende Fehlstellen besetzt werden können. Durch die absolute Dominanz des durch Li verursachten Peaks ist allerdings nicht zu quantifizieren, ob diese Defekte durch das Annealing reduziert werden oder entstehen (dieses Thema wird in Abschnitt 6.8 genauer diskutiert). Nach dem Tempern scheint sich die gelb/grüne Lumineszenz aus je mindestens einem Lumineszenzkanal um 500 nm und um 630 nm zusammensetzen. Scheinbar ist die Intensität um 500 nm beim O-Face Substrat stärker als beim Zn-Face Substrat. Da dieser Sauerstoffvakanzen zugeordnet wird [Zha01, Van95, Bør06], entsteht der Eindruck, dass vielleicht diese Art von Defekt bei sauerstoffpolarem ZnO verstärkt auftritt. Ein Vergleich der Intensitäten der beiden Substrate an den Stelle zeigt aber, dass der Unterschied nur ca. einen Faktor zwei beträgt. Es ist also wiederum davon auszugehen, dass dies der „Individualität der Substrate“

zuzuschreiben ist.

Durch die Lumineszenzuntersuchungen wird wiederum bestätigt, dass das Tempern positive Auswirkungen auf die Qualität von O-Face Substraten hat. Insbesondere heilt zumindest eine Art der tiefen Störstellen gravierend aus. Allein aus PL-Daten ist auch von einem positiven Effekt auf Zink- und Sauerstofffehlstellen auszugehen, was auch von Børseth et al. in Referenz [Bør06] berichtet wird. Die von Zeuner et al. in Referenz [Zeu02] gezeigten gravierenden Unterschiede in der bandkantennahen Lumineszenz bei Substraten unterschiedlicher Polarität konnten nicht bestätigt werden. Dies ist vermutlich der seitdem generell deutlich besser gewordenen Qualität der Kristalle zuzuschreiben.

6.8 Einfluss des Annealing auf die elektrischen Eigenschaften der Substrate

An den Proben, deren Lumineszenz in Abb. 6.16 vorgestellt wurde, wurden temperaturabhängige Hallmessungen durchgeführt die in Abb. 6.17 gezeigt sind.

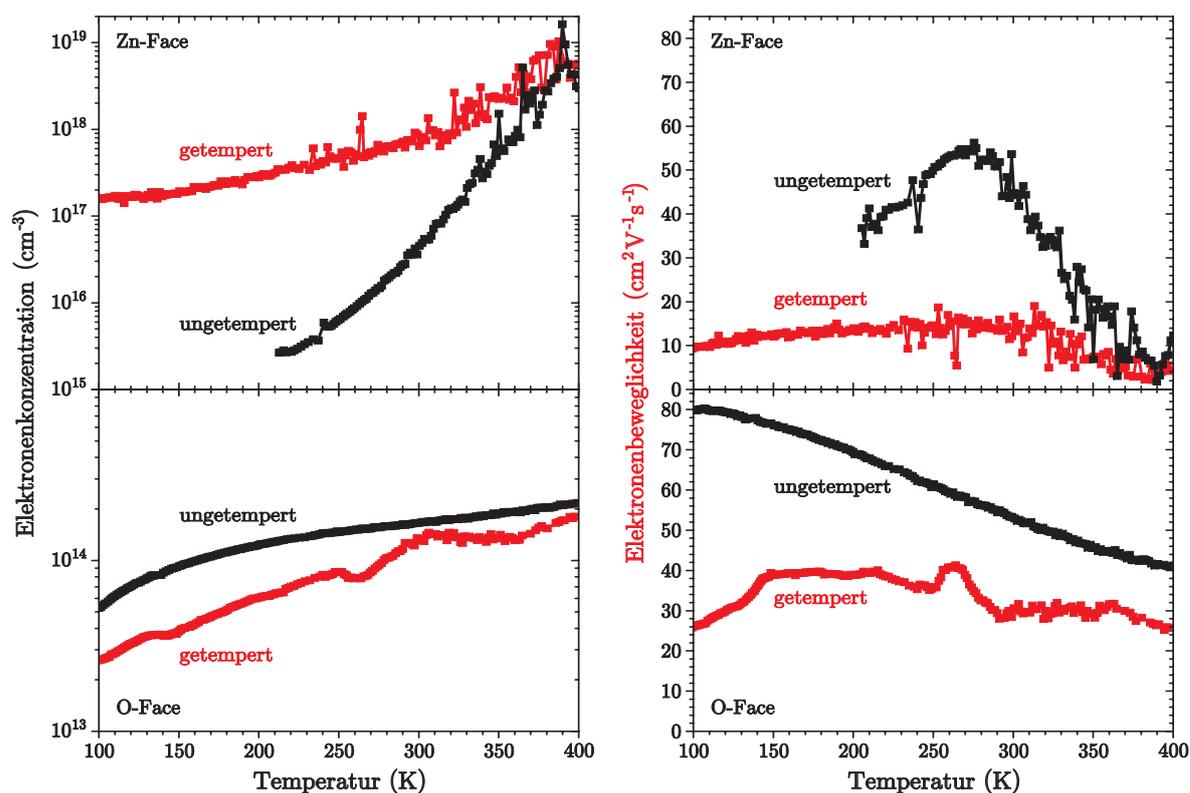


Abb. 6.17: Temperaturabhängige Hallmessungen an einem Zn- und einem O-Face Substrat, die unter identischen Bedingungen getempert wurden.

Bei beiden Substraten verringert sich durch das Tempern die Beweglichkeit der Elektronen. Dies ist ein Zeichen, dass Inhomogenitäten im Gitter entstehen.¹³ Dabei handelt es sich vermutlich

¹³Was konsistent wäre zu den PL-Messungen, in denen ja nach dem Tempern ein neuer, (defektgebundener)

um flache Donatoren, die dann auch für den Anstieg der Elektronenkonzentration verantwortlich sind. Dies wird von einigen Autoren beobachtet und es gibt drei Standpunkte, welcher Art der dominierende Donator ist.

Flache intrinsische Donatoren mit geringer Bildungsenthalpie sind Sauerstoffvakancen V_O und Zink auf einem Zwischengitterplatz Zn_i [Zha01, Mah83, Hau75]. Bei den älteren Arbeiten von Mahan bzw. Hausmann und Utsch die in den Referenzen [Mah83] bzw. [Hau75] präsentiert werden, wird noch V_O als dominierender flacher Donator in ZnO favorisiert. In den neueren Arbeiten von Chen et al. bzw. Ogata et al., die in den Referenzen [Che03a] bzw. [Oga00] dargestellt sind, gehen die Autoren davon aus, dass neben V_O auch Zn_i einen vergleichbar hohen Anteil an der Erhöhung der Elektronenkonzentration hat. Dies wird von Zhang et al. in Referenz [Zha01] ebenfalls postuliert. Die Autoren dieser Arbeit behaupten aber auch, dass sich Zink auf einem Sauerstoffplatz Zn_O einbaut und dort ebenfalls als Donator wirkt. Die Bildungsenthalpie dieses Defekts ist zwar größer als die von V_O und Zn_i , aber verglichen mit der intrinsischer Akzeptoren (Zinkfehlstellen bzw. Sauerstoff auf einem Zwischengitterplatz) immer noch sehr klein. Wenn sich massiv V_O und Zn_i spontan bilden und da interstitielles Zink sehr beweglich ist bei hohen Temperaturen, sollte die Bildung von Zn_O zumindest erleichtert sein. Look et al. hingegen behaupten in den Referenzen [Loo99a] und [Loo99b], dass der dominierende flache Donator ausschließlich interstitielles Zink ist. Bei diesen Arbeiten wurden Zn-Face und O-Face Substrate mit hochenergetischen (2 MeV) Elektronen bestrahlt, wodurch Defekte erzeugt wurden. Dabei entstanden bei Zn-Face Substraten deutlich mehr Defekte als bei O-Face Substraten, was auch aus den in Abb. 6.17 dargestellten Ergebnissen angenommen werden kann, da beim O-Face Substrat die Elektronenkonzentration ja gar leicht abnimmt. Durch den hohen Sauerstofffluss während des Temperns sollte die Bildung von V_O erschwert sein. Børseth et al. berichten in Referenz [Bør06] gar, dass deren Anzahl im ZnO durch Annealing unter Sauerstoffatmosphäre reduziert wird. Hingegen steht überschüssiges Zink zur Verfügung durch das Tempern im ZnO-Pulver. Thomas zeigte in Referenz [Tho57], dass sich in ZnO, welches bei hohen Temperaturen in Zn-Dampf gehalten wird, interstitielles Zink sehr gut löslich ist und dieses demzufolge dort auftritt und die Leitfähigkeit erhöht. Aus diesen Gründen denke ich, dass durch das Tempern auch in den dieser Arbeit benutzten Substraten interstitielles Zink entsteht, was die positiven Effekte durch das Austreiben von Lithium bzw. dem eventuellen Ausheilen von Sauerstoffvakancen anscheinend überkompensiert.

Eine Erklärung, dass die Elektronenkonzentration bei dem hier dargestellten sauerstoffpolaren Substrat nicht angezeigt wird, wird im abschließenden Abschnitt dieses Kapitels gegeben.

6.9 Abschließende Bemerkungen zum Annealing der Substrate

Durch eine geeignete thermische Behandlung können zumindest sauerstoffterminierte ZnO Substraten durch eben diese derart präpariert werden, dass diese für eine Epitaxie geeignet sind.

Die untersuchten Zn- bzw. O-Face Substrate zeigten zum Teil große Unterschiede nach dem Annealing. Während bei O-Face Substraten überwiegend positive Veränderungen durch die thermische Behandlung hervorgerufen werden, ist dies bei Zn-Face Substraten mitnichten der Fall. S. Lautenschläger et al. berichteten in einem Vortrag auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2008 [Lau08] davon, dass bei einigen Substraten¹⁴ diese nach dem Tempern anstatt glatter Oberflächen beispielsweise Löcher und andere nicht erwünschte Effekte aufweisen, so wie das auch an Zn-Face Substraten beobachtet wurde. Sie führen dies auf unterschiedliche Substratqualitäten bei verschiedenen Lieferungen zurück. Die unterschiedliche kristallographische Qualität der Substrate wurde durch Röntgenmessungen bestätigt. Dass dies so ist, liegt vermutlich an einer Eigenschaft des ZnO selber. Abb. 6.18 zeigt schematisch und anhand eines Fotos eines hydrothermal gewachsenen ZnO-Kristalls, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der verschiedenen Kristallrichtungen sehr unterschiedlich ist.

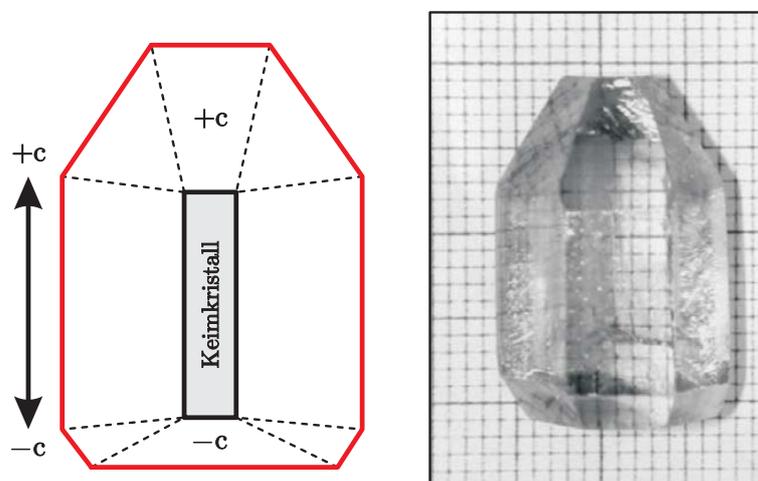


Abb. 6.18: Schematische Darstellung der Wachstumssektoren von ZnO und Foto eines hydrothermal gewachsenen ZnO-Kristalls (aus [Sak01]).

Aufgrund unterschiedlicher Wachstumskinetik auf den verschiedenen polaren Flächen wächst ZnO in $+c$ -Richtung schneller als in $-c$ -Richtung. Dies sollte auch die Eigenschaften der aus den jeweiligen Bereichen geschnittenen Substrate beeinflussen. So zum Beispiel berichten Sakagami et al. in Referenz [Sak01], dass im $-c$ -Bereich mehr Sauerstoffvakanzan im ZnO entstehen als im $+c$ -Bereich. Dies würde erklären, warum bei den in Abb. 6.17 dargestellten temperaturabhängigen Hallmessungen beim O-Face Substrat keine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration festzustellen ist. Die V_O heilen durch das Annealing in der Sauerstoffatmosphäre aus und dies wird nicht überkompensiert durch die Bildung von Zn_i , da dieser Defekt bei solcherart polaren Substraten weniger gut entsteht [Loo99a].

Es ist also eigentlich von Interesse zu erfahren, aus welchem Bereich das Substrat geschnitten wurde, was allerdings vom Hersteller nicht in Erfahrung zu bringen ist. Deswegen ist auch nicht auszuschließen, dass die hier ausschließlich an Zn-Face Substraten beobachteten negativen Effekte

¹⁴Diese wurden von der der selben Firma bezogen (CrysTec) wie die in dieser Arbeit verwendeten Substrate.

nicht doch auch bei O-Face Substraten auftreten können. Aus diesem Grund fanden regelmäßig an den getemperten Substraten AFM-Kontrollmessungen statt. Die O-Face Substrate hatten, selbst wenn diese aus der selben Lieferung stammten wie Zn-Face Substrate, die dann Löcher aufwiesen, immer exzellente Oberflächen nach dem Annealing. Ständige elektrische Kontrollmessungen sind leider nicht möglich gewesen, da danach das Substrat nicht mehr für die Epitaxie geeignet ist.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse suggerieren, dass O-Face Substrate weit geeigneter für die Epitaxie hochwertiger ZnO-Schichten sind als Zn-Face Substrate. Deswegen wurden die in den nächsten beiden Kapiteln ausführlich vorgestellten Schichten überwiegend auf sauerstoffpolaren ZnO-Substraten gewachsen.

7 Undotierte, homoepitaktisch abgeschiedene ZnO-Schichten

Auf solcherart, wie im vorherigen Kapitel beschriebenen, vorbehandelten Substraten wurde als logischer nachfolgender Schritt die Epitaxie von undotierten ZnO-Schichten vollführt. Dabei wurde von einem üblichen Rezept aus der Heteroepitaxie ausgegangen und systematisch der Einfluss der Wachstumsparameter wie das VI/II-Verhältniss, die Wachstumstemperatur und der Reaktordruck auf die Qualität der Schichten bestimmt. Das Wachstum mit N_2O als Precursor führte nicht zum erwünschten großflächigen 2D-Wachstum, sodass ebenfalls der Einfluss von reinem O_2 als Sauerstoffprecursor untersucht wurde.

Auch wenn die Wachstumsparameter derart optimiert wurden, sodass 2D-Wachstum erreicht wurde, wurde bestätigt, dass, wie im vorherigen Kapitel bereits vermutet, die Qualität der Substrate einen gravierenden Einfluss auf die Qualität der Schichten hat.

Nach dem Annealing wurden die Substrate nochmals fünf Minuten in Isopropanol im Ultraschallbad behandelt, anschließend weitere fünf Minuten mit deionisiertem Wasser gespült und abschließend mit Stickstoff trocken geblasen, um eine von Kontamination freie Oberfläche zu garantieren.

7.1 Einfluss des VI/II-Verhältnisses auf die Morphologie unter Benutzung von N_2O als Sauerstoffprecursor

Beim Wachstum von Probe Nr. 1 wurde von einem Rezept ausgegangen, dass beim heteroepitaktischen Wachstum gute Schichten lieferte. Das Substrat wurde unter N_2O -Fluss aufgeheizt. Nach Erreichen der endgültigen Wachstumstemperatur von 850°C wurde die Temperatur eine Minute stabilisiert und danach der Zinkprecursor zugeschaltet. Der Gesamtreaktordruck betrug 200 mbar und das Verhältnis von Sauerstoff zu Zink 400. Auf das sonst übliche Wachstum eines Tieftemperatur-ZnO-Puffers wurde zunächst verzichtet, da dieser einer Verbesserung der eigentlichen funktionellen Top-ZnO-Schicht beim Wachstum auf Fremdsubstraten dient, hier aber eigentlich eine nahezu perfekt angepasste Abscheidung zu erwarten war. Abb. 7.1 zeigt die Morphologie dieser Schicht.

Die Oberfläche dieser Probe wird dominiert von großen hexagonalen Pyramiden (rechtes Bild in Abb. 7.1). Diese Pyramiden haben eine Breite an der Basis von ca. $15\ \mu\text{m}$, eine Höhe (ohne Spitze) von ca. $12\ \mu\text{m}$, treten sowohl einzeln als auch in Konglomeraten zu mehreren verwachsen auf und

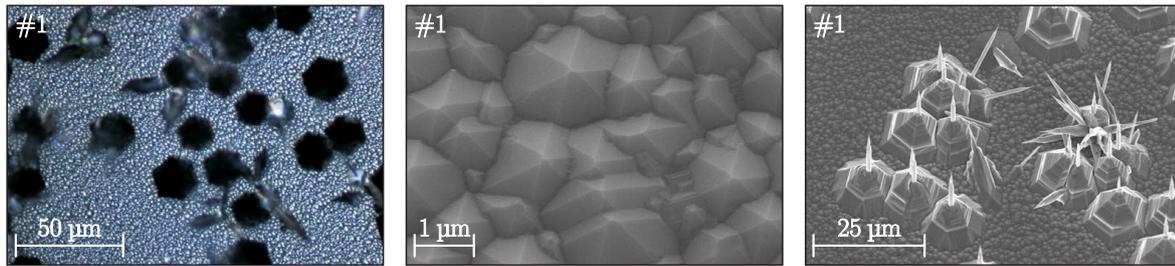


Abb. 7.1: Nomarski- (linkes Bild) und FEREM-Aufnahmen der Oberfläche von Probe #1.

sind gleichförmig über die gesamte Probe verteilt. Zwischen den Pyramiden, ist die Schicht sehr rau. Deutlich sind im mittleren Bild von Abb. 7.1 die für die raue Oberfläche verantwortlichen ZnO-Mikrokristallite mit ihrer hexagonalen Kristallstruktur zu erkennen. Dies ist ein typisches Anzeichen für einen dreidimensionalen Wachstumsmodus. Auf einer Fläche von $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ beträgt die RMS-Rauhigkeit 43 nm.

Die Spitzen der Pyramiden eignen sich unter Umständen zum Studium von ZnO-Nanostrukturen und deren Anwendungen, da sie zumindest von den Abmessungen her identische Eigenschaften aufweisen und da sie ohne aufwendige Präparation von selbst entstehen. Da dies aber nicht Thema dieser Arbeit ist, wurde es nicht weiter verfolgt.

Das Auftreten dieser dreidimensionalen Strukturen, insbesondere der Pyramiden ist nicht erwünscht. Aus diesem Grund wurde bei Probe Nr. 2 der Einfluss eines Tieftemperatur ZnO-Puffers untersucht. Die LT-Pufferschicht wurde mit Tertiärbutanol als Sauerstoffprecursor bei 450°C und zehn Minuten Wachstumszeit abgeschieden. Anschließend erfolgte ein vierminütiges in situ Annealing bei 850°C und zusätzlichem N_2O -Fluss. Das Wachstum der eigentlichen ZnO-Schicht erfolgte unter den gleichen Parametern wie bei Probe Nr. 1. Abb. 7.2 zeigt wiederum die Morphologie dieser Probe.

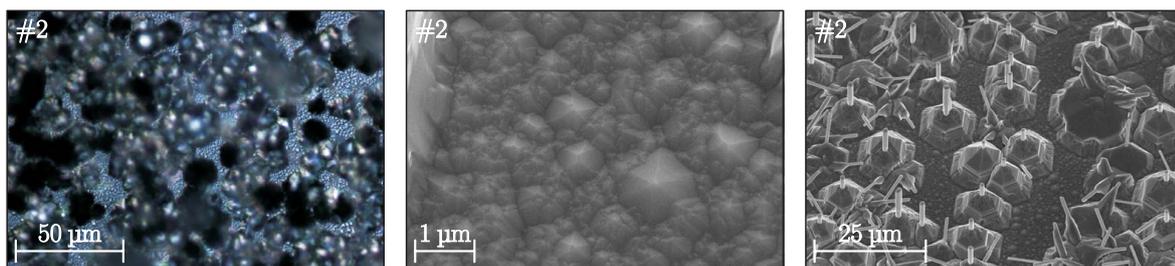


Abb. 7.2: Nomarski- (linkes Bild) und FEREM-Aufnahmen der Oberfläche von Probe #2 (mit LT-Pufferschicht).

Deutlich ist sowohl in der lichtmikroskopischen als auch in der FE-REM-Aufnahme bei kleiner Vergrößerung zu erkennen, dass sich bei Probe #2 das Problem mit den Pyramiden drastisch verstärkt. Die Oberfläche ist nahezu vollständig von diesen Pyramiden bedeckt. Nur an wenigen Stellen kann man die eigentliche Schicht erkennen. Da bei dieser immer noch sehr prägnant die ZnO-Mikrokristallite und damit keine Verbesserungen hin zum zweidimensionalen Wachstum zu

erkennen sind, wurde wie bei Probe #1 auch bei allen weiteren diskutierten Proben auf das Wachstum eines LT-ZnO-Puffers verzichtet.

Der nächste Ansatz zur Verbesserung der Morphologie der Schichten bestand darin, dass Verhältnis von angebotenen Sauerstoff bezüglich des angebotenen Zinks zu erhöhen. Dass das Verhältnis der Wachstumsspezies zueinander einen Einfluss auf die Eigenschaften der Schichten hat, ist unter anderem auch beim GaN beobachtet worden [Tar97]. Im Allgemeinen bewirkt eine Erhöhung des VI/II-Verhältnisses eine Verbesserung der morphologischen, kristallografischen, optischen und elektrischen Eigenschaften der ZnO-Schicht [Ko02, Oga02, Kat03b, Ole07], was durch die hier vorgestellten Ergebnisse bestätigt wird.

Generell stellte sich heraus, dass höhere VI/II-Verhältnisse zur Verkleinerung der Pyramiden führen, sowohl in deren Anzahl als auch in deren Größe. Bei sehr hohen VI/II-Verhältnissen über 20000 verschwinden die Pyramiden vollständig. Die linke Spalte von Abb. 7.3 zeigt die Morphologie von Probe #3, welche unter den gleichen Bedingungen wie Probe #1, aber bei einem zehnfach erhöhten O/Zn-Verhältnis von 4000 gewachsen wurde.

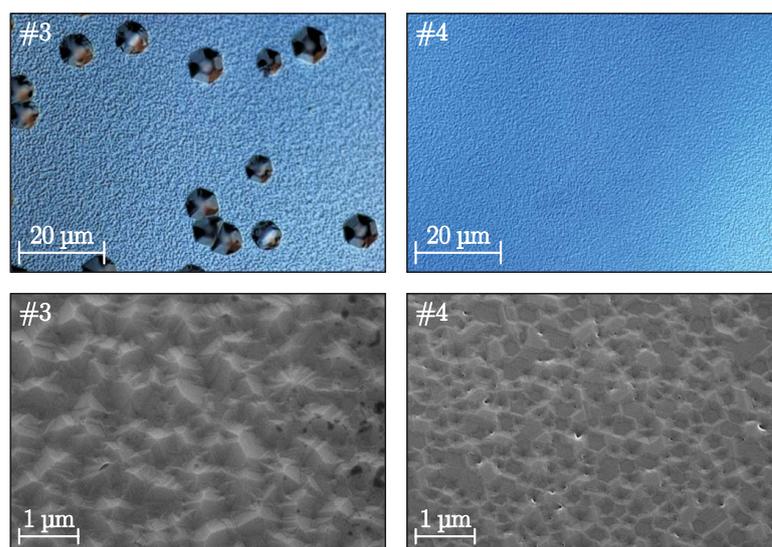


Abb. 7.3: Nomarski- (obere Reihe) und FEREM-Aufnahmen (untere Reihe) der Oberflächen von Probe #3 (VI/II = 4000) und Probe #4 (VI/II = 25000).

Im Vergleich mit Probe #1 hat sich die Breite der Pyramiden mehr als halbiert auf ca. 7 μm an der Basis (man beachte die unterschiedlichen Vergrößerungen der entsprechenden lichtmikroskopischen Aufnahmen). Ebenso treten diese nun hauptsächlich einzeln auf und nur noch in wenigen Fällen als Konglomerat aus mehreren. Obwohl sich die Größe der Mikrokrystallite im Vergleich zu Probe #1 ungefähr halbiert (FE-REM-Aufnahme von Probe #3 in Abb. 7.3), bleibt die eigentliche ZnO-Schicht sehr rau, mit einer RMS-Rauhigkeit von 28 nm allerdings besser als die von Probe #1. Eine weitere Erhöhung des VI/II-Verhältnisses um den Faktor 4 auf 20000 führt zum nahezu vollständigen Verschwinden der Pyramiden und zur teilweisen Koaleszenz der Mikrokrystallite. Probe #4 wurde bei einem Sauerstoff/Zink-Verhältniss von 25000 gewachsen und ist in

der rechten Spalte von Abb. 7.3 zu sehen. Großflächig sind keine pyramidalen Strukturen mehr auf der Oberfläche zu erkennen. Die Mikrokristallite sind nahezu vollständig koalesziert, was an der elektronenmikroskopischen Aufnahme deutlich zu erkennen ist. Dies resultiert auch in einer weiter verbesserten RMS-Rauhigkeit von 16 nm. Nichtsdestotrotz ist eine hexagonale Struktur auf der Oberfläche mit unterschiedlich hohen Bereichen zu erkennen.

Eine weitere Erhöhung des VI/II-Verhältnisses führte zu keinen weiteren gravierenden Verbesserungen der Morphologie.

Chen et al. und Ko et al. in den Referenzen [Che02] und [Ko02] folgend wird die Oberflächenmorphologie der Schicht auf O-Face ZnO-Oberflächen vor allem durch die Mobilität der Zink Atome auf derselbigen determiniert. Zum unterliegenden Sauerstoffatom hat das Zink nur eine Bindung.¹ Durch die hohe Dichte der noch freien Bindungen der Zink-Adatome ist die Mobilität von Sauerstoff-Adatomen reduziert. Zinkatome, die an einer Wachstumsstufe migrieren, haben die Chance, auf die höhere Ebene zu gelangen, bevor es zu einer Stabilisierung durch das Eingehen einer Bindung mit weiteren Sauerstoffatomen kommt. Dort werden diese dann eingebaut, da dies der favorisierte Platz des Einbaus ist. Wenn mehr Sauerstoff vorhanden ist, so bilden sich O – Zn – O-Bindungen an der Kante, was die Mobilität des Zn reduziert und die Wahrscheinlichkeit des Einbaus vor dem Springen auf die Stufe erhöht, was wiederum zu glatteren Schichten führt.

7.2 Einfluss der Wachstumstemperatur und des Reaktordruckes auf die Morphologie unter Benutzung von N₂O als Sauerstoffprecursor

Da unter den im vorigen Abschnitt geschilderten Wachstumsbedingungen ($T_{\text{Wachstum}} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Reaktor}} = 200\text{ mbar}$) kein zweidimensionaler Wachstumsmodus beobachtet werden konnte, wurde der Einfluss der bisher konstant gehaltenen Parameter Wachstumstemperatur und Reaktordruck auf die Morphologie untersucht. Dabei wurde das VI/II-Verhältnis konstant bei 25000 gehalten. Zunächst wurde die Temperatur systematisch variiert bei einem Reaktordruck von 200 mbar.

Probe Nummer #5 wurde bei einer leicht erhöhten Temperatur von 900 °C abgeschieden. Die linke Spalte von Abb. 7.4 zeigt mikroskopische Aufnahmen dieser Probe.

Sowohl in der lichtmikroskopischen, als auch in der FE-REM Aufnahme ist deutlich die weitere Koaleszenz der Mikrokristallite zu erkennen. Die großen glatten Bereiche haben ungefähr die gleiche Höhe, werden allerdings unterbrochen von tiefen Rissen. Dies resultiert dann auch in einer hohen RMS-Rauhigkeit von 11 nm.

Erhöht man die Temperatur beim Wachstum auf 950 °C, so verschwinden diese Risse. Auf der Oberfläche sind allerdings immer noch größere Strukturen ungefähr gleicher Höhe und die Grenzen, an denen diese zusammenstoßen, einzeln auszumachen.

¹cf. Abb. 6.2 in Abschnitt 6.1.2

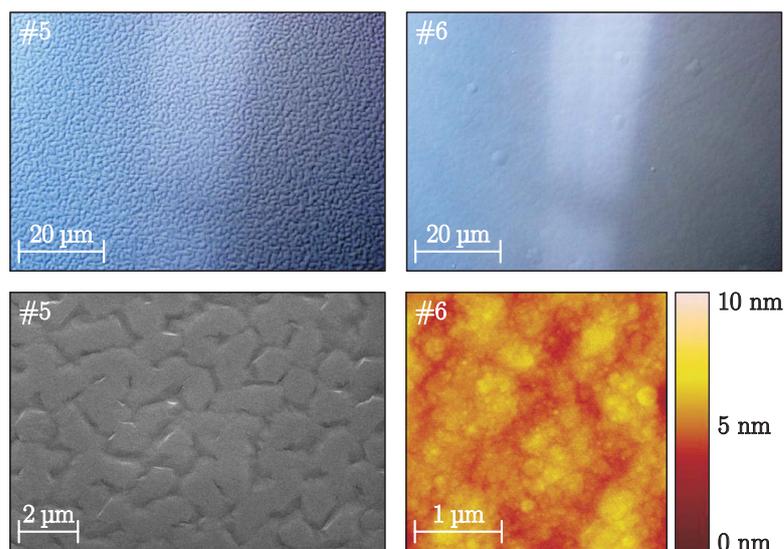


Abb. 7.4: Nomarski- (obere Reihe) und FE-REM- (links unten) bzw. AFM-Aufnahmen der Oberflächen von Probe #5 (900 °C) und Probe #6 (1000 °C).

Die Morphologie der in der rechten Spalte von Abb. 7.4 gezeigten Probe #6 ist allen bisherigen Resultaten gegenüber stark verbessert. Probe #6 wurde bei einer Temperatur von $T_{\text{Wachstum}} = 1000\text{ °C}$ abgeschieden. Eine glatte und geschlossene Fläche ohne Unterbrechungen auf großem Gebiet ist das hervorstechende Merkmal dieser Probe. Auch wenn im zugehörigen AFM-Bild zu erkennen ist, dass die Oberfläche keine Merkmale aufweist, die größer als 10 nm sind und die zugehörige RMS-Rauigkeit nur 0,549 nm beträgt, muss gesagt werden, dass das Wachstum noch nicht als zweidimensional eingestuft werden kann.

Wie zu erwarten, führte das Wachstum einer Probe bei einer Temperatur von 800 °C zu einer verstärkten Degradierung der Oberfläche. Aus diesem Grund wurde diese Richtung nicht weiter untersucht.

Bei der Variation des Reaktordruckes blieb die Wachstumstemperatur konstant bei 1000 °C. Abb. 7.5 zeigt die Oberfläche von Proben, welche bei verschiedenen Drücken gewachsen wurden.

Eine Druckverminderung auf 50 mbar (Probe #7) führt ebenso wie eine Druckerhöhung auf 400 mbar (Probe #10) zu stark degradierten Oberflächen. Probe #8 wurde bei 100 mbar gewachsen. Dies führt teilweise zu äußerst glatten Bereichen, wie im mittleren Bild der oberen Reihe von Abb. 7.5 zu sehen ist. Der größte Teil der Oberfläche dieser Probe jedoch entspricht nicht diesem Bilde. Dort sind sehr viele unterschiedliche dreidimensionale Merkmale auf der Oberfläche zu erkennen. Zu einem gewissen Teil scheint die Oberfläche nicht einmal vollständig geschlossen zu sein. Das Wachstum bei 300 mbar (Probe #9) führt zur Ausbildung von 60 nm hohen Plateaus mit lateralen Ausdehnungen größer als 8 µm. Einige dieser Plateaus stehen frei, wohingegen der größte Teil mit anderen zusammenstößt oder zusammenwächst und große glatte Flächen bildet. Das mittlere Bild der unteren Reihe von Abb. 7.5 zeigt eine AFM-Aufnahme von

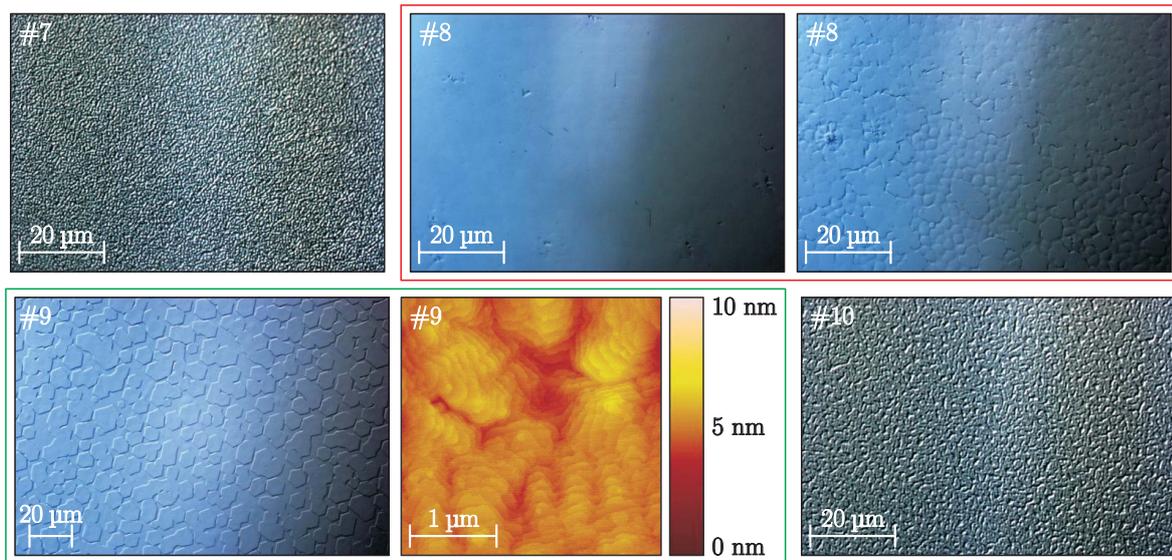


Abb. 7.5: Nomarski- bzw. AFM-Aufnahmen der Oberflächen der Proben #7 (50 mbar), #8 (100 mbar), #9 (300 mbar) und #10 (400 mbar).

der Oberfläche auf einem solchen Plateau. Es sind dreidimensionale Pyramiden mit Durchmessern von ca. 500 nm und deutlich die Wachstumsstufen zu erkennen. Die RMS-Rauigkeit auf diesen Plateaus beträgt 0,492 nm.

7.3 Der Einfluss von O₂ als Sauerstoffprecursor auf die Morphologie

Die in den vorherigen Abschnitten 7.1 und 7.2 geschilderten systematischen Änderungen der Wachstumsparameter führten zu einer starken Verbesserung der Morphologie der ZnO-Schichten. Dennoch wurde in keinem der Fälle ein zweidimensionaler Wachstumsmodus erreicht. Aus diesem Grund wurde der angebotene Sauerstoffprecursor von Lachgas zu reinem O₂ geändert.

Die Parameter Wachstumstemperatur und Reaktordruck wurden von der besten vorherigen Probe (#6) übernommen ($T_{\text{Wachstum}} = 1000\text{ °C}$, $p_{\text{Reaktor}} = 200\text{ mbar}$).

In Abb. 7.6 ist die Oberfläche zweier unter O₂ gewachsenen Proben zu sehen.

Anders als unter N₂O ist selbst bei einem halbierten VI/II-Verhältnis von 12500 (Probe #11) die Oberfläche nicht degradiert. Es zeigen sich keine ZnO-Mikrokristallite und auch keine großen pyramidalen Strukturen. Ab und zu treten auf der Oberfläche kleine, ca. 1 μm große, Strukturen auf. Dazwischen ist diese Probe spiegelglatt. Im zugehörigen AFM-Bild dieser Oberfläche ist anhand der Stufenstruktur deutlich zu erkennen, dass das Wachstum zweidimensional war. Die RMS-Rauigkeit beträgt 0,443 nm. Da die Stufen noch sehr unregelmäßig und „verwaschen“ sind, wurde eine Schicht bei dem üblichen VI/II-Verhältnis von 25000 abgeschieden (Probe #12). Wie man in der unteren Zeile von Abb. 7.6 sehen kann, ist auch diese Schicht äußerst glatt. Sie wird

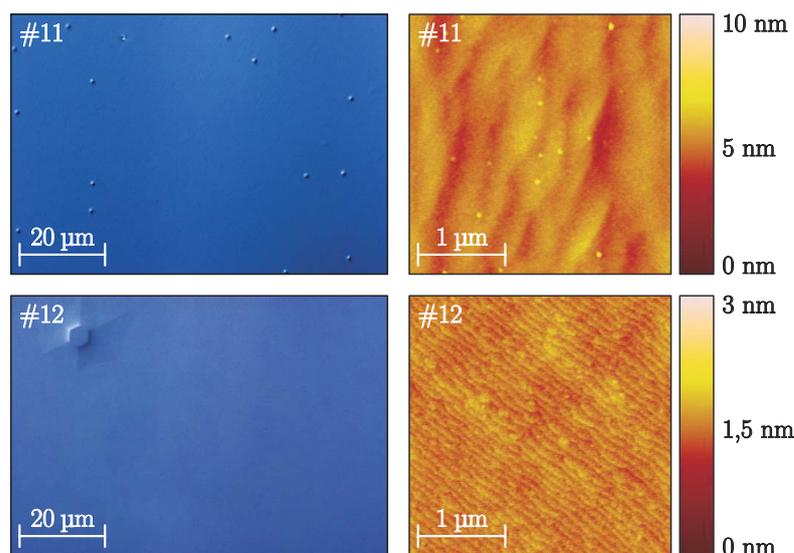


Abb. 7.6: Nomarski- (linke Spalte) bzw. AFM-Aufnahmen (rechte Spalte) der Oberflächen der Proben #11 (VI/II = 12500) und #12 (VI/II = 25000); beide Proben mit O₂ als Sauerstoffprecursor gewachsen.

nur gelegentlich von ca. 4,5 μm breiten hexagonalen Plateaus durchbrochen. Die Wachstumsstufen sind gleichmäßig und im AFM-Bild klar zu erkennen. Somit ist diese Probe als die beste, d. h. die glatteste anzusehen.

Des Weiteren sollte anhand dieser Probe die Wachstumsrate bestimmt werden. Dazu wurde am Flat ca. 25 nm SiN abgeschieden, sodass dort kein (epitaktisches) ZnO-Wachstum stattfinden kann. Die Wachstumszeit bei Probe #12 war ebenso länger als bei den restlichen vorgestellten Proben. Mittels einer Tencormessung² wurde die Dicke dieser Schicht zu 550 nm bestimmt. Daraus lässt sich eine Wachstumsrate von ca. 1,15 nm pro Minute abschätzen. Das bemerkenswerteste an Probe #12 ist somit, dass der zweidimensionale Wachstumsmodus nicht nur für dünne Schichten gilt, sondern auch bei dicken Schichten erhalten bleibt. Anders als Smith et al. in Referenz [Smi04] berichten, degradiert also auch bei Schichten, die auf O-Face Substraten mittels MOVPE abgeschieden wurden, die Oberfläche nicht bei Schichtdicken größer als 100 nm. Ebenso wird keine Tieftemperatur-ZnO-Pufferschicht benötigt, um Schichten mit exzellenter Morphologie zu erhalten wie beispielsweise Xu et al. und Cho et al. in den Referenzen [Xu06] und [Cho05] berichten.

Trotz nominell gleichem VI/II-Verhältnis³ stellt sich erst bei der Verwendung von reinem O₂ als Sauerstoffprecursor ein zweidimensionaler Wachstumsmodus ein. Die Abhängigkeit der Morphologie von den verwendeten Precursoren war zu erwarten und bereits von der Heteroepitaxie von ZnO her bekannt [Ole03a]. Das Wachstum findet zwar unter dem Trägergas Stickstoff statt, aber

²Im Wesentlichen wird hierbei die Probe in eine Richtung von einer spitzen Nadel abgetastet. Durch den Höhenunterschied zwischen dem Bereich in dem sich das SiN befand und der gewachsenen Schicht, kann die Dicke mit einer Genauigkeit von ±20 nm bestimmt werden.

³Bei der Berechnung des VI/II-Verhältnisses bezog ich mich auf die Anzahl der freiwerdenden Sauerstoffatome nach der Zerlegung des entsprechenden Precursors. Beim Wachstum steht also nominell immer die gleiche Menge an O-Atomen zur Verfügung.

da das VI/II-Verhältnis so hoch sein muss, besteht ca. die Hälfte der Atmosphäre im Reaktor aus dem Sauerstoffprecursor. Die Eigenschaften hinsichtlich Wärmetransport oder Diffusion der Spezies im N_2/O_2 -Gasgemisch sollten sich von denen eines N_2/N_2O -Gemisches unterscheiden. Möglicherweise zerlegt sich O_2 besser in der Gasphase über dem Substrat als N_2O , da der Temperaturgradient weniger stark ausfällt und der Bereich über dem Substrat, in dem es zur Pyrolyse kommt, deswegen ausgedehnter ist. Ebenso gut könnte der Materialtransport von O_2 zur Oberfläche besser sein als der beim N_2O . Beides würde zu einem höheren effizienten VI/II-Verhältnis an der Oberfläche der Probe während des Wachstums führen. Eine andere Erklärung wäre, dass sich eine einheitlichere Grenzschicht bei Verwendung von O_2 bildet.⁴ Dies alles könnte die stark verbesserte Schichtqualität erklären. Da die Wachstumsraten unter Lachgas bzw. O_2 die gleichen sind, ist diese durch das Angebot des Zink beschränkt.⁵

Zum Vergleich wurden einige Proben auf Zn-Face Substraten abgeschieden. Aufnahmen zur Morphologie der besten dieser Schichten, welche unter den optimierten Parametern der besten auf O-Face Substraten abgeschiedenen Schichten (Probe #12) gewachsen wurde, zeigt Abb. 7.7.

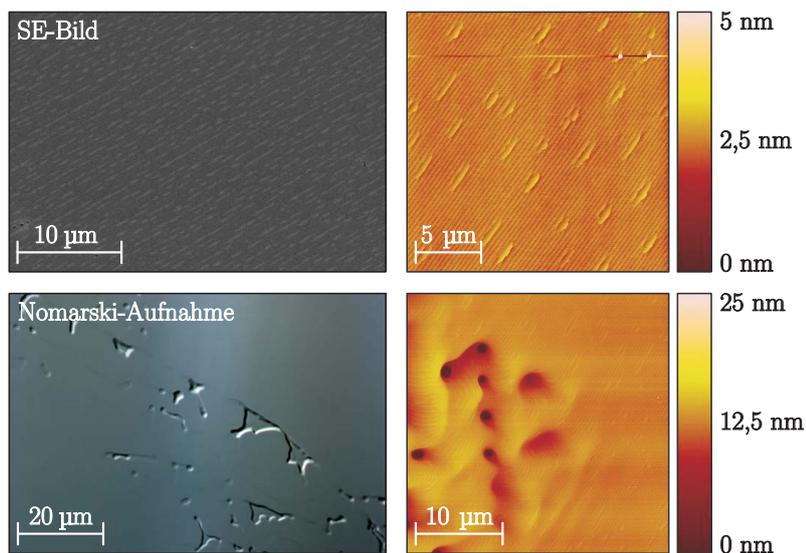


Abb. 7.7: FE-REM- und Nomarski-Aufnahme (linke Spalte) und AFM-Aufnahmen einer auf einem Zn-Face Substrat abgeschiedenen Schicht.

Wie die FE-REM-, Nomarski und AFM-Aufnahmen zeigen, lassen sich große glatte Bereiche auf der Probe finden. In der AFM-Aufnahme (rechtes oberes Bild) sieht man Wachstumsstufen und flache, längliche ovale Strukturen. Deren Größe korreliert mit den Strukturen, die im SE-Bild einen helleren Kontrast ergeben. Die Ursache dieser Formationen konnte auch durch TEM-Aufnahmen nicht aufgeklärt werden. Neben diesen Bereichen mit Wachstumsstufen treten allerdings ebenso große dreidimensionale Strukturen auf, die der Nomarski-Aufnahme und im rechten unteren AFM-Bild wiedergegeben sind. Diese sind charakteristisch für auf Zn-Face ge-

⁴cf. Abschnitt 3.1.2

⁵Wenn die Vermutung des höheren effizienten VI/II-Verhältnis bei Verwendung von O_2 korrekt ist.

wachsende Schichten, wie weitere auf Substraten dieser Polarität abgeschiedene Schichten zeigten. Dabei handelt es sich nicht um Fortführungen der Löcher, die nach dem Tempern bei Zn-Face Substraten auftreten können⁶, da diese weder von der Form, noch von den Dimensionen übereinstimmen und weil die Substrate vor der Epitaxie genau daraufhin kontrolliert wurden.

7.4 Kristallographische Untersuchungen mittels Röntgenbeugung

Zur Bestimmung der kristallografischen Qualität der in den Abschnitten 7.1 bis 7.3 vorgestellten Schichten wurden Röntgenmessungen durchgeführt. Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass i. A. der Einfluss der Schicht nicht eindeutig aus den Messungen abzuleiten ist. Dies ist natürlich ein generelles Problem homoepitaktisch hergestellter Schichten.

Das linke Bild in Abb. 7.8 zeigt den 2:1-Scan am (0002)-Reflex (schwarze Kurve) von Probe #13. Dabei handelt es sich nicht um eine unter den optimalen Parametern gewachsene Probe. Diese wurde unter Lachgas während den Untersuchungen zum Einfluss des VI/II-Verhältnissen hergestellt. Sie weist eine Morphologie mit kleinen Pyramiden auf der Oberfläche und nicht koaleszierten Mikrokristalliten auf. Überraschenderweise zeigen sich in diesem Scan trotz der schlechten Morphologie Schichtdickenszillationen. Diese treten bei einigen anderen Proben ebenso auf⁷, sind aber an Probe #13 am deutlichsten ausgeprägt, weswegen nur diese beispielhaft für dieses Phänomen vorgestellt wird:

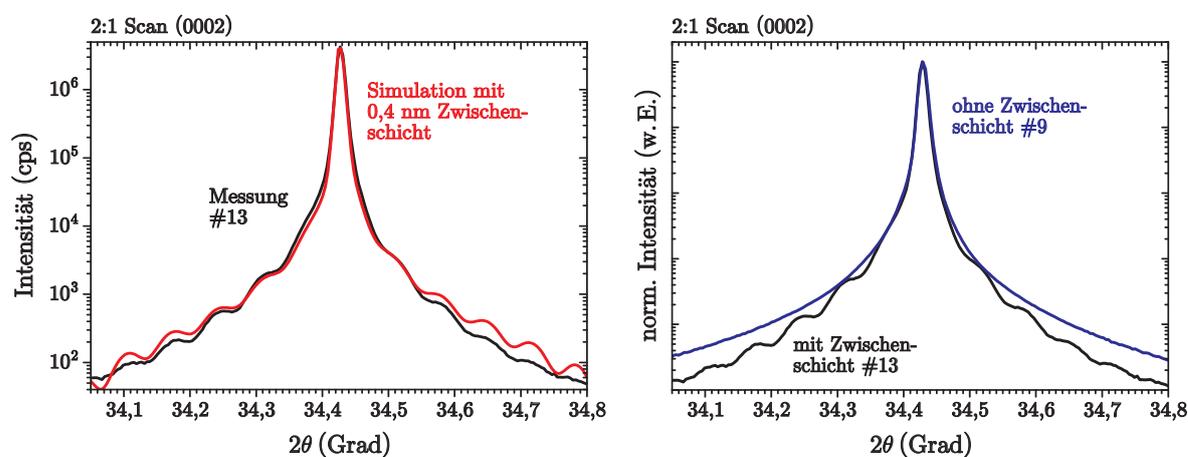


Abb. 7.8: Linkes Bild: 2:1 Scan am (0002)-Reflex von Probe #13 (schwarze Kurve) und Simulation (rote Kurve); rechtes Bild: Vergleich zweier 2:1 Scans zwischen einer Probe mit (#13) und ohne (#9) Schichtdickenszillationen.

Normalerweise treten solche Oszillationen auf, wenn die Schicht verspannt ist, oder eine Zwischenschicht existiert. In diesem Fall lassen sie die Ergebnisse im Rahmen der dynamischen Beugungstheorie am besten durch einen Fit (rote Kurve) anpassen unter der Annahme, dass sich eine vier Ångström dicke Zwischenschicht zwischen dem Substrat und der Epitaxieschicht befindet.

⁶cf. Abb. 6.10 in Abschnitt 6.5

⁷Auch bei solchen die, unter O₂ und bei optimierten Parametern gewachsen wurden.

Die Dicke der epitaktischen Schicht erhält man zu 134 nm. Transmissionselektronenmikroskopische Messungen an Probe #13 offenbaren den mikroskopischen Ursprung der Oszillationen.

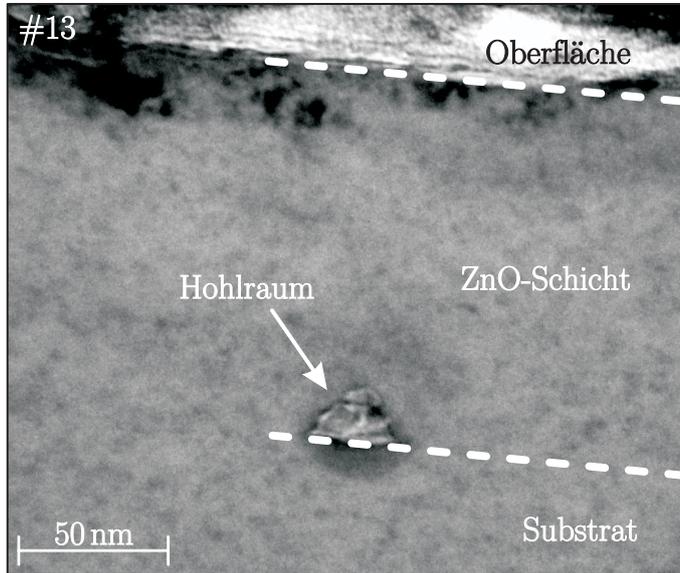


Abb. 7.9: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Probe #13.

Wie in Abb. 7.9 zu erkennen ist, befinden sich an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht kleine sphärische Hohlräume/Löcher, an denen keine Nukleation stattfand. Es ist sogar so, dass die Unterscheidung zwischen Substrat und Schicht nur durch die Präsenz dieser Löcher getroffen werden kann, denn die Schicht wächst ansonsten ohne Spuren zu hinterlassen, also ohne sichtbares Interface, perfekt auf dem Substrat auf. Die Löcher befinden sich in einer Tiefe von ca. 130 nm. Dort sollte sich der Übergang zwischen Substrat und Schicht, bei einer Wachstumsrate von ca. 1,15 nm pro Minute und einer Wachstumszeit von zwei Stunden, befinden. Aus verschiedenen TEM-Messungen konnte abgeschätzt werden, dass die von den Löchern okkupierte Fläche ca. 1 % der Gesamtfläche ausmacht. Dies ist ausreichend um die beobachteten Intensitätsmodulationen im 2:1-Scan zu ergeben. Für die Röntgenstrahlen gilt das ZnO über den Löchern als frei stehender Film mit der aus der Simulation gegebenen Dicke.

Über Oszillationen in 2:1-Scans von homoepitaktisch abgeschiedenen ZnO-Schichten wird beispielsweise auch von Rogers et al. in Referenz [Rog07] oder Lorenz et al. in Referenz [Lor08] berichtet. Während Rogers et al. keinen Beweis (in Form von TEM-Messungen) geben für ihre Vermutung, dass die Oszillationen durch eine Interface-Schicht zustande kommen, zeigen Lorenz et al. TEM-Messungen, in denen eine durchgehende Interface-Schicht zwischen Substrat und dem abgeschiedenen ZnO zu erkennen ist. Dies steht im Gegensatz zu den hier vorgestellten Messungen, ist aber möglicherweise in der anderen Wachstumsmethode (Pulsed Laser Deposition) begründet. Das Auftreten der nukleationsfreien Zonen bei einigen der gewachsenen Proben könnte durch nicht perfekte Vorbehandlung der Substrate oder durch Defekte auf der Oberfläche zustande kommen. Ein entkräftendes Argument gegen den ersten Grund ist im rechten Bild in Abb. 7.8 dargestellt. Dort werden die 2:1-Scans von Probe #13 (schwarze Kurve) und Pro-

be #9 (blaue Kurve) miteinander verglichen. Beide Proben wurden auf die gleiche Art und Weise vor der Beschichtung präpariert⁸ und Probe #9 zeigt keinerlei Schichtdickenoszillationen. Auch wenn der Ursprung der Hohlräume unklar bleibt, ist an den im Laufe dieser Arbeit entstandenen Schichten positiv, dass in den allermeisten 2:1-Scans an denselbigen keine Oszillationen auftreten, das Wachstum also meistens ohne die Ausbildung von Löchern am Interface vonstatten geht. Ganz im Gegensatz zu den von Lorenz et al. in besagter Referenz vorgestellten 2:1-Scans, die nahezu alle Intensitätsmodulationen aufweisen.

Im linken Bild von Abb. 7.10 sind die ω -Scans um den (0002)-Reflex eines Substrates ohne Schicht (gestrichelte Kurve) und der Proben #1 (gepunktete Kurve) und #9 (Punkt-Strich Kurve) dargestellt.

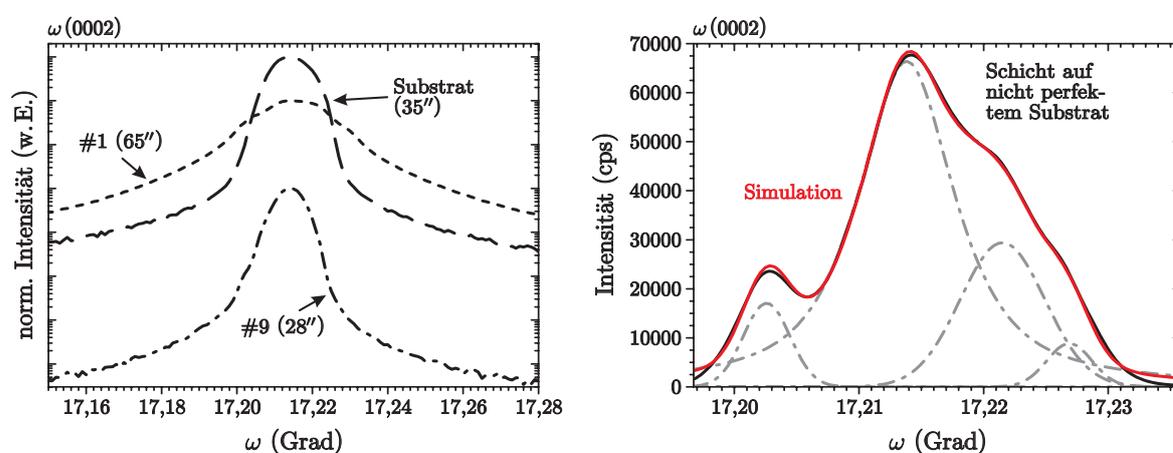


Abb. 7.10: Linkes Bild: ω -Scans um den (0002)-Reflex verschiedener Proben die auf guten Substraten abgeschieden wurden; rechtes Bild: ω -Scan um den (0002)-Reflex einer auf einem schlechten Substrat abgeschiedenen Schicht und Simulation mit mehreren Pseudo-Voigt Kurven (graue Punkt-Strich Linien), die rote Kurve entspricht der Summe der Pseudo-Voigt Kurven.

Die Halbwertsbreite des ω -Scans vom Substrat beträgt 35 Bogensekunden. Schichten mit sehr schlechter Oberflächenmorphologie (z. B. Probe #1) zeigen diesbezüglich eine Verbreiterung der Halbwertsbreite des ω -Scans auf den nahezu doppelten Wert von 65 Bogensekunden. Gleichzeitig ist der Untergrund höher und die Abnahme der Intensität vom Peakmaximum zum Untergrund ist deutlich sanfter als beim nahezu perfekten Substrat aufgrund der schlechten Morphologie. Das gleiche Ergebnis erhält man bei der Probe mit dem LT-Puffer, Probe #2. Solange die Schichten also eine herausragend schlechte Morphologie aufweisen, sind sie in den Röntgenbeugungsuntersuchungen von der Schicht zu unterscheiden. Die Schicht von Probe #1 ist also bezüglich des Substrates deutlich verkippt. Wenn sich die Morphologie verbessert, scheint die Qualität der Schicht gleichwertig oder scheinbar gar besser zu werden als die des Substrates. Die FWHM des ω -Scans verbessert sich beispielsweise auf 28 Bogensekunden bei Probe #9. Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn bereits das Substrat sehr gut (d. h. im besten Fall einkristallin) ist. Unglücklicherweise bestehen die Substrate oftmals aus mehr als einem Kristall, die zueinander

⁸Wie in Kapitel 6 vorgestellt.

verdreht und verkippt sind. Dies führt zu verbreiterten oder sogar ω -Scans mit mehreren Peaks (schwarze Kurve im rechten Bild von Abb. 7.10).⁹ In diesen Fällen wächst die Schicht auf jedem der zueinander verdrehten Kristallen mit den Attributen der zugrundeliegenden Domäne und bewahrt deren einkristallinen Charakter. Dies wird auch von Smith et al. in Referenz [Smi04] berichtet. Die zur Anpassung der Messung benutzten Pseudo-Voigt Kurven (Punkt-Strich Linien) haben Halbwertsbreiten von 16 Bogensekunden, 33 Bogensekunden, 29 Bogensekunden und 15 Bogensekunden, wobei allerdings zu beachten ist, dass der Fehler der Halbwertsbreite bei sich überlagernden Peaks mit sinkendem Abstand der Peakmaxima stark zunimmt.

Diese Beobachtungen sind auch bei Röntgenmessungen unter streifendem Einfall gültig. Abb. 7.11 zeigt die ω -Scans um den $(10\bar{1}0)$ -Reflex der bereits im linken Bild von Abb. 7.10 dargestellten Proben.

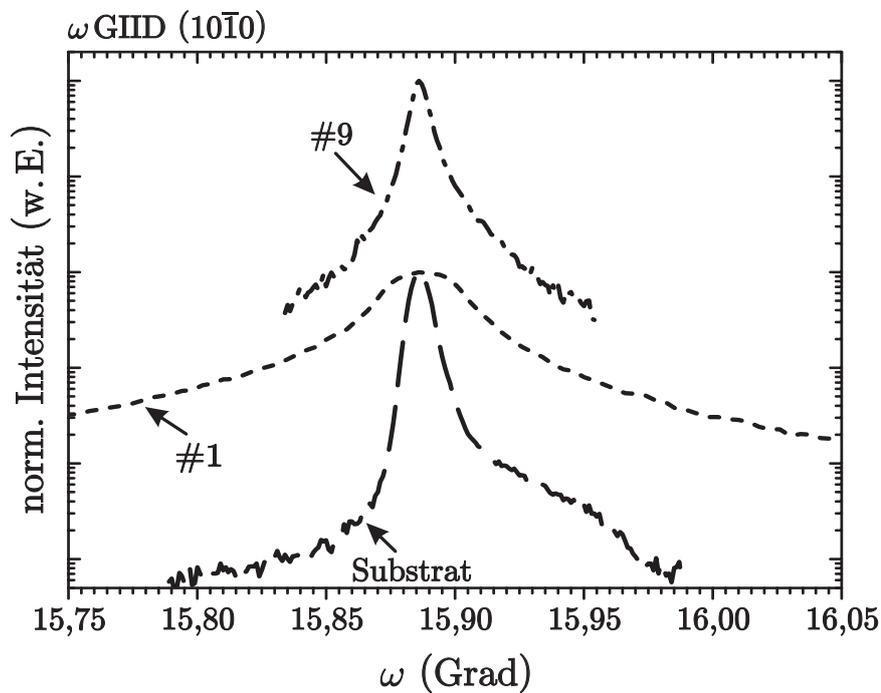


Abb. 7.11: ω -Scans um den $(10\bar{1}0)$ -Reflex der bereits im linken Bild von Abb. 7.10 dargestellten Proben.

Während der ω -Scans um den (0002) -Reflex des Substrates auf einen Einkristall hinweist, also keine Schultern oder zusätzliche Peaks aufweist, kann der ω -Scans um den $(10\bar{1}0)$ -Reflex (gestrichelte Linie) nur mit Hilfe von fünf Pseudo-Voigt Kurven vernünftig gefittet werden (der Übersichtlichkeit wegen sind die Fitkurven in Abb. 7.11 nicht dargestellt). Wobei der Hauptpeak mit zwei Pseudo-Voigt Kurven mit FWHMs von 30 bzw. 36 Bogensekunden und die Schultern mit derer drei (FWHMs jeweils 86, 151 und 150 Bogensekunden) angepasst werden. Das untersuchte Substrat besteht demnach aus fünf Grobkristallen, die nicht zueinander verkippt, aber sehr wohl zueinander verdreht sind. Bei Probe #1 kommt es wiederum zu einer Verbreiterung

⁹cf. Abschnitt 6.6

des Hauptpeaks und einer Erhöhung des Untergrundes. Hier genügen zwei Pseudo-Voigt Kurven zur Anpassung mit FWHMs von 400 und 116 Bogensekunden. Bei Probe #9 wiederum haben die zwei Pseudo-Voigt Kurven Halbwertsbreiten von 24 bzw. 55 Bogensekunden. Auch hieraus ist anzunehmen, dass die Schicht die Eigenschaften des zugrundeliegenden Kristalls kopiert.

Das herausragendste Resultat, der in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen ist, dass die hergestellten Schichten zwar eine hervorragende Qualität haben, diese aber, wie bereits in der Diskussion zu den Röntgenbeugungsmessungen an den Substraten in Abschnitt 6.6 vermutet, maßgeblich durch die Qualität des zugrundeliegenden Substrates bestimmt wird.

An dieser Stelle muss der Lieferant der Substrate ansetzen und die Qualität derselben weiter verbessern!

7.5 Photo- und Kathodolumineszenzuntersuchungen

Da die Lumineszenz sämtlicher während dieser Arbeit gewachsenen undotierten Schichten sich nur marginal voneinander unterscheidet, ist in Abb. 7.12 repräsentativ für all diese Schichten nur ein Tieftemperaturphotolumineszenzspektrum (rote Kurve), das von Probe #6, abgebildet.

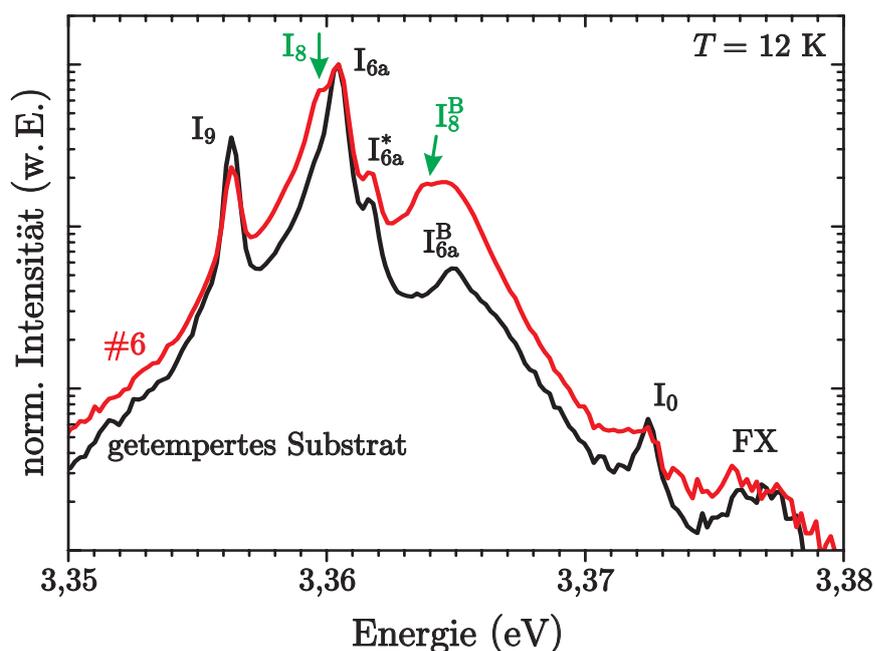


Abb. 7.12: Repräsentatives Tieftemperaturphotolumineszenzspektrum einer undotierten homoepitaktischen Schicht (Probe #6, rote Kurve) und zum Vergleich das Spektrum eines getemperten Substrates (schwarze Kurve).

Die Schichtlumineszenz zeichnet im Wesentlichen die Lumineszenz des Substrates nach. Sämtliche bereits in Abschnitt 6.7 identifizierte Linien treten ohne Verschiebung auf. Einzig die Intensitäten der Rekombinationskanäle schwanken minimal, was aber in keinem Fall als Eigenheiten der Schichten angesehen werden kann. Dass die PL-Linien der Schicht bezüglich denen des Substra-

tes nicht verschoben sind, zeigt ebenfalls wie die Röntgenmessungen, dass die Schicht perfekt (d. h. ohne Verspannung des Kristallgitters) auf dem Substrat aufwächst. Da die Eindringtiefe des Lasers (und damit die Tiefe in der die Lumineszenz entsteht) nur ca. 50 nm beträgt¹⁰ und die Schichten immer dicker als 50 nm waren, wird bei der PL nicht mehr das Substrat angeregt und tatsächlich nur die Schicht charakterisiert. Der einzige Unterschied zum Substrat findet sich als niederenergetische Schulter des Hauptpeaks I_{6a} . An der energetischen Position von I_8 nimmt die Intensität immer zu. Die Verbreiterung des als I_{6a} -B-Valenzbandexzitons identifizierten Lumineszenzkanals ist auch auf das Erscheinen von I_8 zurückzuführen, denn an der entsprechenden Stelle sollte sich das B-Valenzbandexziton dieser Rekombination befinden. Dies ist vermutlich auf Memoryeffekte innerhalb des Reaktors zurückzuführen, da in diesem auch Galliumverbindungen gewachsen werden und die chemische Identität von I_8 Gallium zugeordnet wird [Mey04]. Auch bei den niederenergetischen Linien (DBX, TES- I_{6a} , I_{6a} -LO) finden sich (bis auf kleine Intensitätsschwankungen) keinerlei Unterschiede zum Substrat, weswegen darauf hier nicht weiter eingegangen wird. Da damit das Informationspotential dieser (integralen) Untersuchungsmethode ausgeschöpft ist, wurden diese Schichten mittels Kathodolumineszenz untersucht. Abb. 7.13 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen an den Proben #1 und #9. Diese dort dargestellten Ergebnisse sind repräsentativ für die nicht in einem zweidimensionalen Wachstumsmodus unter N_2O abgeschiedenen Schichten.¹¹

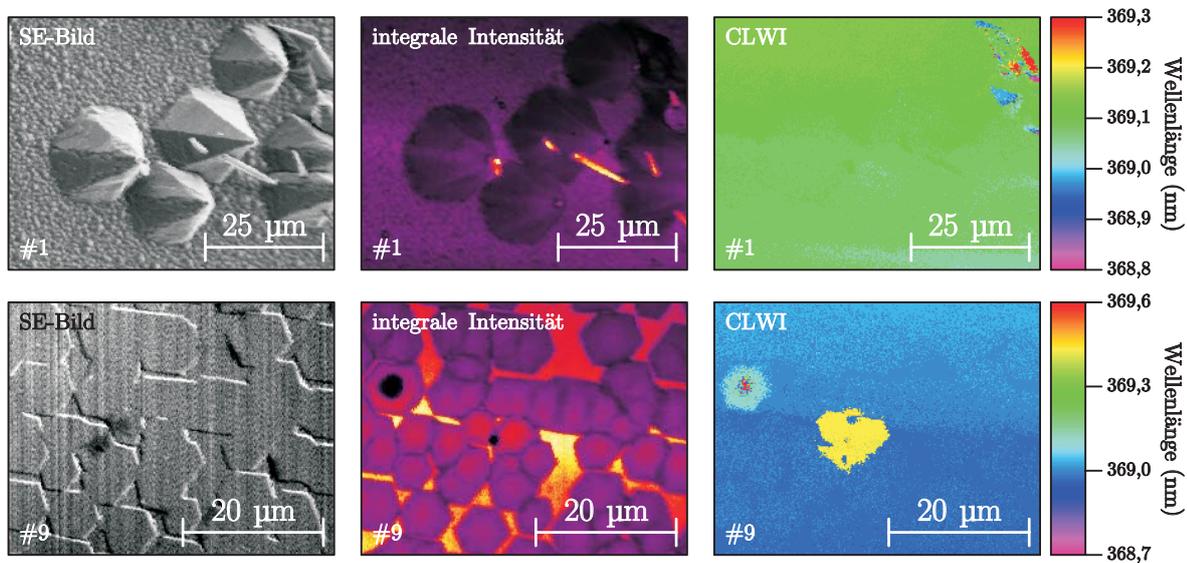


Abb. 7.13: SE-, integrale Intensitäts- und Wellenlängenbilder der Kathodolumineszenzuntersuchungen an den Proben #1 und #9 bei $T = 4$ K.

Die KL-Intensität ist abhängig von den Strukturen auf der Oberfläche. Bei Probe #1 ist die Intensität in den Nadeln am stärksten.¹² Auch die Kanten und die Spitze der Pyramiden emit-

¹⁰cf. Abschnitt 4.7

¹¹Auf eine Darstellung von Kathodolumineszenzspektren wurde verzichtet, da dies eine Wiederholung der bereits in Abb. 7.12 dargestellten Informationen wäre.

¹²Was zu erwarten war, da es sich dabei sicherlich um perfekte Einkristalle handelt.

tieren mehr Licht als die Seitenflächen derselbigen und auch in der rauen Oberfläche sind Intensitätsschwankungen (auf der Skala der Mikrokristallite) zu erkennen. Die KL-Intensität der Probe #9 ist ebenso ungleichmäßig und korreliert mit den hexagonalen Plateaus auf der Oberfläche. Die Emissionswellenlänge ist im Wesentlichen nicht von der Morphologie abhängig, was sich im CLWI an der (nahezu) uniformen Farbe äußert. Nur an einigen Stellen sind andere Lumineszenzkanäle dominant. Da diese Stellen mit dreidimensionalen Strukturen auf der Oberfläche korrelieren, ist anzunehmen, dass es an diesen (aber nicht an allen) zu einem vermehrten Einbau von Fremdatomen kommt. Erst bei den in einem zweidimensionalen Wachstumsmodus abgeschiedenen Schichten treten derartige Merkmale der Kathodolumineszenz nicht mehr auf. Abb. 7.14 zeigt die KL-Ergebnisse der dicken undotierten Schicht #12.

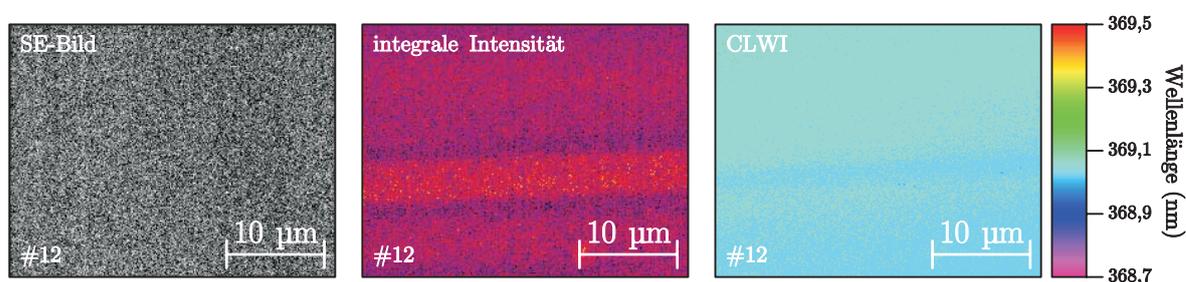


Abb. 7.14: SE-, integrale Intensitäts- und Wellenlängenbilder der Kathodolumineszenzuntersuchungen an der dicken undotierten Schicht #12 bei $T = 4\text{ K}$.

Das SE-Bild, die integrale Intensität und die emittierte Wellenlänge sind über den gesamten untersuchten Bereich völlig homogen.¹³ Dies ist auch an anderen Stellen auf dieser Probe der Fall.

7.6 Abschließende Bemerkungen zum homoepitaktischen Wachstum undotierter ZnO-Schichten

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass auf O-Face Substraten ZnO-Schichten homoepitaktisch, reproduzierbar, in einem zweidimensionalen Wachstumsmodus abgeschieden werden können. Meines Wissens nach ist dies weltweit das erste Mal, dass dies mit sicheren Beweisen (in Form von AFM-Bildern) nachgewiesen werden konnte. Qualitativ hochwertige Schichten werden von zahlreichen Autoren in deren (im folgenden zitierten) Arbeiten vorgestellt. Einige nehmen für sich nicht in Anspruch, dass deren Schichten in einem zweidimensionalen Wachstumsmodus abgeschieden wurden bzw. sind in entsprechenden AFM-Bildern (wenn denn welche gezeigt werden) eindeutig zahlreiche dreidimensionale Strukturen zu erkennen [Oga02, Smi04, Xu06, Rog07].

¹³Der Streifen im Intensitäts- bzw. Wellenlängenbild ist wiederum gerätebedingt.

Da die, in der Nomarski-Aufnahme dieser Schicht in Abb. 7.6 sichtbaren, hexagonalen Plateaus so selten auftreten, und somit als nicht typisch für diese Schicht einzustufen sind, wurden diese auch nicht untersucht hinsichtlich ihrer KL.

Andere fehlinterpretieren die Stufe auf großen terrassen-/plateauartigen Strukturen¹⁴ als zweidimensionales Wachstum [Che02, Ko02, Xu06, Neu06, Wen07a]. Matsui und Tabata berichten in Referenz [Mat06] zwar, dass die Abscheidung der Schicht mit einem zweidimensionalen Wachstumsmodus startet, aber mit zunehmender Schichtdicke (größer 15 nm) sich längliche dreidimensionale Strukturen bilden, welche dort als Nano-Stripes bezeichnet werden, mit Höhenunterschieden von mehr als 10 nm. Dann gibt es noch einige Autoren, die zwar zweidimensionales Wachstum proklamieren, aber bei denen die Beweise dafür minimal sind. So ist beispielsweise der Höhenkontrast in den AFM-Bildern auf die wenigen hohen dreidimensionalen Strukturen skaliert, sodass sich keine Stufenstruktur auf der Schicht erkennen lässt; oder die AFM-Bilder zeigen zwar Strukturen mit Höhenunterschieden, die denen von Wachstumsstufen gleichen, die aber aufgrund ihrer unregelmäßigen lateralen Erscheinung nicht als solche identifiziert werden sollten; oder die Abmessungen der AFM-Aufnahmen sind derart klein, dass diese Aufnahmen nicht unbedingt repräsentativ für die gesamte Schicht sein müssen [Neu07, Lor08]. Nur Cho et al. zeigen in Referenz [Cho05] (hinreichend groß skalierte) AFM-Aufnahmen auf denen klar eine Stufenstruktur zu erkennen ist; aber die RMS-Rauhigkeit¹⁵ von deren bester Schicht liegt um 1 nm und ist damit gar noch größer als die Höhe der Stufen. Die gleiche Größe (bestimmt auf einem Gebiet von $3 \times 3 \mu\text{m}$) bei Probe #12 beträgt 0,120 nm und ist somit fast eine Größenordnung kleiner.¹⁶

XPS-Messungen an den in diesem Kapitel vorgestellten Schichten ergeben, dass das Zink zu Sauerstoffverhältnis 50:50 beträgt, die Schichten also stöchiometrisch sind.

Bei den elektrischen Untersuchungen ist der Einfluss des Substrates auf die Messergebnisse nicht trennbar von denen der Schicht. Es lassen sich also keine Aussagen über die elektrischen Eigenschaften der Schichten treffen, da es keinen Übergang zwischen Substrat und Schicht gibt [Wit08]. Positiv zu betrachten ist daran allerdings, dass sich auch keine leitfähige Zwischenschicht ausbildet, was ja eine der Motivationen war, von der Heteroepitaxie zur Homoepitaxie zu wechseln.

Die exzellenten, undotierten, auf sauerstoffpolaren Substraten gewachsenen Schichten sind ein perfekter Ausgangspunkt für gezielte Versuche, um p-Typ ZnO-Schichten herzustellen. Die Ergebnisse zu den Versuchen zur Arsendotierung sind sehr überraschend und im folgenden Kapitel geschildert.

¹⁴cf. Probe #9 in Abb. 7.5

¹⁵Die Größe des Gebietes auf dem diese bestimmt wurde, ist nicht angegeben.

¹⁶Da bei dieser Schicht die Wachstumsstufen klar zu erkennen sind, ist eine Angabe der Rauhigkeit nicht sinnvoll, weswegen diese an dieser Stelle nur zum Vergleich erwähnt ist.

8 Bildung einer Zn/As/O-Legierung bei Versuchen zur Arsendotierung

Wie in Abschnitt 2.2.3 dargelegt, ist Arsen ein aussichtsreicher Kandidat für die Realisierung von p-Typ ZnO.

Es wurde der Einfluss verschiedener Arsinflüsse auf die Eigenschaften von ZnO-Schichten untersucht, welche unter den optimalen, im vorangehenden Kapitel vorgestellten, Parametern gewachsen wurden. Sämtliche im Folgenden diskutierten Proben wurden bei einem VI/II-Verhältnis von 25000, einem Reaktordruck von 200 mbar, bei 1075 °C und unter Verwendung von reinem Sauerstoff als O-Precursor abgeschieden.

Der Unterschied von 75 °C in der Temperatur ist auf folgenden Grund zurückzuführen: die bei 1000 °C gewachsenen undotierten Referenzproben wiesen eine im Vergleich zu Probe #12¹ raue Oberfläche auf. Dies ließ sich darauf zurückführen, dass trotz nominell gleicher Temperatur die Heizleistung bei diesen Schichten geringer war. Durch Kalibrierung anhand der Schichtqualität wurde diese Fehlerquelle beseitigt. Da die Heizleistung, im Gegensatz zur Temperatur, kein direkt regelbarer Prozessparameter ist, wird an dieser Stelle allerdings die Temperatur angegeben und es gilt: $(1075\text{ °C})_{\text{neu}} \cong (1000\text{ °C})_{\text{alt}}$ mit $P_{\text{Heiz neu}} \cong P_{\text{Heiz alt}}$.

Bei allen Proben wurde zunächst eine ca. 50 nm dicke undotierte ZnO-Schicht gewachsen. Darauf wurde dann ohne Unterbrechung die als dotiert gedachte Schicht bei Arsinflüssen zwischen 0,005 ml/min bis 5,0 ml/min abgeschieden. Die Wachstumszeit wurde derart eingestellt, dass diese Schicht eine nominelle Dicke von ca. 150 nm haben sollte.²

Für eine vernünftige Darstellung der Ergebnisse dieses Kapitels muss ich an dieser Stelle bereits das wesentliche Resultat der Versuche zur Arsendotierung vorweg nehmen: anstatt dotiertem ZnO bildet sich bei genügend hohen Flüssen eine Zn/As/O-Legierung. Da dies mitnichten beabsichtigt und keineswegs sofort zu erkennen war, wurden zahlreiche Untersuchungsmethoden zur Analyse dieser Schichten angewandt. Das Kapitel ist derart gestaltet, dass die Indizien und Beweise dafür gegeben werden, dass es sich bei den Schichten nicht mehr um reines ZnO handelt. Um die Ergebnisse klar zu präsentieren, wird allerdings immer schon von einer Legierung gesprochen. Zufälligerweise bestand die erste Untersuchung bei allen Schichten darin, den Widerstand der Schicht zu bestimmen. Dazu wurden, wie im linken Bild von Abb. 8.1 dargestellt, Nadeln an die Ecken der Probe geführt und dann der Widerstand quer über die Probe anhand von Strom-Spannungs-Messungen ermittelt. Das rechte Bild in Abb. 8.1 zeigt die Ergebnisse und

¹cf. Abb. 7.6 in Abschnitt 7.3

²Die gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, dass tatsächlich reines (dotiertes) ZnO abgeschieden wird.

indirekt unsere Motivation für die umfangreiche Analyse dieser Schichten.

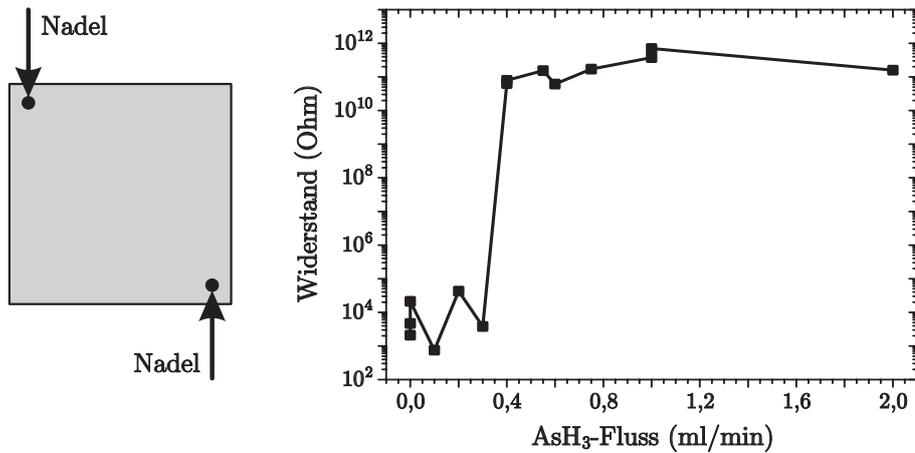


Abb. 8.1: Linkes Bild: Geometrie bei der Messung des Widerstandes der Schicht. Rechtes Bild: Abhängigkeit des quer über die Probe vermessenen Widerstandes der Schicht in Abhängigkeit vom Arsinfluss.

Bei AsH_3 -Flüssen bis 0,3 ml/min liegen die Widerstände der Schichten um $10^4 \Omega$ und sind vergleichbar zu denen undotierter Schichten. Bei einem Fluss³ von 0,4 ml/min erhöht sich der Widerstand um mehr als sieben Größenordnungen auf ca. $10^{11} \Omega - 10^{12} \Omega$. Dieser abrupte Sprung zeigt sich in allen untersuchten und im folgenden dargestellten Eigenschaften dieser Schichten.

8.1 Morphologie in Abhängigkeit vom AsH_3 -Fluss

Wie die Nomarski-Aufnahme in der oberen Reihe von Abb. 8.2 anhand zweier exemplarischer Bilder zeigen, ist die Oberflächenmorphologie der Schichten, die bei Arsinflüssen bis 0,3 ml/min abgeschieden wurden, quasi identisch mit denen undotierter Schichten.

Die Oberfläche ist äußerst glatt und selten treten hexagonale Plateaus auf. Zu der Probe, die unter 0,3 ml/min Arsin gewachsen wurde, ist zu sagen, dass diese einen schmalen Bereich um den Rand aufwies, der nicht diese glatte Morphologie zeigte. Dort war die Oberfläche ähnlich beschaffen, wie die der in der unteren Reihe von Abb. 8.2 gezeigten Probe. Es bildete sich also in diesem kleinen Bereich am Rand (mit einer Breite von ca. 0,5 mm – 1 mm) bereits die Zn/As/O-Legierung. Dieses Detail ist wichtig für das Verständnis der weiter unten aufgeführten Röntgenbeugungsuntersuchungen, da diese unter Bestrahlung der gesamten Probenfläche erfolgten. Alle anderen Untersuchungen wurden nur auf dem für diese Probe als charakteristisch unterstellten, großflächigen, glatten Bereich vorgenommen. Die Ursache für den andersartigen Randbereich ist unklar, aber liegt sicherlich daran, dass dieser Arsinfluss nahe dem Fluss ist, bei dem ohnehin der Umschwung, d. h. die Legierungsbildung, einsetzt. Dass sich die Legierung nur am Rand bildet, liegt vermutlich daran, dass dieser eine Störung für den als laminar angenommenen Gasfluss darstellt. Diese Störung wurde möglicherweise dadurch verstärkt, dass das

³Im Folgenden bezieht sich der Term „Fluss“ immer auf den Arsinfluss.

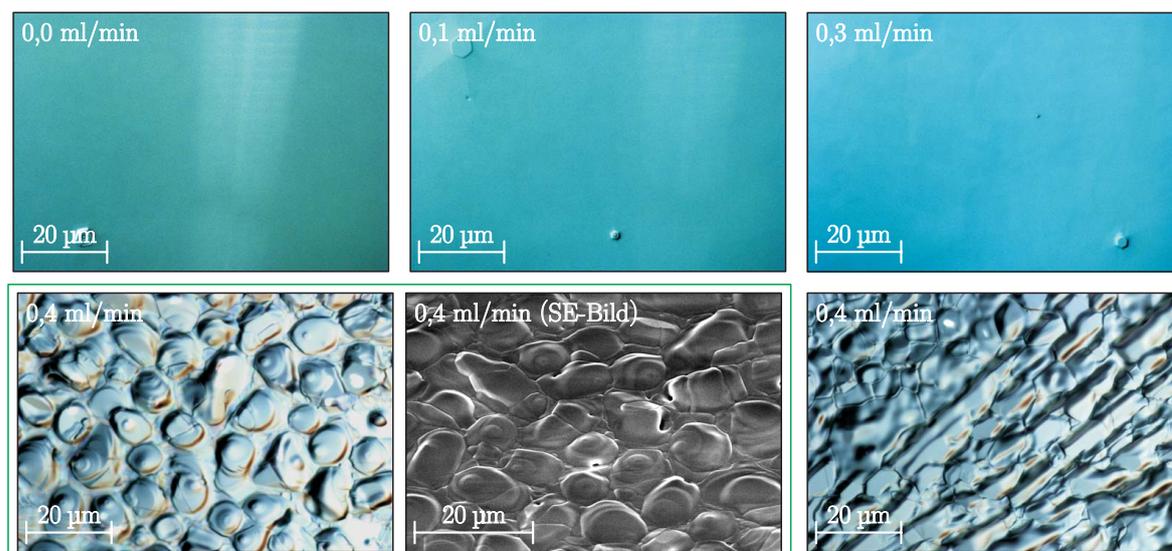


Abb. 8.2: Nomarski- und FEREM-Aufnahmen der Oberfläche von (ZnO)-Schichten die bei Arsinflüssen bis 0,4 ml/min gewachsen wurden.

Substrat trotz thermischer Vorbehandlung noch eine geringfügige Krümmung aufwies.⁴ Durch die Störung im laminaren Gasfluss bilden sich möglicherweise kleine Wirbel, die lokal sehr begrenzt zu einer erhöhten As-/Arsinkonzentration führen, da das Gas längere Zeit am gleichen Ort (in den Wirbeln) verweilen kann. Ebenso könnte der Rand beim Polieren des Substrates derart beschädigt worden sein, dass die thermische Behandlung nicht zur vollständigen Ausheilung dieser Defekte (höchstwahrscheinlich sehr tiefe Kratzer vom Schleifen) führte. Dadurch könnten andere Kristallflächen als die (000 $\bar{1}$)-Fläche beim Wachstum freigelegt haben. An diesen ist die Legierungsbildung möglicherweise begünstigt, vergleichbar dem bevorzugten Einbau von Fremd- atomen an verschiedenen ZnO-Facetten.⁵ Dies sind mögliche Ursachen dafür, dass sich lokal (am Rand des Substrates) die Legierung bereits bei einem nominellen Fluss von 0,3 ml/min gebildet hat, trotzdem der kritische Arsinfluss noch nicht erreicht war. Diese eine Probe war die einzige, bei der auf der Probe zwei deutlich zu unterscheidende Bereiche vorlagen.

Die untere Reihe in Abb. 8.2 zeigt zwei Nomarski- und eine FE-REM-Aufnahme einer Probe, die bei einem Arsinfluss von 0,4 ml/min abgeschieden wurde. Bei (oder sehr nahe an) diesem Arsinfluss ist reproduzierbar der Umschlagpunkt zwischen ZnO-Wachstum und Bildung der Zn/As/O-Legierung.⁶ Die abrupte Änderung der Morphologie ist deutlich zu erkennen. Es bilden sich unregelmäßig geformte Erhöhungen mit Durchmesser von ca. 10 µm, die durch „Gräben“ voneinander getrennt sind. Dabei handelt es sich vermutlich ebenso um die großen Kristallite oder Körner⁷ (oder eine Vorstufe derselben), welche die für höhere Flüsse charakteristische, in Abb. 8.3 gezeig-

⁴Dadurch hätte der Rand auch eine etwas niedrigere Temperatur als die übrigen Bereiche, was möglicherweise ebenso einen positiven Einfluss auf die Bildung der Legierung hat.

⁵Cf. Abschnitt 6.1.2 und beispielsweise die Referenzen [Ber04a, Dad05]

⁶Unter den oben angegebenen Wachstumsparametern.

⁷Cf. die in Abschnitt 8.2 vorgestellten TEM-Untersuchungen.

te, Morphologie formen. Diese Aussage wird unterstützt durch einige wenige Übergangsbereiche auf der Probe, wovon einer im rechten unteren Bild in Abb. 8.2 gezeigt ist. Dort kann diese typische kissenartige Struktur schon erahnt bzw. in der linken oberen Ecke erkannt werden. Die Kristallite sind durch grabenartige Strukturen deutlich voneinander getrennt.

Wie bereits erwähnt, ändert sich die Erscheinung der Oberfläche bei weiterer Erhöhung des Arsinflusses nochmals. Abb. 8.3 zeigt die Morphologie exemplarisch anhand von vier Proben, die bei Flüssen über 0,4 ml/min gewachsen wurden.⁸

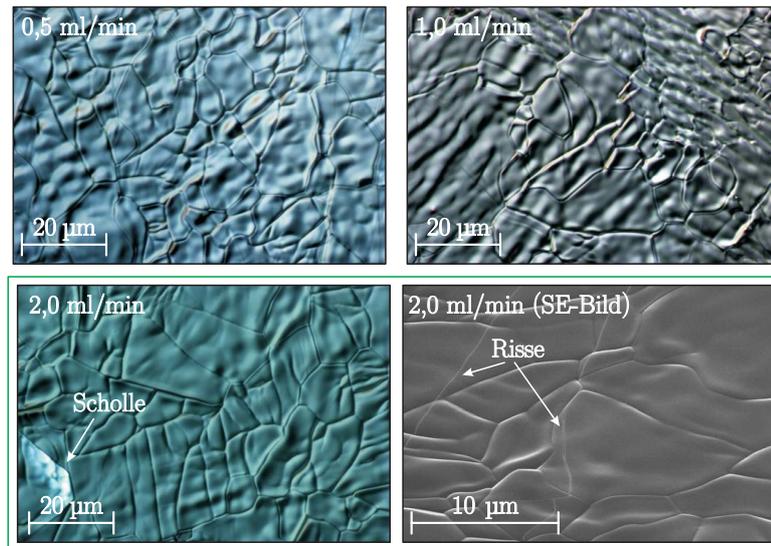


Abb. 8.3: Nomarski- und FE-REM-Aufnahmen der Oberfläche von (ZnO)-Schichten die bei Arsinflüssen über 0,4 ml/min gewachsen wurden.

Es bildet sich eine kissenartige Struktur. Dabei handelt es sich um Kristallite mit lateralen Abmessungen zwischen 5 µm bis 20 µm. Die grabenartigen Strukturen der Probe, die am Umschlagpunkt gewachsen wurde, sind verschwunden, sicherlich bedingt durch die laterale größere Ausdehnung der Körner. Es kommt allerdings zu keiner Koaleszenz der Kristallite, sondern diese sind klar durch Korngrenzen voneinander getrennt. In der FE-REM-Aufnahme zeigen sich Risse in den Schichten und in den Nomarski-Aufnahmen an einigen Stellen Bereiche deutlich erhöhter Intensität, die mit abgeplatzten/abgehobenen „Schollen“ von der Schicht in Verbindung gebracht werden können. Abb. 8.4 zeigt die FE-REM-Aufnahme so einer Scholle. Unverkennbar ist zu sehen, dass die Schicht nicht mehr im direkten Kontakt zum Substrat ist, sich also von diesem löst.

Die Schollen sind keine einzelnen Körner, sondern bestehen aus mehreren zusammenhängenden Kristalliten. Die Haftung innerhalb der Schicht ist demnach größer als zum Substrat. Dies alles sind Anzeichen dafür, dass die Schicht stark verspannt ist. Das ist dann der Fall, wenn sich die Gitterkonstanten oder die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat deut-

⁸ Arsinflüsse gleich oder mehr als 0,4 ml/min werden fortan mit dem Term „hohe Flüsse“ und alle geringeren mit dem Term „kleine Flüsse“ deklariert.

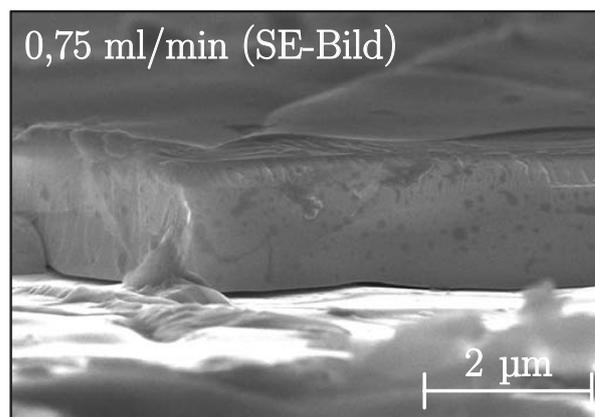


Abb. 8.4: FE-REM-Aufnahmen einer sich vom Substrat lösenden Scholle.

lich unterscheiden und auch von anderen Materialsystemen, beispielsweise GaN auf Si [Dad00], her bekannt ist. Da es sich bei diesen Schichten um eine Zn/As/O-Legierung handelt, kann man davon ausgehen, dass dies der Fall ist.

Die Scholle in Abb. 8.4 ist ca. $1,8\ \mu\text{m}$ dick. Dass es sich dabei tatsächlich um die Schicht handelt, wurde mittels elektronenmikroskopischen Untersuchungen in Wachstumsrichtung bestimmt, welche im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

8.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen parallel zur Wachstumsrichtung

Abb. 8.5 zeigt FE-REM-Aufnahmen einiger exemplarisch ausgewählter Schichten, welche unter verschiedenen Arsinflüssen gewachsenen wurden.

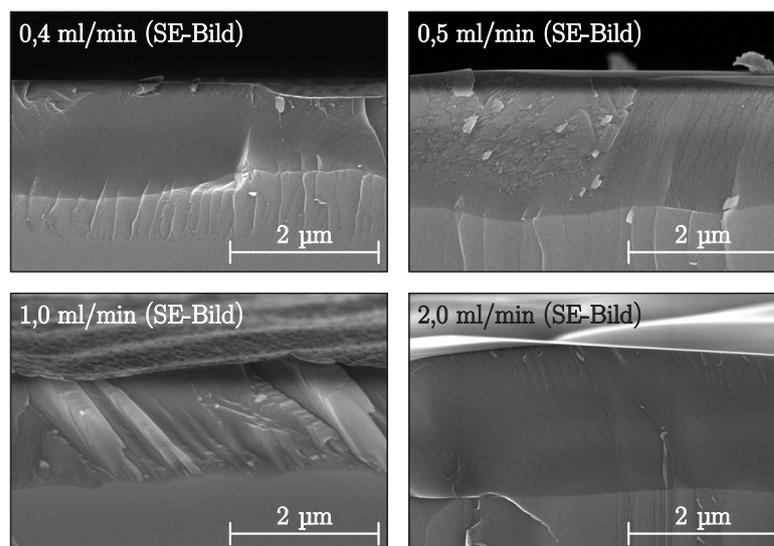


Abb. 8.5: FE-REM-Aufnahmen von unter verschiedenen Arsinflüssen gewachsenen Schichten in Wachstumsrichtung.

Drei Dinge sind besonders auffällig und charakteristisch für alle Proben. Zum einen natürlich die Dicke der Schicht. Sobald sich die Legierung bildet, ist jede Schicht, unabhängig vom Arsinfluss, ca. $1,8\ \mu\text{m}$ dick. Dies ist mehr als eine Größenordnung dicker, als die angenommene Schichtdicke von $150\ \text{nm}$. Der Wert schwankt probenabhängig und lokal etwas, wird aber nicht kleiner als ca. $1,2\ \mu\text{m}$. Dieser untere Wert tritt auch nur an einigen Stelle der Probe auf, die bei $0,4\ \text{ml/min}$ gewachsen wurde; vermutlich an den Stellen, an denen die Bruchkante eine dieser grabenartigen Strukturen schneidet. Als zweites fällt das auf der Mikrometerskala raue Interface ins Auge. Eigentlich sollte das Interface sehr glatt sein, da das Substrat und die darauf gewachsene undotierte ZnO-Schicht äußerst glatt sind. Erklärt werden kann dieser Umstand dadurch, dass Wasserstoff in der Atmosphäre bei der hohen Temperatur zu einer Degradation der Oberfläche führt, bevor das eigentliche Wachstum der Legierung einsetzt. Durch die Verwendung von Arsin als As-Precursor sollte reichlich Wasserstoff nach Zerlegung des AsH_3 vorhanden sein, um dies zu bewirken. Als Letztes ist der relativ starke Kontrastunterschied zwischen der Schicht und dem Substrat auffällig, obwohl es sich um Sekundärelektronenbilder handelt und es sich zumindest bei einigen der gezeigten Bruchkanten um sehr glatte Flächen handelt.

Die große Schichtdicke und der starke Kontrastunterschied lassen sich wiederum nur erklären, wenn man in Betracht zieht, dass es sich bei der Schicht um ein völlig anderes Material als ZnO handelt. Es ist anzunehmen, dass die Zn/As/O-Legierung ein deutlich anderes (im Vergleich, bei diesen Parametern, schnelleres) Wachstumsverhalten als ZnO zeigt. Durch eine andere Austrittsarbeit und Kristallstruktur wird die Emission von Sekundärelektronen beeinflusst.

TEM-Aufnahmen einer Schicht, die bei einem Fluss von $1,0\ \text{ml/min}$ gewachsen wurde, sind in Abb. 8.6 zu sehen.

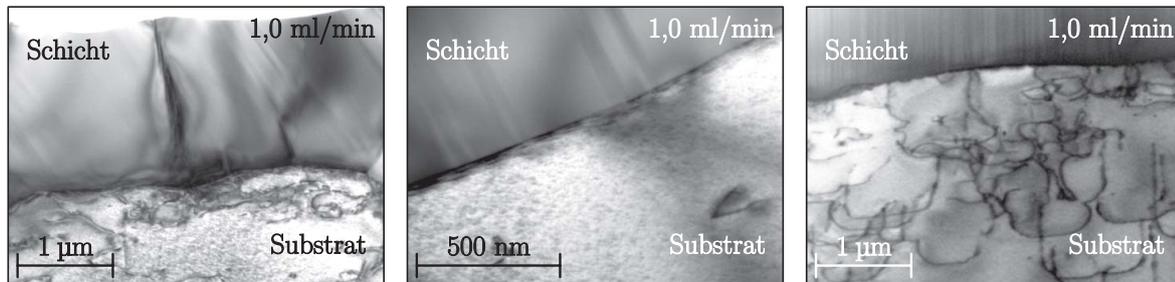


Abb. 8.6: TEM-Aufnahmen in Wachstumsrichtung einer unter einem Arsinfluss von $1,0\ \text{ml/min}$ gewachsenen Schicht.

Die Schicht besteht aus verschiedenen Kristalliten und die Höhe der Kristalle korreliert mit den aus den FE-REM-Messungen ermittelten Schichtdicken. Deutlich sichtbar ist auf diesen Aufnahmen, dass es sich bei den Körnern um nahezu perfekte, klar ausgeprägte Einkristalle handelt. Die zugehörigen Beugungsbilder (hier nicht gezeigt) unterstützen diese Aussage. Dies ist aber nicht weiter verwunderlich, denn wie die in Abschnitt 8.3 vorgestellten röntgenografischen Untersuchungen zeigen, wachsen die Kristallite ohne Vorzugsrichtung auf dem Substrat, ohne also stark vom Substrat beeinflusst zu werden. Sie können in der für sie energetisch günstigsten Kon-

figuration (als nahezu perfekter Einkristall) wachsen. Da das Wachstum dann natürlich ohne Verspannungen vonstatten geht, entstehen auch keine Versetzungen oder andere Defekte.

Ganz im Gegensatz dazu stehen die hohen Defektdichten im Substrat nahe des Interface.⁹ Anscheinend wird das Substrat von der darauf wachsenden Schicht sehr stark beeinflusst. In diesem Falle wird vermutlich das Substrat im Bereich des Interface durch die Kristallisation der Deckschicht stark verspannt.¹⁰ In Materialien, die stark unter Spannung stehen, können durch den Frank-Read-Mechanismus Linienversetzungen neu geschaffen werden [Aut81]. Dies würde erklären, warum im vormals versetzungsfreien Substrat nach der Deposition der Schicht derart viele Versetzungen zu sehen sind. Die charakteristische bogenartige Form der Versetzungslinien, welche besonders gut im rechten Bild von Abb. 8.6 zu erkennen ist, wäre dann ebenfalls einer starken Verspannung des Substrates zuzuschreiben. Durch den Orowan-Mechanismus wandern Linienversetzungen aufgrund einer mechanischen Spannung durch den Kristall, werden aber an Störstellen gepinnt und die Bögen bilden sich aus [Aut81]. Die Versetzungen werden überwiegend am Interface entstehen, denn wie man im rechten Bild in Abb. 8.6 erkennen kann, beginnen und enden einige der Linienversetzungen dort. Ein weiteres Indiz dafür, dass letztgenannter Mechanismus wirkt¹¹, ist ein abfallender Gradient in der Versetzungsdichte vom Interface ins Substrat hinein, was beispielsweise aus dem linken und rechten Bild in Abb. 8.6 antizipiert werden kann. Eine detaillierte Untersuchung auf genau diese Fragestellung lieferte keine eindeutigen Ergebnisse, denn wie man im mittleren Bild in Abb. 8.6 sehen kann, existieren auch Bereiche völlig ohne Versetzungen im Substrat. Dies ist vermutlich dann der Fall, wenn der (Schicht)Kristallit an diesen Stellen mit einer kristallographischen Orientierung aufwächst, die eine (deutlich) geringere Beeinflussung des Substrates zur Folge hat.

Die Kristallite grenzen sich scharf sowohl zum Substrat als auch zueinander ab. Diese Aussage gilt nicht nur für die physikalische Ausdehnung, was in Abb. 8.6 offenkundig ist sondern auch für die chemische Abgrenzung bzgl. des Vorhandenseins von Arsen. Dies geben die zwei EDX-Spektren in Abb. 8.7 wieder.

In der Schicht liegt Arsen in sehr hohen Konzentrationen vor. Eine exakte quantitative Analyse ist nicht möglich, aber eine Abschätzung des Arsenanteils ergibt, dass ca. 20% As in der Schicht sein muss. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den in Abschnitt 8.5 vorgestellten Ergebnissen aus SIMS- und XPS-Messungen. Das Arsen verteilt sich gleichmäßig in der Schicht, es gibt also keinen Konzentrationsgradienten bis an die Grenzfläche heran. Dort gibt es, wie bereits erwähnt, einen scharfen Übergang und im Substrat lässt sich kein Arsen detektieren.

Die TEM-Ergebnisse widerlegen eindeutig eine alternative Deutung der bisher (und einiger später) dargestellten Ergebnisse. Diese Erklärung ging davon aus, dass kein Wachstum stattgefunden hat, sondern nur Arsen ins Substrat diffundiert und Ätzungen durch Wasserstoff zu der kissen-

⁹Dies ist besonders erstaunlich im Hinblick darauf, dass in TEM-Messungen sich im Substrat (und homoepitaktischen Schichten darauf) sonst keinerlei Versetzungen finden lassen, wie der Vergleich mit Abb. 7.9 zeigt.

¹⁰Dies wäre nicht weiter verwunderlich, denn ZnO ist mit einer Härte von 4 Mohs [Cry08b] „weicher“ als beispielsweise Saphir mit 9 Mohs [Cry08a] oder GaN oder Silizium mit ca. 7 Mohs [Gia58, Dro96, Yon00].

¹¹Dies ist im Umkehrschluss ein Indiz für starke Verspannung, was auf die die einzig mögliche Erklärung hinausläuft, dass es sich bei der Schicht und dem Substrat um zwei völlig unterschiedliche Materialien handelt.

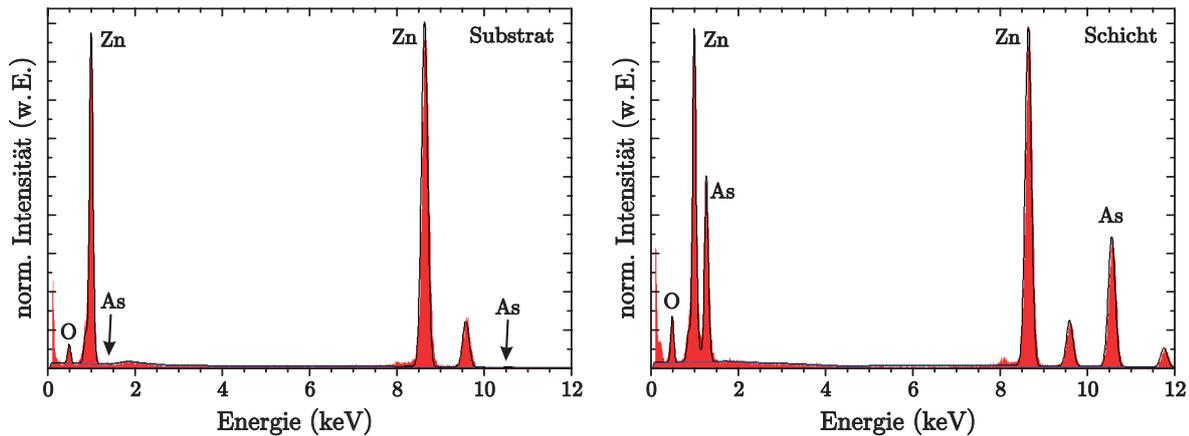


Abb. 8.7: TEM-EDX-Spektren des Substrats (linkes Bild) und der Schicht (rechtes Bild).

artigen Struktur führten. Dieses Phänomene wäre allerdings mit einem Konzentrationsgradienten verbunden, bzw. es würde nicht zur Ausbildung solch scharfer Grenzflächen (chemisch und physikalisch) kommen.

8.3 Röntgenografische Untersuchungen

Untersuchungen zur Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung konnten zur Identifizierung, um welche Legierung es sich handelt, wesentlich beitragen. Abb. 8.8 zeigt die ω -Scans am (0002)-Reflex und 2:1-Scans in Bragg-Brentano Geometrie.

Die Proben, die bis zu einem Arsinfluss von 0,3 ml/min gewachsen wurden, zeigen in der Kristallstruktur und -qualität keine besonderen Merkmale und sind mit denen der undotierten Schichten zu vergleichen. Die besonders gute Halbwertsbreite von nur 20 Bogensekunden bei der Probe, welche bei einem Fluss von 0,1 ml/min abgeschieden wurde, ist auf ein besonders gutes Substrat zurückzuführen. Die etwas breiteren „Flügel“ des ω -Scans der Probe, die unter einem Fluss von 0,3 ml/min gewachsen wurde, sind auf den oben erwähnten (für diese Probe nicht charakteristischen) andersartigen Randbereich zurückzuführen. In den 2:1-Scans sind bis 0,2 ml/min nur die üblichen Linien eines in c -Achsen-Richtung orientierten ZnO-Kristalls zu sehen. Ab 0,3 ml/min tauchen neue Linien im 2:1-Scan auf. In genau diesem Scan sind es aber im Vergleich zu den Scans der Proben, die bei höheren Flüssen gewachsen wurden, nur sehr wenige neue Linien und sicherlich alle dem Randbereich auf dieser Probe zuzuordnen. Darum argumentiere ich auch an dieser Stelle, dass sich erst ab einem Arsinfluss von 0,4 ml/min die Kristallqualität und -struktur (wiederum) schlagartig ändert.

Die Abscheidung der Legierung führt zu einer drastischen Verbreiterung der ω -Scans um einen Faktor vier bis sechs. Dies ist sicherlich auf die Beeinflussung des Substrates durch die Schicht zurückzuführen, die ja bereits in den TEM-Messungen nachgewiesen wurde. Die ω -Scans geben also (ab diesem Fluss) nicht die Qualität der Schicht, sondern die des Substrates wieder. Von

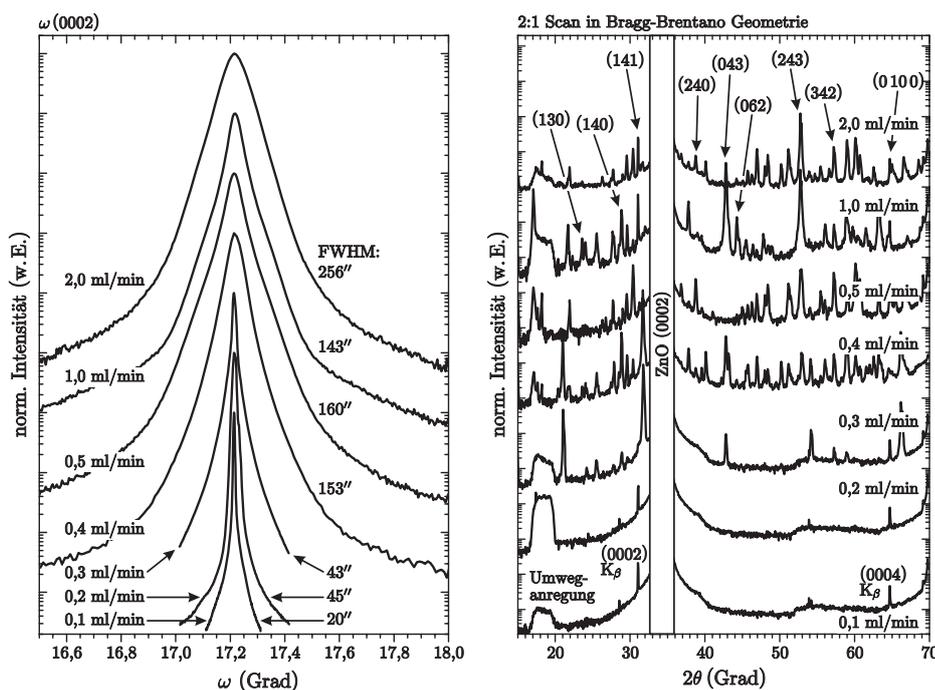


Abb. 8.8: Röntgenografische Untersuchungen an unter unterschiedlichen Arsinflüssen gewachsenen Proben. Linkes Bild: ω -Scans am (0002)-Reflex; rechtes Bild: 2:1-Scans in Bragg-Brentano Geometrie.

höchstem Interesse sind die 2:1-Scans. Es treten zahlreiche neue, scharfe und zum Teil sehr intensive Linien auf, wie man dies bei einem Pulver erwarten würde. Anders als bei einem Pulver ändern sich aber die 2:1-Scans von Probe zu Probe. Dies liegt daran, dass es sich bei der Schicht um kein Pulver handelt, sondern um grobe Kristallite. Bei einer durchschnittlichen Größe von $100 \mu\text{m}^2$ pro Kristallit entspräche das nur 10^6 Kristalliten auf dem Substrat. Von denen wiederum erfüllen nur die wenigsten durch eine zufällige günstige Lage die Beugungsbedingung und tragen zu einem Reflex im Diffraktogramm bei. Wenn also in einem Scan an einer Stelle Reflexe sind, die bei anderen Scans nicht auftauchen, so heißt das zum einen, dass bei der Messung der anderen Proben diese so lagen, dass nicht genügend Kristallite die Beugungsbedingung für diese Reflexe erfüllt haben und zum anderen, dass diese Legierung (würde diese als Pulver und in ausreichenden Mengen vorliegen) unüblich viele Reflexe im 2:1-Scan haben muss. Da hier größere Kristallite vorliegen, sieht man bei jedem Scan nur eine kleine Auswahl von Reflexen. Das würde aber auch bedeuten, dass durch einfache Drehung einer Probe neue Linien im Diffraktogramm auftauchen können. Dies wurde tatsächlich beobachtet und wird am anschaulichsten durch die in Abb. 8.9 gezeigten Scherreraufnahmen von unterschiedlichen Stellen auf ein und derselben Probe dargestellt.¹²

Wenn es sich um ein Pulver handeln würde, wären in Abb. 8.9 durchgehende Ringe zu sehen. Dies ist mitnichten der Fall. Vielmehr sieht man einzelne sehr intensive Reflexe. Die Markierungen A bis E sind an einigen der Positionen gemacht, an denen sich bei der Messung an einer Stelle

¹²cf. Abschnitt 4.1.5

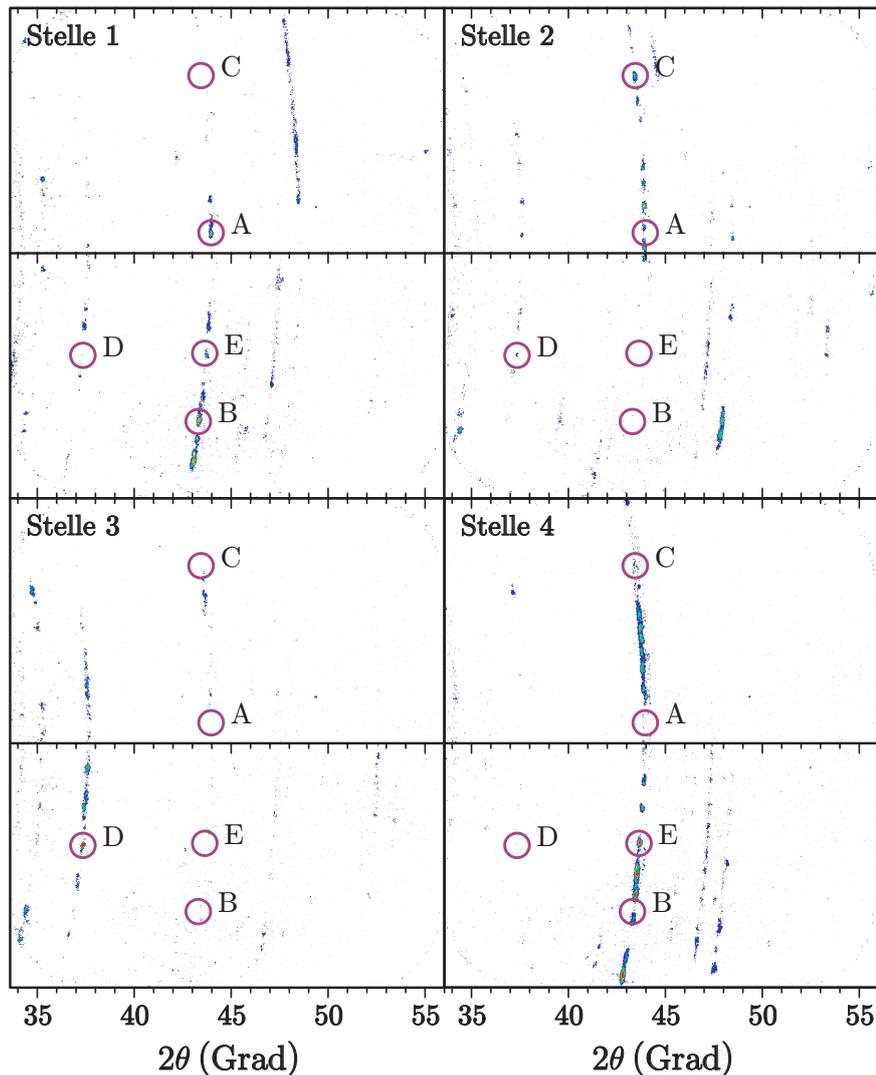


Abb. 8.9: Scherreraufnahmen an verschiedener auf einer unter 0,75 ml/min Arsin gewachsenen Probe.

deutlich ein Reflex zeigt, bei der Messung an einer anderen Stelle sich aber kein Kristallit durch Zufall in genau der richtigen Position befand, um die Beugungsbedingung zu erfüllen. Um einen Ring zu erhalten, würden ca. 1000 Kristalle an der untersuchten Stelle benötigt werden, die alle so liegen, dass sie in Beugung und nur entsprechend günstig verdreht sind. Dies gilt natürlich für jeden der in den 2:1 Scans auftauchenden Reflexe und ist bei den hier vorliegenden groben Kristallen mitnichten der Fall.¹³ Zwischen den Ringen (zum Teil auch separat) existieren an ei-

¹³Zeitlich gesehen entstanden diese Aufnahmen deutlich früher als die TEM-Bilder, also bevor klar war, dass es sich bei der kissenartigen Struktur um größere Kristallite handelt. Da diese Röntgenergebnisse nicht nur die ersten Hinweise darauf waren, dass es sich nicht um ZnO handelt welches abgeschieden wurde, sondern sie ja auch deutlich zeigen, dass es kein Pulver ist, welches untersucht wurde, musste es sich demnach um eine äußerst unübliche (exotische) Verbindung handeln. Da sich die Identifizierung, um welche Verbindung es sich handelt, als komplizierter erwies als anfangs gedacht und da es dabei wesentlich ist, dass im 2:1 Scan derart viele Linien auftreten, trotzdem es sich NICHT um ein Pulver handelt, wurde an dieser Stelle nochmals so detailliert darauf eingegangen.

nigen Stellen in den Scherreraufnahmen schmale Bereiche geringer Intensität, die bogenförmige Strukturen formen. Dies könnte bedeuten, dass in der Schicht pulverartige Anteile der Legierung vorliegen. Da die Probe vor dieser Untersuchung aber zersägt wurde¹⁴ und nach solcherart Präparation immer eine Belegung der Oberfläche mit Probenmaterial beobachtet wurde, ist es wahrscheinlicher, dass diese Pulveranteile auf der Schicht und nicht in der Schicht sind.

In der umfangreichen elektronischen Datenbank¹⁵ zur Bestimmung der Reflexe in 2:1 Scans gibt es einige Materialien, deren Konstituenten Zink, Sauerstoff und Arsen sind. Unter der Voraussetzung, dass nur ein einziges Material abgeschieden wurde, dass also immer die gleiche Komposition aufweist und dieses auch nur eine kristallographische Phase (Struktur) besitzt, kommt nur ein einziges Material in Frage, dass derart viele Reflexe im Diffraktogramm aufweist: das sogenannte Reinerit.

8.4 Kristallographische Eigenschaften des Reinerit

Reinerit, mit der Summenformel $\text{Zn}_3(\text{AsO}_3)_2$, wurde meines Wissens nach bisher nicht synthetisiert. Sämtliche in der (rare) Literatur analysierten Proben stammten aus der Tsumeb Mine in Namibia¹⁶, wo es in einer Tiefe von 800 m entsteht.

Reinerit ist durchsichtig mit blauer bis grüner / hellgelbgrüner Farbe [Ant97, Gho77]. Die Farbe wird sicherlich durch den Einbau von Fremdatomen hervorgerufen¹⁷, die während des Wachstums in unserem Reaktor natürlich nicht vorhanden sind. Deswegen erscheinen unsere Schichten farblos.

In $\theta/2\theta$ -Scans von $0^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ weist diese Legierung bei Verwendung von MoK_α -Strahlung 1289 Beugungsreflexe auf! Bei Verwendung von CuK_α entspräche dies immer noch ca. 600-700 Reflexen. Ein Teil der vielen Reflexe kann durch eine Kristallstruktur erklärt werden, deren Einheitszelle orthorhombisch ist, mit den Gitterkonstanten: $a = 6,092 \text{ \AA}$, $b = 14,407 \text{ \AA}$ und $c = 7,811 \text{ \AA}$ [Gho77].¹⁸ Durch eine komplizierte innere Struktur (welche im Folgenden beschrieben wird) kommen derart viele Beugungsmaxima im Diffraktogramm zustande. Im linken Bild in Abb. 8.10 ist ein massiver Reinerit-Einkristall zu sehen. Das rechte Bild gibt die Kristallstruktur wieder.

Das Reinerit-Gitter ist ein dreidimensionales Netzwerk, das aus drei dominierenden unterschiedlichen Komponenten besteht.¹⁹ Die erste Komponente sind zwei ZnO_4 -Tetraeder (grün umrandet), die sich an einer Kante zwei Sauerstoffatome teilen und einen $[\text{Zn}_2\text{O}_6]$ -Dimer bilden. Die zweite

¹⁴Dies gilt nur für die Scherreraufnahmen, nicht für die 2:1- und ω -Scans.

¹⁵Powder Diffraction File des Joint Committee on Powder Diffraction Standards; cf. Abschnitt 4.1.4

¹⁶In Spuren findet es sich auch im Harz.

¹⁷Sicherlich auf ähnliche Weise, wie geringe Beimengungen von Cr^{3+} -Ionen aus dem eigentlich farblosen Saphir einen Rubin machen.

¹⁸Die TEM-Messungen können dies nicht verifizieren, aber die gleichen Messungen ergeben auch keinen Hinweis darauf, dass bei dem Material, aus dem die Schicht besteht, eine fundamental andere Kristallstruktur als die orthorhombische vorliegt. Eine Verifizierung ist ohnehin nur durch aufwändige Messungen möglich und nicht praktikabel. Zumindest kann nicht falsifiziert werden, dass die Kristallstruktur der Schicht orthorhombisch ist.

¹⁹Bei der Beschreibung des Gitters folge ich im wesentlichen Ghose et al. in Referenz [Gho77].

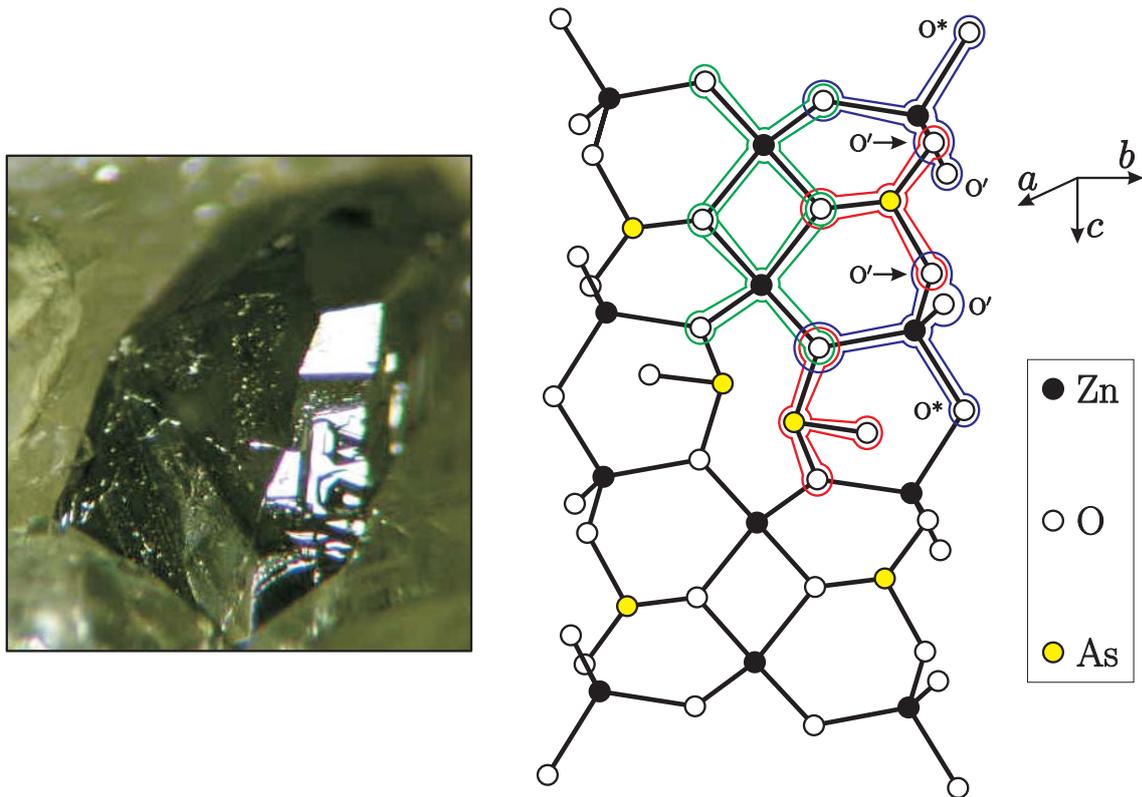


Abb. 8.10: linkes Bild: Reinerit-Einkristall eingebunden in einem Reinerit/Leiteit-Konglomerat. Größe des Kristalls $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$; Probe und Foto von Brent Thorne; Bild heruntergeladen von <http://www.mindat.org>. Rechtes Bild: Kristallstruktur des Reinerit (nach [Gho77]); farbliche Hervorhebungen siehe Text.

Komponente sind zwei einzelne Ketten, welche parallel zur a -Achse verlaufen und aus ZnO_4 -Tetraedern besteht, die sich die hier als O' markierten Sauerstoffatome teilen (blau umrandet). Zwei dieser einzelnen Ketten entlang einer Spiegelebene (parallel zum rechten Rand der schematischen Struktur in Abb. 8.10) teilen sich die als O^* markierten Sauerstoffatome und bilden eine Doppelkette. Diese Gesamtstruktur ist eine sogenannte $[\text{Zn}_4\text{O}_{10}]_\infty$ Zweier-Doppelkette.²⁰ Die beiden voneinander isolierten AsO_3 -Pyramiden bilden schließlich die dritte Komponente (rot umrandet).

Das „Rückgrat“ der Struktur sind die Zweier-Doppelketten parallel zur a -Achse. Diese Doppelketten sind vernetzt durch die $[\text{Zn}_2\text{O}_6]$ -Dimer wodurch eine zweite (gebogene) Kette parallel zur c -Achse entsteht. Weiter gefestigt wird dieses Netzwerk durch pyramidale Arsenitgruppen, in denen zwei Sauerstoffatome geteilt werden mit den Ecken zweier gegenüberliegender Doppelketten, welche wiederum dieses Sauerstoffatom mit einem $[\text{Zn}_2\text{O}_6]$ -Dimer teilen. Jedes dieser zwei Sauerstoffatome wird also geteilt von zwei Zink- und einem Arsenatom.

Eine Simulation mit diesen drei strukturellen Komponenten zeigt, dass nur ein Teil der vie-

²⁰Die O' -Sauerstoffatome zählen dabei jeweils nur $1/2$, da diese ja mit den darüber bzw. darunter liegenden Tetraedern geteilt werden.

len Reflexe des Diffraktogramms damit erklärt werden kann. Es müssen demnach noch andere Symmetrieeigenschaften, beispielsweise Überstrukturbildung, vorliegen, die bisher nicht geklärt sind.²¹

8.5 Bestimmung der Arsenkonzentrationen in den Schichten mittels SIMS und XPS

Eine Methode, um zu verifizieren, ob es sich tatsächlich um Reinerit handelt, ist die Bestimmung des Arsengehalts bzw. der Bindungskonfiguration des Arsens. Abb. 8.11 stellt die SIMS-Messungen an einer undotierten und bei einem kleinen Fluss dotierten Probe dar.

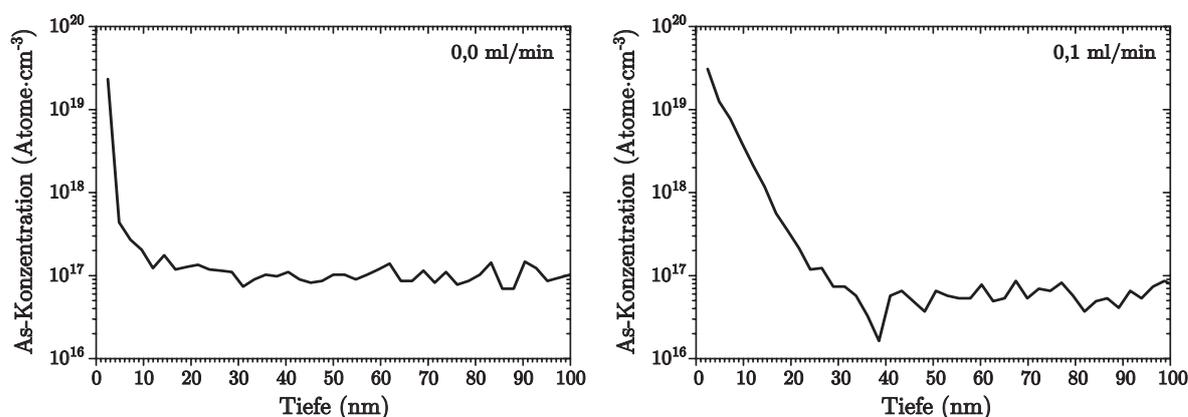


Abb. 8.11: SIMS-Messungen an einer undotierten und einer bei 0,1 ml/min gewachsenen Probe.

Bei der undotierten Probe findet sich Arsen an der Oberfläche. Dies kann nur auf eine Kontamination zurückgeführt werden, weswegen der gemessene Wert auch innerhalb von nur 7 nm um zwei Größenordnungen abfällt. Die relativ hohe Hintergrundarsenkonzentration ist auf Memoryeffekte innerhalb der Anlage zurückzuführen. Diese kommen durch eine Kontamination der Ionen-Optiken zustande, da an dieser Anlage vorhergehend andere hoch arsenhaltige Materialien vermessen wurden [Tra07].

In XPS-Messungen lässt sich kein Arsen auf der Oberfläche nachweisen und in ca. 20 nm Tiefe hat man ein Zink zu Sauerstoff Verhältnis von 50:50, die epitaktischen, undotierten ZnO-Schichten sind also stöchiometrisch.

Bei der Probe, die unter einem Arsinfluss von 0,1 ml/min gewachsen wurde, findet sich in den SIMS-Messungen an der Oberfläche eine ca. drei mal höhere Arsenkonzentration als bei der undotierten Probe. Dieser Wert fällt innerhalb von 35 nm auf die Hintergrundarsenkonzentration ab. Da die dotierte Schicht eigentlich 150 nm dick sein sollte, ist dies ein Zeichen dafür, dass As die Tendenz hat, zur Oberfläche zu diffundieren. Dies wird auch von N. Volbers in seiner Dissertation [Vol07] berichtet. Dort wurde As mittels Ionenimplantation in ZnO Substrate eingebaut.

²¹Selbst die äußerst umfangreiche American Mineralogist Crystal Structure Database unter <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> führt nicht mehr als 10 % aller Reflexe auf.

Bei den Proben, die danach längere Zeit bei hohen Temperaturen behandelt wurden, verschob sich das Maximum des Arsenpeaks in SIMS-Tiefenprofilen Richtung Probenoberfläche, was auf (gerichtete) Diffusion während des Temperns zurückgeführt wurde.

Bei dieser Probe findet sich in XPS-Messungen weniger als 1 % As an der Oberfläche und in 20 nm Tiefe gar keins mehr. Das gleiche gilt für andere, unter kleinen Flüssen gewachsene Proben.

Wie zu erwarten, treten auch bei diesen Messungen an den Proben, die unter hohen Flüssen gewachsen wurden, völlig andere Ergebnisse zutage, als bei den Proben, die unter niedrigen Arsenflüssen abgeschieden wurden. Aus Kostengründen wurde nur an einer, bei einem Fluss von 1,0 ml/min gewachsenen Probe, SIMS-Messungen durchgeführt.²² Das Ergebnis ist in Abb. 8.12 dargestellt.

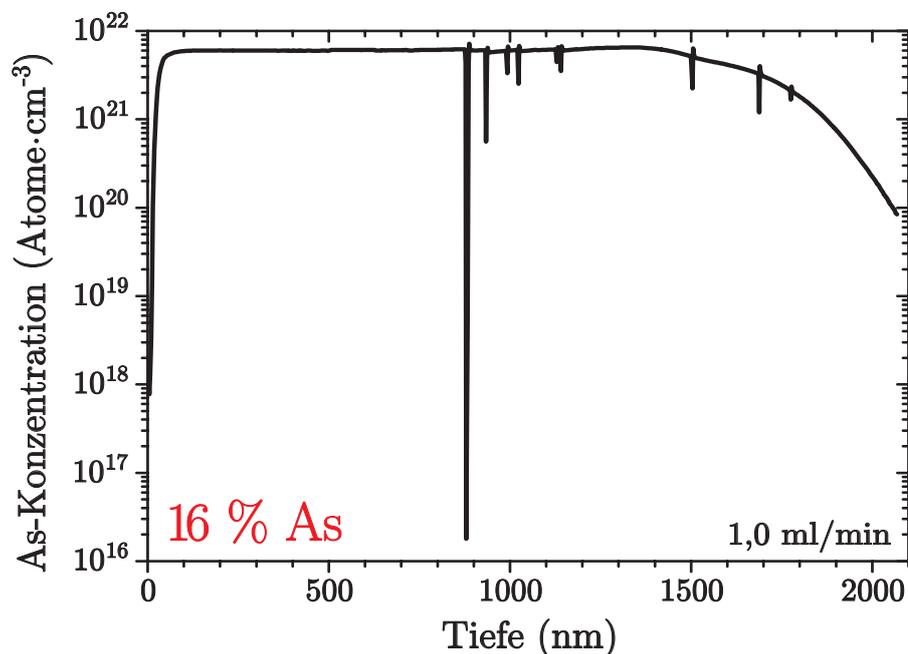


Abb. 8.12: SIMS-Messung an einer unter 1,0 ml/min Arsin gewachsenen Probe.

Aufgrund des hohen Widerstandes der Schicht musste diese mit einer ca. 50 nm dicken Goldschicht bedampft werden, um Aufladungseffekte zu kompensieren. Deswegen steigt die Arsenkonzentration langsam innerhalb von ca. 50 nm an. Dennoch sind an einigen Stellen im Tiefenprofil schmale Peaks zu erkennen, die durch Hochspannungsdurchschläge zustande kommen.²³ Der langsame Abfall ab ca. 1,4 μm ist Oberflächenrauigkeiten zuzuschreiben, die durch den Ionenbeschuss entstehen. Am auffälligsten aber ist die hohe Arsenkonzentration. Aus dem Wert von ca. $6 \cdot 10^{21}$ Atomen pro Kubikzentimeter kann man auf eine Arsenkonzentration von ca. 16 % schließen. Spätestens hiermit ist der Beweis erbracht, dass dies definitiv kein arsendotiertes ZnO

²²Wie die weiter unten dargestellten XPS-Messungen zeigen, wäre vermutlich ohnehin immer das gleiche Ergebnis dabei heraus gekommen.

²³An diesen Stellen ist die (exakte) Potentialdifferenz zur Ionenoptik (zur Selektion der analysierten Atomspezies) durch die Aufladung der Probe nicht mehr gewährleistet.

mehr ist, sondern eine Zn/As/O-Legierung. Diese 16 % liegen schon nahe an den ungefähr 18 %, die aus der Summenformel $\text{Zn}_3(\text{AsO}_3)_2$ zu erwarten wäre.

An und für sich ist SIMS die genaueste Methode zur Bestimmung von Konzentrationen, allerdings ist dafür eine korrekte Kalibrierung vonnöten. Zur Kalibrierung wurde in diesem Fall mittels Ionenimplantation von Arsen in ein ZnO-Substrat ein Standard hergestellt. Die Messungen wurden also mittels (sehr wenig) Arsen, welches sich in einer ZnO-Matrix befindet, kalibriert. Die Messwerte bei der undotierten bzw. der Probe, die unter einem kleinen Fluss gewachsen wurde, sind demnach korrekt. Bei der unter einem hohen Arsinfluss gewachsenen Probe kann davon nicht mehr ausgegangen werden, da ja nicht mehr ZnO, sondern ein ganz anderes Material – Reinerit – vorliegt. Die Intensitäten in SIMS-Messungen sind unter anderem von der Sputterrate und der Ionisationswahrscheinlichkeit des Arsens abhängig. Diese beiden Größen wiederum sind abhängig von der Matrix, in der das Arsen eingebaut ist [Ben87] und sollten somit unterschiedlich für ZnO bzw. Reinerit sein. Wie man allerdings aus der errechneten Arsenkonzentration von 16 % schließen kann, scheinen diese Werte für ZnO bzw. Reinerit auch nicht allzu weit auseinander zu liegen.

Dieses Problem konnte bei den XPS-Messungen umgangen werden, da dort die durch alle Spezies (Zn, As, O) hervorgerufenen Peaks im Spektrum vermessen und deren Intensitäten ins Verhältnis zueinander gesetzt wurden. Dadurch, dass die XPS-Anlage im Hause steht, war ein weiterer Vorteil, dass alle Proben dieser Serie vermessen werden konnten. Abb. 8.13 zeigt beispielhaft ein Übersichtsspektrum einer undotierten Probe und bei einer unter einem Fluss von 0,75 ml/min gewachsenen Probe und höher aufgelöst den Bereich des zur Bestimmung der Arsenkonzentration vermessenen As3d-Peaks. Alle Spektren (und daraus folgende Arsenkonzentrationen) wurden nach dem Absputtern von ca. 20 nm Material aufgenommen.

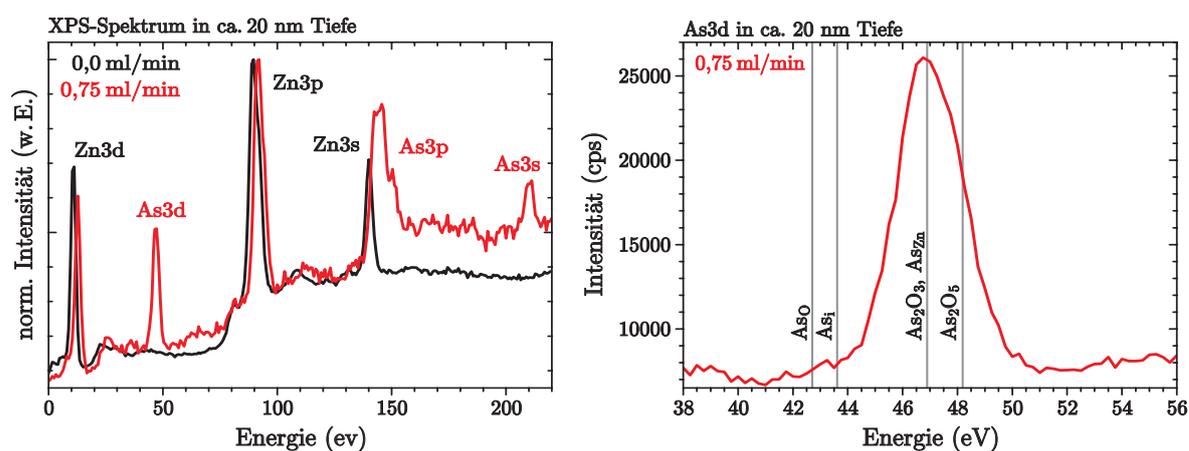


Abb. 8.13: XPS-Spektren einer undotierten (schwarze Kurve) und einer unter 0,75 ml/min Arsin gewachsenen Probe (rote Kurve) in ca. 20 nm Tiefe. Linkes Bild: Übersichtsspektrum; rechtes Bild: höher aufgelöster Bereich um den As3d-Peak. Positionen der Bindungsenergien des Arsens aus [Mou92, Wan06].

Die Verschiebung der Peaks der dotierten Probe (rote Kurve) bzgl. der Peaks der undotierten Probe (schwarze Kurve) im linken Bild ist auf den hohen Widerstand der Schicht und damit

Aufladungseffekten verbunden. Die Verschiebung beträgt bei allen Proben immer ca. 2 eV und die daraus folgenden Bestimmungen des Bindungszustandes des Arsens wurden diesbezüglich korrigiert. Bei den dotierten Proben tritt deutlich der As3d-Peak hervor. Der As3p-Peak liegt zu nahe am Zn3s-Peak, um diese beiden zu separieren und die Intensität des As3s-Peaks ist sehr gering. Aus diesem Grunde kann nur der Erstgenannte für eine hinreichend sichere Bestimmung der Arsenkonzentration verwendet werden. Im rechten Bild in Abb. 8.13 ist zu erkennen, dass das Arsen an Sauerstoff gebunden sein muss. Zwar finden sich in der Literatur keine Bindungsenergien für Arsen in Reinerit, aber durch den Vergleich der Peakposition mit denen in den As-O-Verbindungen As_2O_3 bzw. As_2O_5 legt diese Vermutung nahe. Ein Vergleich mit den energetischen Positionen, die As in ZnO hätte, stützt diese These ebenso. In diesem Fall wären die Peaks von Zn-gebundenem As (also Arsen auf einem Sauerstoffplatz, As_O) und interstitiellem Arsen (As_i) bei energetisch niedrigeren Positionen zu finden, hingegen der Peak von O-gebundenem As (also Arsen auf einem Zinkplatz, As_Zn) (fast) an der gleichen Position wie der im As_2O_3 [Mou92, Wan06].

Die Arsenkonzentrationen beträgt in allen Schichten, die unter großen Flüssen gewachsen wurden, innerhalb des Detektionslimits 18%! Innerhalb der Fehlergrenzen dieser Methode stimmen also die gemessenen Konzentrationen mit der erwarteten Konzentration für Reinerit überein.

8.6 Tieftemperatur Lumineszenzuntersuchungen

Abb. 8.14 zeigt PL-Spektren bei 12 K von Proben, die bei unterschiedlichen Arsinflüssen gewachsen wurden.

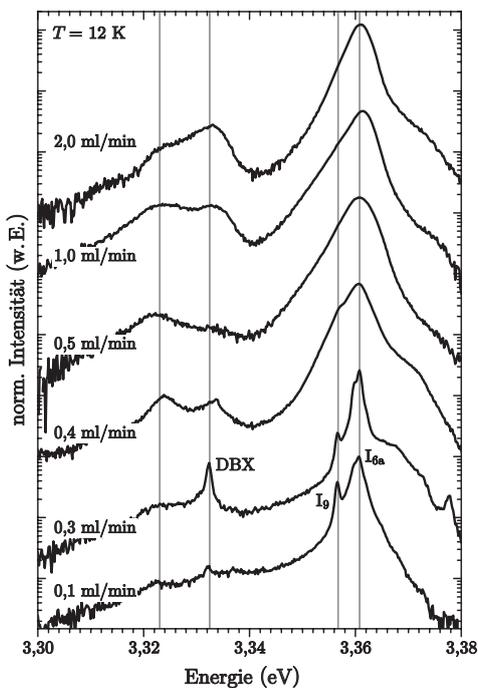


Abb. 8.14: Tieftemperaturphotolumineszenz von Proben die bei verschiedenen Arsinflüssen gewachsen wurden.

Die bis zu einem Arsinfluss von 0,3 ml/min gewachsenen Schichten zeigen die üblichen exzitonen Linien²⁴ mit unterschiedlicher Ausprägung. Wiederum ab einem Fluss von 0,4 ml/min ändern sich die Ergebnisse der PL-Messungen radikal. Die Halbwertsbreite der I_{6a} - und DBX-Linie nimmt erheblich zu und es taucht bei ca. 3,323 eV ein neuer, schwacher, nicht identifizierter Rekombinationskanal auf. Da sich die Linienpositionen nicht ändern, wir also immer noch exzitonen ZnO-Lumineszenz sehen, charakterisieren diese Messungen wiederum nicht das Reinerit, sondern das darunterliegende Substrat. Wenn der große Widerstand der Schicht mit einer großen Bandlücke korrespondiert, dann sollte der Laser die Schicht ohne starke Absorption durchdringen können und das Substrat anregen. In die entgegengesetzte Richtung gilt dies dann natürlich auch für die vom Laser angeregte Lumineszenz. Die starke Verbreiterung der Linien ist ein deutliches Zeichen dafür, dass sich die Kristallqualität des Substrates zumindest nahe des Interface drastisch verschlechtert, was aber nach den in Abschnitt 8.2 gezeigten TEM-Aufnahmen zu erwarten war. Der neue Lumineszenzkanal könnte der Übergang eines freien Elektrons zu einem Arsen korrelierten Akzeptor sein, wobei das Arsen aus der Schicht ins Substrat diffundiert sein könnte.²⁵ Gegen diese These spricht, dass in sämtlichen unserer mit Arsen dotierten heteroepitaktischen Proben, dieser Übergang bei 3,305 eV lag [Dad05, Hei07]. Aufgrund der Nähe zum DBX und weil nachgewiesenermaßen neue Defekte durch die Deposition des Reinerit im Substrat entstehen, ist anzunehmen, dass diese Lumineszenz ebenso einem defektkorrelierten Rekombinationskanal zuzuordnen ist.

Cross-Section-KL Messungen an einer bei einem Arsinfluss von 0,5 ml/min gewachsenen Probe zeigt Abb. 8.15.

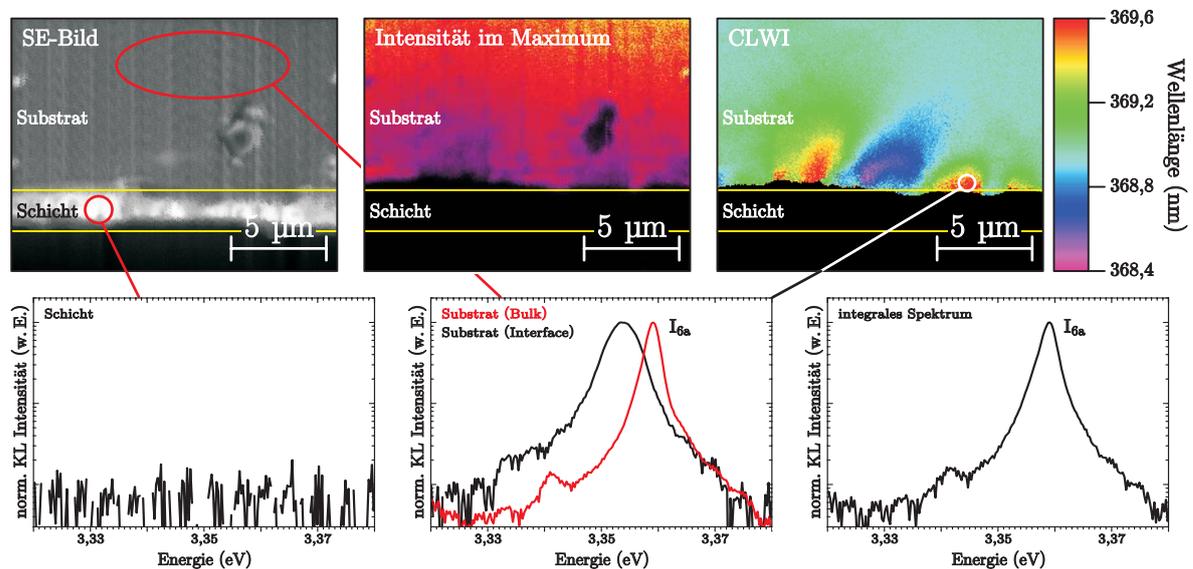


Abb. 8.15: SE-, Intensitäts- und Wellenlängenbild und lokale Spektren der Cross-Section-KL-Messungen an einer bei einem Arsinfluss von 0,5 ml/min gewachsenen Probe bei $T = 4$ K.

²⁴cf. Abschnitt 7.5

²⁵Derart geringe Konzentrationen kann das TEM-EDX nicht mehr detektieren.

Im SE-Bild ist die Schicht durch den hohen Kontrastunterschied zum Substrat zu erkennen. Dies ist dem hohen Widerstand der Schicht geschuldet, wodurch es zu Aufladungen kommt. Durch die Rauigkeit des Interface markieren die gelben Linien in den drei Bildern nur die ungefähre Position der Schicht.

Im integralen Spektrum dominiert I_{6a} mit einer Halbwertsbreite von 3,0 meV. Ein lokales Spektrum des Substrates fernab vom Interface ist nahezu eine Kopie des integralen Spektrums. Der einzige Unterschied liegt in der etwas schmalere Halbwertsbreite von 2,6 meV. Dieser kleine Unterschied erklärt sich daraus, dass im integralen Spektrum auch die Lumineszenz der Anteile des Substrates enthalten ist, die nahe des Interface sind. Die rote Kurve gibt ein lokales Spektrum nahe des Interface wieder. Der Peak ist um 0,5 meV ins Rote verschoben und die Halbwertsbreite hat sich vervielfacht auf den Wert 6,4 meV. Die Verschiebung des Peaks nahe des Interface ist besonders anschaulich im Wellenlängenbild zu sehen. Während die emittierte Wellenlänge des Substrates fernab vom Interface sehr homogen ist, so schiebt diese an der Grenze zur Schicht sowohl zu kürzeren (blau) als auch zu längeren Wellenlängen (rot). Dies bedeutet, dass das Substrat kompressiv bzw. tensil verspannt ist. Dass das Substrat verspannt ist, war zu erwarten, da ja bereits die TEM-Untersuchungen klare Indizien dafür lieferten. Überraschend ist allerdings, dass beide Arten der Verspannung gleichzeitig auftreten. Ebenfalls wie die TEM-Messungen bereits andeuteten, gibt es auch (nahezu) unverspannte Bereiche. Im oberen, mittleren Bild zeigt sich, dass in den verspannten Bereichen die Intensität bzgl. des Bulkmaterials abnimmt und dass die unverspannten gegenüber den verspannten Bereichen heller leuchten. Ersteres kann nur auf eine starke Verschlechterung der Kristallqualität zurückgeführt werden; das Substrat ist an diesen Stellen also kaputt. Da die Eindringtiefe des Lasers ins ZnO nur ca. 50 nm beträgt, wird mit der PL nur der Bereich im Substrat charakterisiert, der verspannt und kaputt ist, weswegen die PL-Spektren immer breiter sind als das integrale KL-Spektrum.

Die Schicht selber leuchtet überhaupt nicht. Dies gibt sowohl das lokale Spektrum²⁶ als auch das Intensitätsbild wieder. In Letzterem ist der Bereich, in dem sich die Schicht befindet, genauso schwarz wie das daran anschließende Vakuum. Aus diesem Grund musste das Wellenlängenbild in diesen Bereichen maskiert werden, da es ja die Wellenlänge des Peakmaximum wiedergibt, was bei Rauschen zu grotesken Ergebnissen führt. Dass klar gezeigt werden konnte, dass die Schicht nicht in dem untersuchten Wellenlängenbereich leuchtet, schließt den (an sich äußerst unwahrscheinlichen, aber möglichen) Fall aus, dass das Reinerit durch Zufall an der gleichen spektralen Position wie die exzitonische Lumineszenz des ZnO leuchtende Rekombinationskanäle aufweist. Diese Phänomene wurden in den in Abb. 8.16 gezeigten Linescans genauer untersucht.

Die Linescans wurden durch zwei unterschiedlich verspannte Bereiche gemacht. Sehr klar zeigt sich die kontinuierliche Rot- bzw. Blauverschiebung der exzitonischen Linie I_{6a} mit abnehmender Entfernung zur Schicht.²⁷ Weit weg von der Schicht ist die spektrale Position dieser Linie bei beiden Scans identisch. Deutlicher als im Intensitätsbild ist die Abnahme derselbigen zu erken-

²⁶Dieses wurde zum besseren Vergleich auf das Maximum des integralen Spektrums normiert.

²⁷Durch das Wellenlängenbild oder die lokalen Spektren allein hätte man auch auf das Auftreten eines neuen höher- bzw. niederenergetischeren Lumineszenzkanals schließen können.

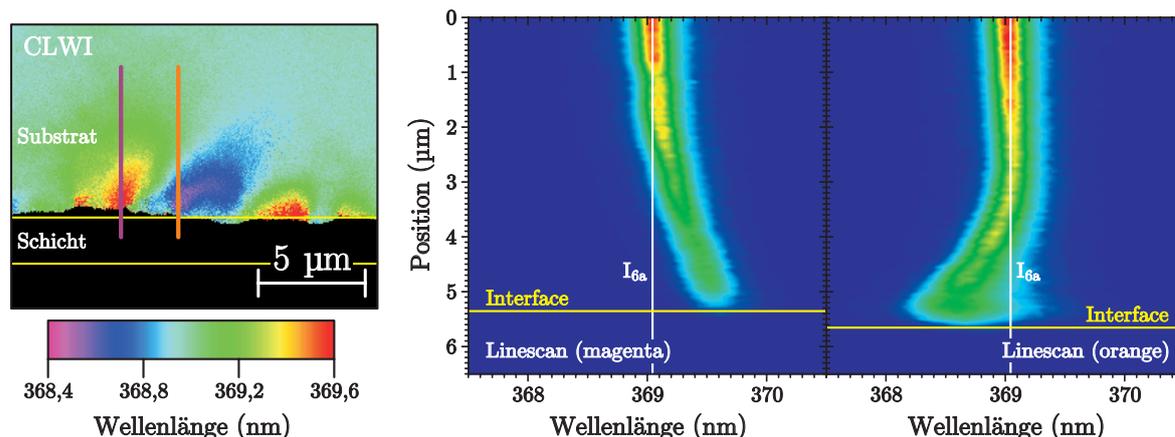


Abb. 8.16: KL-Linescans in Wachstumsrichtung an zwei verschiedenen Stellen bei $T = 4$ K.

nen. An dem Punkt, an dem die Schicht beginnt, kann keinerlei Licht mehr detektiert werden. Aufgrund der Rauigkeit unterscheiden sich die Positionen des Interface bei den beiden Linescans. Die Verbreiterung der Lumineszenz ist am deutlichsten im rechten der beiden Linescans zu erkennen; dass aber auch tensil verspannte Bereiche deutlich breitere Lumineszenz zeigen, wurde ja bereits im lokalen Spektrum offenkundig.

8.7 Abschließende Bemerkungen zur Entstehung einer Zn/As/O-Legierung

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse weisen darauf hin, dass anstatt arsen-dotiertem ZnO eine Zn/As/O-Legierung, genauer Zinkarsenit – Reinerit – mit der Summenformel $\text{Zn}_3(\text{AsO}_3)_2$, gewachsen wurde.

Offensichtlich ist ab einem Arsinfluss von 0,4 ml/min die Löslichkeit von Arsen in ZnO überschritten und es bildet sich stattdessen das Reinerit. Tabelle 8.1 führt die Bildungsenthalpien ΔH_f der möglichen Verbindungen auf, die in einem chemischen Prozess in dem nur Arsen, Zink und Sauerstoff involviert sind, entstehen können.

Die Bildungsenthalpien sind bei Raumtemperatur angegeben, da nur dafür die Werte (fast) aller Verbindungen vorlagen. Allerdings ändert sich ΔH_f über große Temperaturbereiche nur sehr geringfügig. Leider sind auch hier wieder keine Daten für Reinerit verfügbar, aber der Vergleich der Bildungsenthalpien legt nahe, dass die Bildung einer komplexen Verbindung aus allen drei Komponenten energetisch am günstigsten ist. Hinzu kommt, dass vermutlich alle reinen As-O-Verbindungen bei 1000 °C nicht als Festkörper vorliegen.²⁸ Von Interesse ist aber, dass Tetraarsenhexaoxid so eine günstige Bildungsenthalpie hat. Darum nehme ich an, dass bei dem MOVPE-Prozess As_4O_6 in der Gasphase über dem Substrat entsteht und die Moleküle, die die

²⁸Die Daten liegen nur bis zu den angegebenen Temperaturen vor, aber beispielsweise hat eine Modifikation des As_2O_3 – Claudelit – fast die gleiche Bildungsenthalpie wie das Arsenolit, ist aber bei 1000 °C flüssig.

Tabelle 8.1: Bildungsenthalpien ΔH_f möglicher Zn/As/O-Verbindungen bei Raumtemperatur nach Barin et al. in den Referenzen [Bar93a, Bar93b].

Name	Summenformel	ΔH_f [kJ/mol] bei Raumtemperatur	Aggregatzustand bei 1000 °C
Arsenmonoxid	AsO	-57	gasförmig
Zinkarsenid	Zn ₃ As ₂	-134	gasförmig
Zinkoxid	ZnO	-350	fest
Arsenolit	As ₂ O ₃	-657	bis 551 K fest
Diarsenpentoxid	As ₂ O ₅	-925	bis 600 K fest
Tetraarsenhexaoxid	As ₄ O ₆	-1196	gasförmig
Zinkarsenat	Zn ₃ (AsO ₄) ₂	-2130	bis 979 K fest

Oberfläche erreichen, erst dort mit Zink eine Verbindung eingehen, wobei zwei Arsenatome frei werden, sodass Reinerit anstatt Zinkarsenat entsteht.

S. Volbers berichtet in seiner Dissertation [Vol07] über eine, mittels CVD unabsichtlich gewachsene, Zn/As/O-Verbindung. Dabei wurden Zinkarsenid und NO₂ als Precursoren verwendet. In der Gasphase liegt bei diesem Prozess vermutlich nicht derart viel Arsen und Sauerstoff elementar vor wie bei dieser Arbeit. Dadurch bildet sich nicht As₄O₆, sondern Zinkarsenid wird direkt oxidiert und damit Zinkarsenat anstatt ZnO gewachsen. Dies legen auch die Bestimmungen der Arsenkonzentrationen dieser Schichten nahe, denn diese liegen näher an der des Zn₃(AsO₄)₂, als an der des Reinerit (Zn₃(AsO₃)₂).

Bis auf die eingangs vorgestellten Messungen erbrachten elektrische Untersuchungen leider keine weiteren, neuen Ergebnisse. Die bei niedrigen Flüssen gewachsenen Proben sind elektrisch nicht von undotierten Proben zu unterscheiden und die bei hohen Flüssen abgeschiedenen Schichten lassen sich aufgrund des hohen Widerstandes nicht charakterisieren [Wit08].

9 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, einen Prozess zu finden, mit dem das homoepitaktische Wachstum hochqualitativer ZnO-Schichten mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie möglich ist, da dies elementar für die Realisierung optoelektronischer Bauelemente auf der Basis von ZnO ist. Dieser Schwerpunkt leitete sich aus den Beschränkungen der Heteroepitaxie von ZnO ab.

Bei dem MOVPE-Prozess wurden Dimethylzink und Lachgas bzw. reiner Sauerstoff als Precursoren verwendet. Im Anschluss an das Wachstum wurden die Schichten durch verschiedene Charakterisierungsmethoden detailliert untersucht.

Durch Optimierung der Wachstumstemperatur und des Reaktordruckes und der Entwicklung eines dreistufigen Wachstumsverfahren konnten auf GaN/Saphir heteroepitaktisch abgeschiedene ZnO-Schichten derart optimiert werden, dass diese eine hervorragende Morphologie, eine sehr gute Lumineszenz und exzellente Störstellenkonzentration im unteren 10^{15} cm^{-3} -Bereich aufwiesen. Trotz dieser eindrucksvollen Eigenschaften konnte nachgewiesen werden, dass beim heteroepitaktischen Wachstum zwangsläufig eine hoch leitfähige Zwischenschicht entsteht, welche die elektrischen Eigenschaften dominiert und dass die kristallografische Qualität dieser Schicht zwar gut war, aber auch beim heteroepitaktischen Wachstum generell begrenzt ist und noch nicht ausreicht, um p-Typ ZnO herzustellen. Um die Schichtqualität weiter zu verbessern, sollte deswegen eine Prozedur entwickelt werden, um ZnO homoepitaktisch auf ZnO abzuscheiden, da zu erwarten war, dass dies die Qualität der Schichten stark verbessert.

Da in der Literatur (vgl.: Kapitel 6) ausgewiesen ist, dass eine thermische Behandlung der Substrate vor dem Wachstum unbedingt vonnöten ist, musste zunächst ein entsprechendes Verfahren dafür entwickelt werden. In einem Rapid-Thermal-Annealer wurden die Substrate für 15 Minuten bei 1100°C behandelt. Dabei muss eine Sauerstoffatmosphäre und ein Zinkreservoir in Form von ZnO-Pulver vorliegen. Bei den Untersuchungen an derart behandelten Substraten stellte sich heraus, dass sauerstoffpolare Substrate nach dem Annealing eine exzellente morphologische und kristallografische Qualität aufweisen und ideal für die Epitaxie sind. Zinkpolare Substrate hingegen stellten sich als weniger geeignet für diese heraus. Aus diesem Grund wurde das homoepitaktische Wachstum von ZnO (fast) ausschließlich auf O-Face Substraten durchgeführt.

Bei der Homoepitaxie stellte sich schnell heraus, dass nicht auf die Ergebnisse der Heteroepitaxie zurückgegriffen werden kann. Wachstumsparameter, die vormals zu Schichten mit einer zumindest guten Morphologie führten, hatten nun das genaue Gegenteil zur Folge. Durch eine Optimierung des Sauerstoff zu Zink Verhältnisses, der Wachstumstemperatur und des Reaktor-

druckes konnte die Morphologie zwar stark verbessert werden, aber bei Verwendung von Lachgas als Sauerstoffprecursor wurden die Schichten immer in einem dreidimensionalen Wachstumsmodus abgeschieden. Erst bei Verwendung von reinem Sauerstoff konnte ein zweidimensionaler Wachstumsmodus realisiert werden. Meinem Wissen nach ist es weltweit das erste Mal, dass dies realisiert wurde. Bei den Untersuchungen an diesen Schichten stellte sich heraus, dass diese weitestgehend die Eigenschaften des Substrates annehmen. Einerseits ist dies von Vorteil, denn im Idealfall sollten die Substrate perfekte Einkristalle sein. Der Nachteil dabei ist allerdings, dass die Substrate z. Z. in den meisten Fällen zwar schon sehr gut, aber leider keine Einkristalle sind. Die kristallografische Qualität der homoepitaktischen Schichten ist bis zu eine Größenordnung besser als die der besten heteroepitaktisch abgeschiedenen Schichten (bzgl. der Verdrehung und Verkipfung), allerdings durch die Qualität des ZnO-Substrates begrenzt. Da sich diese in den letzten Jahren stark verbessert hat, ist davon auszugehen, dass dieses Problem alsbald gelöst werden wird.

Zum Abschluss der Arbeit wurde bei Versuchen zur p-Dotierung mittels Arsen überraschenderweise eine Zn/As/O-Legierung anstatt dotiertem ZnO gewachsen. Diese Legierung wurde detailliert untersucht und konnte schließlich als Reinerit identifiziert werden. ZnO mit p-Typ Verhalten konnte dabei nicht realisiert werden.

Die homoepitaktisch gewachsenen Schichten mit exzellenter Qualität sind ein perfekter Ausgangspunkt für weitere gezielte Versuche zur p-Dotierung. Das möglicherweise dabei entstehende p-Typ ZnO muss langzeitstabil sein und eine genügend hohe Konzentration von Löchern aufweisen. Dies war seit der Renaissance des starken Interesses am ZnO, eingeleitet mit dem Bericht über p-Typ-ZnO von Minegishi et al. in Referenz [Min97], das große Problem, was seitdem auch nicht gelöst werden konnte. Da die Homoepitaxie von ZnO erst seit Neuestem gelingt, ist noch nicht bekannt, inwiefern dies für solcherart hergestelltes ZnO gilt.

Als neueste Entwicklung in diese Richtung ist die von Cao et al. in Referenz [Cao07] berichtete Akzeptordotierung mit Phosphor zu nennen. Sie konnten an sogenannten Nanofäden mittels Lumineszenzuntersuchungen den Übergang eines freien Elektrons zu einem Akzeptorübergang und Donator-Akzeptor-Paarbanden nachweisen. Der elektrische Nachweis steht noch aus, dürfte an den Nanofäden aber vermutlich auch sehr schwierig sein. Dieselbe Gruppe berichtet in Referenz [Wen07c] von Dotierversuchen mit Phosphor an ZnO-Schichten. Auch an diesen ist p-Typ-Verhalten festgestellt worden. Allerdings sind die Schichten nicht homogen p-leitend und die entsprechenden Gebiete korrelieren mit Imperfektionen auf der Oberfläche. Auf jeden Fall ist dies ein Ansatz, der weiter erforscht werden sollte, denn vielleicht stehen am Ende dieses Weges tatsächlich die in der Einleitung erwähnten phantastischen Applikationen.

In diesem wunderbaren Universum voll unendlicher Möglichkeiten haben wir gerade erst begonnen, die ersten Schritte zu gehen auf dem Weg zu den Sternen – und die Sterne sind das Ziel.

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht.

S. Heinze, A. Krtschil, J. Bläsing, T. Hempel, P. Veit, A. Dadgar, J. Christen und A. Krost. Homoepitaxial growth of ZnO by metalorganic vapor phase epitaxy in two-dimensional growth mode. *Journal of Crystal Growth*, **308**: 170 – 175, 2007.

S. Heinze, A. Dadgar, A. Bertram, A. Krtschil, J. Bläsing, H. Witte, S. Tiefenau, T. Hempel, A. Diez, J. Christen und A. Krost. Metalorganic vapor phase epitaxy of ZnO: towards p-type conductivity. *Proceedings of SPIE*, **6476**(647406), 2007.

Abkürzungsverzeichnis

(hkl)	– Kristallfläche
$[hkl]$	– Kristallrichtung
2D, 3D	– zweidimensional, dreidimensional
VI/II	– Sauerstoff zu Zink (Verhältnis)
a, \vec{a}	– Gitterkonstante/Kristallachse in der Basalebene
AFM	– Atomkraftmikroskop(ie) (A tomic F orce M icroscope)
As_{Zn}	– Arsen auf einem Zinkplatz im ZnO-Gitter
c, \vec{c}	– (üblicherweise) Gitterkonstante/senkrecht zur Basalebene (Ausnahme für den nichtvektoriellen Ausdruck in Abb. 3.3; dort bezeichnet dieser die Konzentration von Stoffen)
CLI	– (monochromatisches)Kathodolumineszenzintensität(sbild) (C athodoluminescence I ntensity)
CLWI	– Kathodolumineszenzwellenlängenbild (C athodoluminescence W avelength I mage)
$C - V$	– Kapazitäts-Spannungs(-Messungen)
DAP	– Donator-Akzeptor-Paar (Rekombination/Übergang)
DBX	– defektgebundenes Exziton (D efect B ound E xciton)
DMZn	– D imethylzink
(e, A^0)	– (strahlender) Übergang eines freien Elektrons zu einem neutralen Akzeptor
EDX	– energiedispersive Röntgenanalyse (E nergy- D ispersive X -Ray Analyse)
FE-REM	– F eldemissionsrasterelektronenmikroskop(ie)
GIID	– Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (G razing I ncidence I n-plane D iffraction)
HT	– H ochtemperatur(schicht)
$I_0 \dots I_{11}$	– gebundene Exzitonen
I bzw. $I(\dots)$	– (kursiv) Intensität bzw. Intensität in Abhängigkeit der genannten Größen
\vec{k}	– Wellenvektor
KL	– K athodolumineszenz(mikroskop[ie])
λ	– Wellenlänge
LHe	– flüssiges Helium (l iquid H elium)
LO	– l ongitudinal o ptische (Phononen)
LT	– Tieftemperatur(schicht) (L ow T emperature)
MBE	– Molekularstrahlepitaxie (M olecular B eam E pitaxy)
MOVPE	– metallorganische Gasphasenepitaxie (M etal O rganic V apor P hase E pitaxy)
μ	– chemisches Potential

n	– (kursiv) Elektronenkonzentration
N_A	– Anzahl der ionisierten Akzeptoren
N_D	– Anzahl der ionisierten Donatoren
p	– Druck
P	– Leistung
PL	– P hotolumineszenz
PLD	– gepulste L aser D eposition
\vec{r}	– Ortsvektor
REM	– R asterelektronen m ikroskop(ie)
RMS	– quadratischer Mittelwert (R oot M ean S quare) – (der Rauigkeit)
SE	– S ekundärelektronen(bild)
SIMS	– S ekundärionen- M assenspektrometrie
T	– Temperatur
t-BuOH	– Tertiärbutanol – $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
TES	– Zwei-Elektronen-Satelliten (T wo E lectron S atelites)
θ	– Winkel (bei der Röntgenbeugung/im Diffraktogramm)
UV	– U ltraviolett
V_{Zn}	– Zinkvakanz im ZnO-Gitter
V_{O}	– Sauerstoffvakanz im ZnO-Gitter
ω	– Winkel (bei der Röntgenbeugung/im Diffraktogramm)
XPS	– Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X -Ray P hotoelectron S pectroscopy)
Zn_i	– Zink auf einem Zwischengitterplatz im ZnO-Gitter (interstitiell)
Zn_O	– Zink auf einem Sauerstoffplatz im ZnO-Gitter

Literaturverzeichnis

- [Alf05] Alfa Aesar GmbH & Co KG. *Sicherheitsdatenblatt t-Butyl alcohol*. 2005.
- [Alf06] Alfa Aesar GmbH & Co KG. *Sicherheitsdatenblatt Dimethylzinc*. 2006.
- [Aix97] AIXTRON AG. *Manual - MOCVD Processes AIXTRON Mass Flow and Pressure Controller*. 1997.
- [Aix98] AIXTRON AG. *Operation Manual AIX200/4 RF-S*. 1998.
- [Air06] Air Liquide Austria GmbH. *Sicherheitsdatenblatt Distickstoffoxid*. 2006.
- [Ant97] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh und M. C. Nichols. *Handbook of Mineralogy - Volume III - Halides, Hydroxides, Oxides*. Mineral Data Publishing, 1997.
- [Ash00] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok, and T.-Y. Seong. Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers. *Applied Physics Letters*, **76**(5):550 – 552, 2000.
- [Ash02] A. B. M. A. Ashrafi, I. Suemune, H. Kumano und S. Tanaka. Nitrogen-Doped p-Type ZnO Layers Prepared with H₂O Vapor-Assisted Metalorganic Molecular-Beam Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2*, **41**(11B):L1281 – L1284, 2002.
- [Aut81] Autorenkollektiv. *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, fourth edition, 1981.
- [Aut03] Autorenkollektiv. *Roche Lexikon Medizin* – Inhalt online unter <http://www.gesundheit.de/roche/info/zanatomie.html>. Urban & Fischer, fifth edition, 2003.
- [Bar93a] J. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof und W. S. Sheng. *Thermochemical Data of Pure Substances - Part I - Ag – Kr*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, second edition, 1993.
- [Bar93b] J. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof und W. S. Sheng. *Thermochemical Data of Pure Substances - Part II - La – Kr*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993.

- [Ben87] A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer und H. W. Werner. *Secondary Ion Mass Spectrometry - Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*. John Wiley & Sons, 1987.
- [Ber99] F. Bertram. *Kathodolumineszenz- Mikroskopie an komplexen, lokal selektiven Epitaxie- und lateral überwachsenen GaN-Strukturen*. PhD thesis, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg FNW/IEP, 1999.
- [Ber04a] F. Bertram, D. Forster, J. Christen, N. Oleynik, A. Dadgar und A. Krost. Direct evidence for selective impurity incorporation at the crystal domain boundaries in epitaxial ZnO layers. *Applied Physics Letters*, **85**(11):1976 – 1978, 2004.
- [Ber04b] F. Bertram, D. Forster, J. Christen, N. Oleynik, A. Dadgar und A. Krost. Microscopic spatial distribution of bound excitons in high-quality ZnO. *Journal of Crystal Growth*, **272**:785 – 788, 2004.
- [Ber05] F. Bertram. persönliche Mitteilung. 2005.
- [Blä08] Bläsing, J. persönliche Mitteilung. 2008.
- [Bun99] C. Bungaro, K. Rapcewicz und J. Bernholc. Surface sensitivity of impurity incorporation: Mg at GaN (0001) surfaces. *Physical Review B*, **59**(15):9771 – 9774, 1999.
- [But92] T. V. Butkhuzi, A. V. Bureyev, A. N. Georgobiani, Kekelidze N. P. und T. G. Khulordava. Optical and electrical properties of radical beam gettering epitaxy grown n- and p-type ZnO single crystals. *Journal of Crystal Growth*, **117**:366 – 369, 1992.
- [Bœu00] F. Bœuf, R. André, R. Romestain, L. S. Dang, E. Péronne, J. F. Lampin, D. Hulin und A. Alexandrou. Evidence of polariton stimulation in semiconductor microcavities. *Physical Review Letters*, **62**(4):R2279 – R2282, 2000.
- [Bør06] T. M. Børseth, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov, P. Klason, Q. X. Zhao und M. Willander. Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO. *Applied Physics Letters*, **89**:262112, 2006.
- [Cao07] B. Q. Cao, M. Lorenz, A. Rahm, H. v. Wenckstern, C. Czekalla, J. Lenzner, G. Benndorf und M. Grundmann. Phosphorus acceptor doped ZnO nanowires prepared by pulsed-laser deposition. *Nanotechnology*, **18**:455707, 2007.
- [Che97] Y. Chen, D. M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K.-T. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen und T. Goto. Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane (0001) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, **181**:165 – 169, 1997.

- [Che02] Y. Chen, H.-J. Ko, S.-K. Hong, T. Yao und Y. Segawa. Morphology evolution of ZnO(000 $\bar{1}$) surface during plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **80**(8):1358 – 1360, 2002.
- [Che00] Y. Chen, H.-J. Ko, S.-K. Hong und T. Yao. Layer-by-layer growth of ZnO epilayer on Al₂O₃ (0001) by using a MgO buffer layer. *Applied Physics Letters*, **76**(5):559 – 561, 2000.
- [Che03a] Z. Q. Chen, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso, X. L. Yuan und T. Sekiguchi. Postgrowth annealing of defects in ZnO studied by positron annihilation, x-ray diffraction, Rutherford backscattering, cathodoluminescence und Hall measurements. *Journal of Applied Physics*, **94**(8):4807 – 4812, 2003.
- [Che03b] X. M. Cheng and C. L. Chien. Magnetic properties of epitaxial Mn-doped ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, **93**(10):7876 – 7878, 2003.
- [Chi03] C. H. Chia, T. Makino, K. Tamura, Y. Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo und H. Koinuma. Confinement-enhanced biexciton binding energy in ZnO/ZnMgO multiple quantum wells. *Applied Physics Letters*, **82**(12):1848 – 1850, 2003.
- [Cho83] K. L. Chopra, S. Major und D. K. Pandya. Transparent Conductors – A Status Review. *Thin Solid Films*, **102**(1):1 – 46, 1983.
- [Cho05] M. W. Cho, C. Harada, H. Suzuki, T. Minegishi, T. Yao, H. Ko, K. Maeda und I. Nikura. Issues in ZnO homoepitaxy. *Superlattices and Microstructures*, **38**:349 – 363, 2005.
- [Col01] G. Coli and K. K. Bajaj. Excitonic transitions in ZnO/MgZnO quantum well heterostructures. *Applied Physics Letters*, **78**(19):2861 – 2863, 2001.
- [Cry08a] CrysTec GmbH. *Datenblatt Saphir*. 2008.
- [Cry08b] CrysTec GmbH. *Datenblatt ZnO*. 2008.
- [Dad00] A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken und A. Krost. Metalorganic Chemical Vapor Phase Epitaxy of Crack-Free GaN on Si(111) Exceeding 1 μ m in Thickness. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2*, **39**(11B):L1183 – L1185, 2000.
- [Dad03] A. Dadgar, A. Strittmatter, J. Bläsing, M. Poschenrieder, O. Contreras, P. Veit, T. Riemann, F. Bertram, A. Reiher, A. Krtschil, A. Diez, T. Hempel, T. Finger, A. Kasic, M. Schubert, D. Bimberg, F. A. Ponce, J. Christen und A. Krost. Metalorganic chemical vapor phase epitaxy of gallium-nitride on silicon. *physica status solidi (c)*, **0**(6):1584 – 1606, 2003.

- [Dad04a] A. Dadgar, N. Oleynik, J. Bläsing, S. Deiter, D. Forster, F. Bertram, A. Diez, M. Seip, A. Greiling, A. Christen und A. Krost. Heteroepitaxy and nitrogen doping of high-quality ZnO. *Journal of Crystal Growth*, **272**:800 – 804, 2004.
- [Dad04b] A. Dadgar, N. Oleynik, D. Forster, S. Deiter, H. Witek, J. Bläsing, F. Bertram, A. Krtschil, A. Diez, J. Christen und A. Krost. A two-step metal organic vapor phase epitaxy growth method for high-quality ZnO on GaN/Al₂O₃ (0001). *Journal of Crystal Growth*, **267**:140 – 144, 2004.
- [Dad05] A. Dadgar, A. Krtschil, F. Bertram, S. Heinze, T. Hempel, P. Veit, A. Diez, N. Oleynik, R. Clos, J. Christen und A. Krost. ZnO MOVPE growth: From local impurity incorporation towards p-type doping. *Superlattices and Microstructures*, **38**:245 – 255, 2005.
- [Dan98] L. S. Dang, D. Heger, R. André, F. Bœuf und R. Romestain. Stimulation of Polariton Photoluminescence in Semiconductor Microcavity. *Physical Review Letters*, **81**(18):3920 – 3923, 1998.
- [Dap84] P. D. Dapkus. A Critical Comparison of MOCVD and MBE for Heterojunction Devices. *Journal of Crystal Growth*, **68**:345 – 355, 1984.
- [Dei04] S. Deiter, H. Witek, N. Oleynik, J. Bläsing, A. Dadgar und A. Krost. High resolution X-ray diffraction of MOVPE-grown ZnO/GaN/sapphire layers. *Zeitschrift für Kristallographie*, **219**(4):187 – 190, 2004.
- [Dem02] L. N. Dem'yanets, D. V. Kostomarov und I. P. Kuz'mina. Chemistry and Kinetics of ZnO Growth from Alkaline Hydrothermal Solutions. *Inorganic Materials*, **38**(2):171 – 179, 2002.
- [Des98] S. Desgreniers. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Physical Review B*, **58**(21):14102 – 14105, 1998.
- [Die61] R. E. Dietz, J. J. Hopfield und D. G. Thomas. Excitons and the Absorption Edge of ZnO. *Journal of Applied Physics*, **32**(10):2282 – 2286, 1961.
- [Die00] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert und D. Ferrand. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, **287**:1019 – 1022, 2000.
- [Din69] R. Dingle. Luminescent Transitions Associated with Divalent Copper Impurities and the Green Emission from Semiconducting Zinc Oxide. *Physical Review Letters*, **23**(11):579 – 581, 1969.

- [Dro96] M. D. Drory, J. W. Ager III, T. Suski, I. Grzegory und S. Porowski. Hardness and fracture toughness of bulk single crystal gallium nitride. *Applied Physics Letters*, **69**(26):4044 – 4046, 1996.
- [Ema04] N. W. Emanetoglu, J. Zhu, Y. Chen, J. Zhong, Y. Chen und Y. Lu. Surface acoustic wave ultraviolet photodetectors using epitaxial ZnO multilayers grown on r-plane sapphire. *Applied Physics Letters*, **85**(17):3702 – 3704, 2004.
- [Fan04a] H. J. Fan, R. Scholz, F. M. Kolb und M. Zacharias. Two-dimensional dendritic ZnO nanowires from oxidation of Zn microcrystals. *Applied Physics Letters*, **85**(18):4142 – 4144, 2004.
- [Fan04b] H. J. Fan, F. Bertram, A. Dadgar, J. Christen, A. Krost und Zacharias M. Self-assembly of ZnO nanowires and the spatial resolved characterization of their luminescence. *Nanotechnology*, **15**:1401 – 1404, 2004.
- [For03] D. Forster. Hoch-ortsaufgelöste und zeitaufgelöste Lumineszenzuntersuchungen an Zinkoxid und Zinkoxid-basierten ternären Verbindungen. Master's thesis, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, FNW/IEP, 2003.
- [Fot90] D. I. Fotiadis, M. Boekholt, K. F. Jensen und W. Richter. Flow And Heat Transfer in CVD Reactors: Comparison Of Raman Temperature Measurements And Finite Element Model Predictions. *Journal of Crystal Growth*, **100**(11):577 – 599, 1990.
- [Fuj93] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu und T. Ito. Control of preferred orientation for ZnO_x films: control of self-texture. *Journal of Crystal Growth*, **130**:269 – 279, 1993.
- [Gar02] N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton und G. Cantwell. Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals. *Applied Physics Letters*, **81**(4):622 – 624, 2002.
- [Gan07] S. Gangil, A. Nakamura, M. Shimimura und J. Temmyo. Nonpolar (11 $\bar{2}$ 0) p-Type Nitrogen-Doped ZnO by Remote-Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**(23):L549 – L551, 2007.
- [Gha81] S. K. Ghandi, R. J. Field und J. R. Shealy. Highly oriented zinc oxide films grown by the oxidisation of diethylzinc. *Applied Physics Letters*, **37**(5):449 – 451, 1981.
- [Gho77] A. Ghose, P. Boving, W. A. LaChapelle und C. Wan. Reinerite, Zn₃(AsO₃)₂: an arsenite with a novel type of Zn-tetrahedral double chain. *American Mineralogist*, **62**:1129 – 1134, 1977.

- [Gia58] A. A. Giardini. A Study of the Directional Hardness on Silicon. *The American Mineralogist*, **43**:957 – 969, 1958.
- [Gia68] I. Giaver and H. R. Zeller. Optical Phonons in Some Very Thin II-VI-Compound Films. *Physical Review Letters*, **21**(19):1385 – 1388, 1968.
- [Gil02] B. Gil and A. V. Kavokin. Giant exciton-light coupling in ZnO quantum dots. *Applied Physics Letters*, **81**(4):748 – 750, 2002.
- [Gra07a] S. Graubner, C. Neumann, A. Krost, J. Bläsing und B. K. Meyer. Investigation of ZnO substrates: effects of high temperature annealing. *physica status solidi (b)*, **244**(5):1490 – 1494, 2007.
- [Gra07b] S. Graubner, C. Neumann, N. Volbers, B. K. Meyer, J. Bläsing und A. Krost. Preparation of ZnO substrates for epitaxy: Structural, surface, and electrical properties. *Applied Physics Letters*, **90**:042103, 2007.
- [Gru81] M. Grunze, W. Hirschwald und D. Hofmann. Zinc Oxide: Surface Structure, Stability und Mechanisms of Surface Reactions. *Journal of Crystal Growth*, **52**:241 – 249, 1981.
- [Gru03] T. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, F. Bertram, D. Forster, J. Christen und M. Schreck. Optical and structural analysis of ZnCdO layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, **83**(16):3290 – 3292, 2003.
- [Gru04] T. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss und A. Waag. ZnMgO epilayers and ZnO–ZnMgO quantum wells for optoelectronic applications in the blue and UV spectral region. *Applied Physics Letters*, **84**(26):5359 – 5361, 2004.
- [Gop77] W. Gopel. Oxygen Interaction of Stoichiometric and Non-Stoichiometric ZnO Prismatic Surfaces. *Surface Science*, **62**:165 – 182, 1977.
- [Guo00] L. W. Guo, D. L. Peng, H. Makino, K. Inaba, H. J. Ko und K. Sumiyama. Structural and magnetic properties of Mn₃O₄ films grown on MgO(001) substrates by plasma-assisted MBE. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **213**:321 – 325, 2000.
- [Guo07] W. Guo, A. Allenic, Y. B. Chen, X. Q. Pan, Y. Che, Z. D. Hu und B. Liu. Microstructure and properties of epitaxial antimony-doped p-type ZnO films fabricated by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, **90**:242108, 2007.
- [Gup96] V. Gupta and A. Mansingh. Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide film. *Journal of Applied Physics*, **80**(2):1063 – 1073, 1996.

- [Hac94] A. Hachigo, H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii und S-I. Shikata. Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, **65**(20):2556 – 2558, 1994.
- [Han02] S.-J. Han, J. W. Song, C.-H. Yang, S. H. Park, J.-H. Park, Y. H. Jeong und K. W. Rhie. A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO: Cu. *Applied Physics Letters*, **81**(22):4212 – 4214, 2002.
- [Hau75] A. Hausmann and B. Utsch. Sauerstofflücken als Donatoren in Zinkoxid. *Zeitschrift für Physik B*, **21**:217 – 220, 1975.
- [Hei07] S. Heinze, A. Dadgar, A. Bertram, A. Krtschil, J. Bläsing, H. Witte, S. Tiefenau, T. Hempel, A. Diez, J. Christen und A. Krost. Metalorganic vapor phase epitaxy of ZnO: towards p-type conductivity. *Proceedings of SPIE*, **6476**:647406, 2007.
- [Hen73] M. Henzler. The roughness of cleaved semiconductor surfaces. *Surface Science*, **36**(1):109 – 122, 1973.
- [Her04] M. A. Herman, W. Richter und H. Sitter. *Epitaxy - Physical Principles and Technical Implementation*. Springer, first edition, 2004.
- [Hof02] A. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt und P. G. Baranov. Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide. *Physical Review Letters*, **88**(4), 2002.
- [Hon01] S. K. Hong, Y. Chen, H. J. Ko, H. Wensch, T. Hanada und T. Yao. ZnO and Related Materials: Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxial Growth, Characterization und Application. *Journal of Electronic Materials*, **30**(6):647 – 658, 2001.
- [Hüf95] S. Hüfner. *Photoelectron spectroscopy - Principles and Applications*. (Springer Series in Solid-State Sciences 82). Springer-Verlag, second edition, 1995.
- [Hüm73] K. Hümmer. Interband Magnetoreflexion of ZnO. *physica status solidi (b)*, **56**:249 – 260, 1973.
- [Iwa00] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara und S. Niki. Nitrogen-induced defects in ZnO:N grown on sapphire substrate by gas source MBE. *Journal of Crystal Growth*, **209**:526 – 531, 2000.
- [Jen91] K. F. Jensen, D. I. Fotiadis und T. J. Mountziaris. Detailed models of the MOVPE process. *Journal of Crystal Growth*, **107**:1 – 11, 1991.
- [Kas81] M. Kasuga and M. Mochizuki. Orientation Relationships of Zinc Oxide on Sapphire in Heteroepitaxial Chemical Vapor Deposition. *Journal of Crystal Growth*, **81**:185 – 194, 1981.

- [Kat98] E. Kato, H. Noguchi, M. Nagai, H. Okuyama, S. Kijima und A. Ishibashi. Significant progress in II-VI blue-green laser diode lifetime. *Electronic Letters*, **34**(3):282 – 284, 1998.
- [Kat03a] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto und T. Yao. Effect of O/Zn Flux Ratio on Crystalline Quality of ZnO Films Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1*, **42**(4B):2241 – 2244, 2003.
- [Kat03b] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto und T. Yao. Homoepitaxial Growth of High-Quality Zn-Polar ZnO Films by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2*, **42**(8B):L1002 – L1005, 2003.
- [Kau89] T. Kaufmann, G. Fuchs, M. Webert, S. Frieske und M. Gäckle. MOCVD layer growth of ZnO using adducts of dimethyl- and diethylzinc. *Crystal Research and Technology*, **24**(3):269 – 274, 1989.
- [Kim04] Y. M. Kim, M. Yoon, I.-W. Park, Y. J. Park und J. H. Lyou. Synthesis and magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ films prepared by the sol-gel method. *Solid State Communications*, **129**:175 – 178, 2004.
- [Kim07] I.-W. Kim and K.-M. Lee. Evaporation of Epitaxial ZnO Films During Post-Deposition Annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**(6A):3556 – 3559, 2007.
- [Kir03] C. Kirchner, T. Gruber, F. Reuß, K. Thonke, A. Waag, C. Gießen und M. Heuken. MOVPE growth of ZnO using various oxygen precursors. *Journal of Crystal Growth*, **248**:20 – 24, 2003.
- [Kis89] E. H. Kisi and M. M. Elcombe. u Parameters for the Wurtzite Structure of ZnS and ZnO using Powder Neutron Diffraction. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, **C45**:1867 – 1870, 1989.
- [Kit73] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1973.
- [Kli06] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. K. Meyer und A. Waag. Zinkoxid – ein alter, neuer Halbleiter. *Physik Journal*, **5**(1):33 – 39, 2006.
- [Kli07] C. Klingshirn. ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem*, **8**(6):782 – 803, 2007.
- [Ko00a] H.J. Ko, Y. Chen, S.K. Hong und T. Yao. MBE growth of high-quality ZnO films on epi-GaN. *Journal of Crystal Growth*, **219**:816 – 821, 2000.

- [Ko00b] H. J. Ko, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Hanada und T. Yao. Effects of a low-temperature buffer layer on structural properties of ZnO epilayers grown on (111)CaF₂ by two-step MBE. *Journal of Crystal Growth*, **208**:389 – 394, 2000.
- [Ko02] H.-J. Ko, T. Yao, Y. Chen und S.-K. Hong. Investigation of ZnO epilayers grown under various Zn/O ratios by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, **92**(8):4354 – 4360, 2002.
- [Ko04] M.-S. Ko, H.-J. and Han, Y.-S. Park, Y.-S. Yu, B.-I. Kim, S. S. Kim und J.-H. Kim. Improvement of the quality of ZnO substrates by annealing. *Journal of Crystal Growth*, **269**:493 – 498, 2004.
- [Kob83] A. Kobayashi, O. F. Sankey und J. D. Dow. Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS and ZnO. *Physical Review B*, **28**:946 – 956, 1983.
- [Koh74] D. Kohl, M. Henzler und O. Heiland. Low Temperature Sublimation Processes from Clean Cleaved Polar Surfaces of Zinc Oxide Crystals During First Heating. *Surface Science*, **41**:403 – 411, 1974.
- [Koh00] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan und C. G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, **61**(22):15019 – 15027, 2000.
- [Koi03] T. Koida, S. F. Chichibu, A. Uedono, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, T. Sota, Y. Segawa und H. Koinuma. Correlation between the photoluminescence lifetime and defect density in bulk and epitaxial ZnO. *Applied Physics Letters*, **82**(4):532 – 534, 2003.
- [Kop90] M. Koppitz, O. Vestavik, W. Pletschen, A. Mircea, M. Heyen und W. Richter. On the Effect of Carrier Gas in Growth Conditions in MOCVD Reactors; Raman Study of Local Temperature. *Journal of Crystal Growth*, **68**:136 – 141, 1990.
- [Kro96] A. Krost, G. Bauer und J. Woitok. *High Resolution X-Ray Diffraction* Reprint from *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*. Springer, 1996.
- [Kro04] A. Krost, J. Christen, N. Oleynik, A. Dadgar, S. Deiter, J. Bläsing, D. Krtschil, A. Forster, F. Bertram und A. Diez. Ostwald ripening and flattening of epitaxial ZnO layers during in situ annealing in metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, **85**(9):1496 – 1498, 2004.
- [Kro07] A. Krost. *Script zur Vorlesung zur hochauflösenden Röntgenbeugung*. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2007.

- [Krö54] F. A. Kröger and H. J. Vink. The Origin of the Fluorescence in Self-Activated ZnS, CdS and ZnO. *Journal of Chemical Physics*, **22**(2):250 – 252, 1954.
- [Krt05] A. Krtschil, A. Dadgar, N. Oleynik, J. Bläsing, A. Diez und A. Krost. Local p-type conductivity in zinc oxide dual-doped with nitrogen and arsenic. *Applied Physics Letters*, **87**:262105, 2005.
- [Lad80] R. J. Lad, P. D. Funkenbusch und C. R. Aita. Postdeposition annealing behaviour of rf sputtered ZnO films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **17**(4):808 – 811, 1980.
- [Lau60] R. A. Laudise and A. A. Ballman. Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide and Zinc Sulfide. *Journal of Physical Chemistry*, **64**:688 – 691, 1960.
- [Lau80] C. K. Lau, S. K. Tiku und K. M. Lakin. Growth of Epitaxial ZnO Thin Film by Organometallic Chemical Vapor Deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, **127**(8):1843 – 1847, 1980.
- [Lau08] S. Lautenschläger, J. Sann, N. Volbers, J. E. Stehr, A. Laufer, T. Leichtweiss und B. K. Meyer. Growth and doping of ZnO. *Vortrag auf der DPG Frühjahrstagung*, **HL 9.6**, 2008.
- [Lee01] J.-B. Lee, H.-J. Lee, S.-H. Seo und J.-S. Park. Characterization of undoped and Cu-doped ZnO films for surface acoustic wave applications. *Thin Solid Films*, **398** – **399**:641 – 646, 2001.
- [Lei03] F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N. G. Romanov, D. M. Hofmann und B. K. Meyer. Oxygen vacancies in ZnO. *Physica B*, **340** – **342**:201– 204, 2003.
- [Leo69] R. B. Leonard and A. W. Searcy. Nonequilibrium Vaporization Rates of Single-Crystal Zinc Oxide Basal Faces. *Journal of Chemical Physics*, **50**:5419 – 5420, 1969.
- [Leo71] R. B. Leonard and A. W. Searcy. The Variation of Vaporization Rates with Orientation for Basal Planes of Zinc Oxide and Cadmium Sulfide. *Journal of Applied Physics*, **42**(10):4047 – 4054, 1971.
- [Lev72] J. D. Levine, A. Willis, W. R. Bottoms und P. Mark. Correlation of Electronic, LEED und Auger Diagnostics on ZnO Surfaces. *Surface Science*, **29**:144 – 164, 1972.
- [Lev75] L. M. Levinson and H. R. Philipp. The physics of metal oxide varistors. *Journal of Applied Physics*, **46**(3):1332 – 1341, 1975.

- [Lia07a] H. Liang and R. G. Gordon. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of transparent conducting films of fluorine doped zinc oxide and their application to amorphous silicon solar cells. *Journal of Materials Science*, **42**:6388 – 6399, 2007.
- [Lia07b] L. Liao, H. B. Lu, J. C. Li, C. Liu, D. J. Fu und Y. L. Liu. The sensitivity of gas sensor based on single ZnO nanowire modulated by helium ion radiation. *Applied Physics Letters*, **91**:173110, 2007.
- [Lim04] A. Limpijumnong, S. B. Zhang, S.-H. Wei und C. H. Park. Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic or Antimony-Doped p-Type Zinc Oxide. *Physical Review Letters*, **92**(15):155504, 2004.
- [Loo97] D. C. Look and R. J. Molnar. Degenerate layer at GaN/sapphire interface: Influence on Hall-effect measurements. *Applied Physics Letters*, **70**(25):3377 – 3379, 1997.
- [Loo98] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell und W. C. Harsch. Electrical Properties of Bulk ZnO. *Solid State Communications*, **105**(6):399 – 401, 1998.
- [Loo99a] D. C. Look, J. W. Hensky und J. R. Sizelove. Residual Native Shallow Donor in ZnO. *Physical Review Letters*, **82**(12):2552 – 2555, 1999.
- [Loo99b] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hensky, R. L. Jones und J. R. Sizelove. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO. *Applied Physics Letters*, **75**(6):811 – 813, 1999.
- [Loo01] D. C. Look. Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering B*, **80**:383 – 387, 2001.
- [Loo02] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason und G. Cantwell. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **81**(10):1830 – 1832, 2002.
- [Loo04] D. C. Look, G. M. Renlund, R. H. Burgener II und J. R. Sizelove. As-doped p-type ZnO produced by an evaporation/sputtering process. *Applied Physics Letters*, **85**(22):5269 – 5271, 2004.
- [Lor05] K. Lorenz, E. Alves, E. Wendler, O. Bilani, W. Wesch und M. Hayes. Damage formation and annealing at low temperatures in ion implanted ZnO. *Applied Physics Letters*, **87**:191904, 2005.
- [Lor08] M. Lorenz, G. Wagner, A. Rahm, H. Schmidt, H. Hochmuth, H. Schmid, W. Mader, M. Brandt, H. v. Wenckstern und M. Grundmann. Homoepitaxial ZnO thin

- films by PLD: Structural properties. *physica status solidi (a)*, to be published, 2008.
- [Mah83] G. D. Mahan. Intrinsic defects in ZnO varistors. *Journal of Applied Physics*, **54**(7):3825 – 3832, 1983.
- [Mak99] H. Maki, N. Ichinose, S. Sekiguchi, N. Ohashi, T. Nishihara, H. Haneda und J. Tanaka. Surface Structure of ZnO Single Crystals Analysed by Ion Scattering Spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1*, **38**(5A):2741 – 2744, 1999.
- [Mak01] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, and H. Koinuma. Band gap engineering based on $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Cd_yZn_{1-y}O$ ternary alloy films. *Applied Physics Letters*, **78**(9):1237 – 1239, 2001.
- [Man68] H. M. Manasevit. Single-Crystal Gallium Arsenide On Insulating Substrates. *Applied Physics Letters*, **12**(4):156 – 159, 1968.
- [Mar63] A. N. Mariano and R. E. Hannemann. Crystallographic Polarity of ZnO Crystals. *Journal of Applied Physics*, **34**(2):384 – 388, 1963.
- [Mat03] H. Matsui, H. Saeki, H. Tabata und T. Kawai. Role of Ga for Co-doping of Ga with N in ZnO Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, **42**:5494 – 5499, 2003.
- [Mat06] H. Matsui and H. Tabata. Correlation of self-organized surface nanostructures and anisotropic electron transport in nonpolar ZnO (10 $\bar{1}$ 0) homoepitaxy. *Journal of Applied Physics*, **99**:124307, 2006.
- [Mes05] Messer Schweiz AG. *Sicherheitsdatenblatt Arsin*. 2005.
- [Mey04] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck und A. V. Rodina. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *physica status solidi (b)*, **241**(2):231 – 266, 2004.
- [Mil80] D. C. Miller and G. A. Rozgonyi. *Defect Characterization by Etching, Optical Microscopy and X-ray Topography aus Handbook on Semiconductors - Volume 3 - Materials, Properties and Preparation*. North-Holland Publising Company, 1980.
- [Min85] T. Minami, H. Sato, H. Nanto und S. Takata. Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, **24**(10):L781 – L784, 1985.
- [Min86] T. Minami, H. Sato, N. Hidehito und S. Takata. Highly Conductive and Transparent Silicon Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, **25**(9):L776 – L779, 1986.

- [Min97] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga und A. Shimizu. Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2*, **36**(11A):L1453 – L1455, 1997.
- [Mit80] T. Mitsuyu, S. Ono und K. Wasa. Structures and SAW properties of rf-sputtered single-crystal films of ZnO on sapphire. *Journal of Applied Physics*, **51**(5):2464 – 2470, 1980.
- [Miy04] T. Miyata, Y. Minamino, S. Ida und T. Minami. Highly transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by vacuum arc plasma evaporation. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **22**(4):1711 – 1715, 2004.
- [Mol54] E. Mollwo. Die Wirkung von Wasserstoff auf die Leitfähigkeit und Lumineszenz von Zinkoxydkristallen. *Zeitschrift für Physik*, **138**:478 – 488, 1954.
- [Mof06] A. C. Mofor, A. S. Bakin, A. Elshaer, D. Fuhrmann, F. Bertram, A. Hangleiter, J. Christen und A. Waag. Catalyst-free vapor-phase transport growth of vertically aligned ZnO nanorods on 6H-SiC and (11-20)Al₂O₃. *physica status solidi (c)*, **3**(4):1046 – 1050, 2006.
- [Mou92] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy - A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [Mul81] J. B. Mullin, S. J. C. Irvine und D. J. Ashen. Organometallic growth of II-VI compounds. *Journal of Crystal Growth*, **55**:92 – 106, 1981.
- [Nak01] K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, R. Hunger, and S. Niki. Growth and characterization of undoped ZnO films for single crystal based device use by radical source molecular beam epitaxy (RS-MBE). *Journal of Crystal Growth*, **227–228**:923 – 928, 2001.
- [Neu89] G. F. Neumark. Achievement of Well Conducting Wide-Band-Gap Semiconductors: Role of Solubility and Nonequilibrium Impurity Incorporation. *Physical Review Letters*, **62**(15):1800 – 1803, 1989.
- [Neu06] C. Neumann. *Homoepitaxie von ZnO*. PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2006.
- [Neu07] C. Neumann, D. Lautenschläger, S. Graubner, J. Sann, N. Volbers, B. K. Meyer, J. Bläsing, A. Krost, F. Bertram und J. Christen. Homoepitaxy of ZnO: from the substrates to doping. *physica status solidi (b)*, **244**(5):1451 – 1457, 2007.
- [Nor03] D. P. Norton, M. E. Overberg, S. J. Pearton, K. Pruessner, J. D. Budai, L. A. Boatner, L. A. Chisholm, J. S. Lee, Z. G. Khim, Y. D. Park und R. G. Wilson.

- Ferromagnetism in cobalt-implanted ZnO. *Applied Physics Letters*, **83**(26):5488 – 5490, 2003.
- [Oda85] S. Oda, H. Tokunaga, N. Kitajima, J.-I. Hanna, I. Shimizu und H. Kokado. Highly Oriented ZnO Films Prepared by MOCVD from Diethylzinc and Alcohols. *Japanese Journal of Applied Physics*, **24**(12):1607 – 1610, 1985.
- [Ole03a] N. Oleynik, M. Adam, A. Krtschil, J. Bläsing, A. Dadgar, F. Bertram, D. Forster, A. Diez, A. Greiling, M. Seip, J. Christen und A. Krost. Metalorganic chemical vapor phase deposition of ZnO with different O-precursors. *Journal of Crystal Growth*, **248**:14 – 19, 2003.
- [Ole03b] N. Oleynik, A. Dadgar, J. Bläsing, M. Adam, A. Krtschil, D. Forster, F. Bertram, A. Diez, M. Seip, A. Greiling, J. Christen und A. Krost. Metal Organic Vapor Phase Epitaxy of ZnO on GaN/Si(111) Using Tertiary-Butanol as O-Precursor. *Japanese Journal of Applied Physics*, **42**:7474 – 7477, 2003.
- [Ole07] N. Oleynik. *MOVPE Growth and Characterisation of ZnO Properties for Optoelectronic Applications*. PhD thesis, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, FNW/IEP, 2007.
- [Oga00] K. Ogata, K. Sakurai, Sz. Fujita, Sg. Fujita und K. Matsushige. Effects of thermal annealing of ZnO layers grown by MBE. *Journal of Crystal Growth*, **214** – **215**:312 – 315, 2000.
- [Oga02] K. Ogata, T. Kawanishi, K. Sakurai, S.-W. Kim, K. Maejima, Sz. Fujita und Fujita Sg. Homoepitaxial Growth of ZnO by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. *physica status solidi (b)*, **229**(2):915 – 919, 2002.
- [Oga03] K. Ogata, K. Koike, T. Tanite, T. Komuro, F. Yan, S. Sasa, M. Inoue und M. Yano. ZnO and ZnMgO growth on a-plane sapphire by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, **251**:623 – 627, 2003.
- [Ohn98] T. Ohnishi, A. Ohtomo, M. Kawasaki, K. Takahashi, M. Yoshimoto und H. Koinuma. Determination of surface polarity of c-axis oriented ZnO films by coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **72**(7):824 – 826, 1998.
- [Ohs04] E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito und T. Fukuda. Growth of the 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method. *Journal of Crystal Growth*, **260**:166 – 170, 2004.
- [Oht98] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda und Y. Segawa. $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II–VI widegap semiconductor alloy. *Applied Physics Letters*, **72**(19):2466 – 2468, 1998.

- [Oht99] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma und M. Kawasaki. Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates. *Applied Physics Letters*, **75**:2635 – 2637, 1999.
- [Özg05] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho und H. Morkoçd. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, **98**:041301, 2005.
- [Par01] W. I. Park, G.-C. Yi und H. M. Jang. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth and photoluminescent properties of Zn_{1-x}Mg_xO(0 ≤ x ≤ 0.49) thin films. *Applied Physics Letters*, **79**(13):2022 – 2024, 2001.
- [Par02] C. H. Park, S. B. Zhang und S.-H. Wei. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. *Physical Review B*, **66**:073202, 2002.
- [Pea03] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim und L. A. Boatner. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. *Journal of Applied Physics*, **93**(1):1 – 13, 2003.
- [Pet07] K. Peters. persönliche Mitteilung. *Crystec GmbH*, 2007.
- [Pos04] A. Posselt and R. Daniels. UVA-Schutzleistung von Sonnenschutzprodukten: Hat sich der Markt verändert? *DermoTopics – Organ der GD Gesellschaft für Dermopharmazie e.V.*, **1/2004**, 2004.
- [Pra06] Praxair GmbH. *Sicherheitsdatenblatt Sauerstoff, verdichtet*. 2006.
- [Pre88] N. Presser. Spektroskopie exzitonischer Komplexe in ZnO bei hohen Magnetfeldern und Anregungsintensitäten. Master's thesis, Technische Universität Berlin, 1988.
- [Pta01] A. J. Ptak, T. H. Myers, L. T. Romano, C. G. Van de Walle und J. E. Northrup. Magnesium incorporation in GaN grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **78**(3):285 – 287, 2001.
- [Puc96] M. K. Puchert, P. Y. Timbrell und R. N. Lamb. Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **14**(4):2220 – 2230, 1996.
- [Rei77] L. Reimer and G. Pfefferkorn. *Rasterelektronenmikroskopie*. Springer-Verlag, second edition, 1977.
- [Rey65] D. C. Reynolds, C. W. Litton und T. C. Collins. Zeeman Effects in the Edge Emission and Absorption of ZnO. *Physical Review*, **140**(5A):A1726 – A1734, 1965.

- [Rey98] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, T. C. Collins, W. Harsch, and G. Cantwell. Neutral-donor-bound-exciton complexes in ZnO crystals. *Physical Review B*, **57**(19):12151 – 12155, 1998.
- [Rie99] T. Riemann. *Optische Mikro-Charakterisierung selektiv gewachsener Gruppe-II-Nitride*. PhD thesis, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, FNW/IEP, 1999.
- [Rod04] A. V. Rodina, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. Hoffman, A. Zeuner, H. R. Alves, D. M. Hofmann und B. K. Meyer. Magneto-optical properties of bound excitons in ZnO. *Physical Review B*, **69**:125206, 2004.
- [Rog07] D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, A. Largeau, G. Demazeau, C. Moisson, D. Turover, J. Nause, G. Garry, R. Kling, T. Gruber, A. Waag, F. Jomard, P. Galtier, A. Lusson, T. Monteiro, M. J. Soares, A. Neves, M. C. Carmo, M. Peres, G. Lerondel und C. Hubert. ZnO homoepitaxy on the O polar face of hydrothermal and melt-grown substrates by pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, **88**:49 – 56, 2007.
- [Ryu03] Y. R. Ryu, T. S. Lee und H. W. White. Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition. *Applied Physics Letters*, **83**(1):87 – 89, 2003.
- [Sak00] K. Sakurai, M. Kanehiro, K. Nakahara, T. Tanabe, Sz. Fujita und Sg. Fujita. Effects of oxygen plasma condition on MBE growth of ZnO. *Journal of Crystal Growth*, **209**:522 – 525, 2000.
- [Sak01] N. Sakagami, M. Yamashita, T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara und T. Shishido. Variation of electrical properties on growth sectors of ZnO single crystals. *Journal of Crystal Growth*, **229**:98 – 103, 2001.
- [Sar91] D. Sarid. *Scanning Force Microscopy with Applications to Electric, Magnetic and Atomic Forces (Oxford Series in Optical and Imaging Sciences)*. Oxford University Press Inc., 1991.
- [Sch70] O. F. Schirmer and D. Zwingel. The Yellow Luminescence of Zinc Oxide. *Solid State Communications*, **8**:1559 – 1563, 1970.
- [Sch85] M. Schilling, R. Helbig und G. Pensl. Bound Exciton Luminescence of Ar- and Al-Implanted ZnO. *Journal of Luminescence*, **33**(2):201 – 212, 1985.
- [Sch98] D. K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Charakterization*. John Wiley & Sons, second edition, 1998.
- [Sch02] O. Schulz, M. Strassburg, T. Rissom, U. W. Pohl, D. Bimberg, M. Klude und D. Hommel. Post-growth p-type doping enhancement for ZnSe-based lasers using a Li₃N interlayer. *Applied Physics Letters*, **81**(26):4916 – 4918, 2002.

- [Sch06a] F. Schulze, A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez und A. Krost. Metalorganic vapor phase epitaxy grown InGaN/GaN light-emitting diodes on Si(001) substrate. *Applied Physics Letters*, **88**:121114, 2006.
- [Sch06b] D. Schulz, S. Ganschow, D. Klimm, M. Neubert, M. Roßberg, M. Schmidbauer, and R. Fornari. Bridgman-grown zinc oxide single crystals. *Journal of Crystal Growth*, **296**:27 – 30, 2006.
- [Sek00] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido und N. Sakagami. Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization. *Journal of Crystal Growth*, **214** – **215**:72 – 76, 2000.
- [Sha05] F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, G. H. Lee, I. S. Kim und B. C. Shin. Aging effect and origin of deep-level emission in ZnO thin film deposited by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, **86**:221910, 2005.
- [Shi71] M. Shiloh and J. Gutman. Growth of ZnO Single Crystals by Chemical Vapour Transport. *Journal of Crystal Growth*, **11**:105 – 109, 1971.
- [Shi81] T. Shiosaki, T. Yamamoto, M. Yagi und A. Kawabata. Plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition of c-axis oriented and epitaxial films of ZnO at low substrate temperatures. *Applied Physics Letters*, **39**(5):399 – 401, 1981.
- [Shi94] W.-C. Shih and M.-S. Wu. Growth of ZnO films on GaAs substrates with a SiO₂ buffer layer by RF planar magnetron sputtering for surface acoustic wave applications. *Journal of Crystal Growth*, **137**:319 – 325, 1994.
- [Smi04] T. P. Smith, H. McLean, D. J. Smith und R. F. Davis. Homoepitaxial growth of (0001)- and (000 $\bar{1}$)-oriented ZnO thin films via metalorganic vapor-phase epitaxy and their characterization. *Journal of Crystal Growth*, **265**:390 – 398, 2004.
- [Sol83] R. Solanki and G. J. Collins. Laser induced deposition of zinc oxide. *Applied Physics Letters*, **42**(8):662 – 663, 1983.
- [Str96] G. B. Stringfellow. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy - Theory and Practice*. Academic Press, first edition, 1996.
- [Str01] M. Strassburg, O. Schulz, U. W. Pohl, D. Bimberg, S. Itoh, K. Nakano und A. Ishibashi. A Novel Approach for Improved Green-Emitting II-VI Lasers. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, **7**(2):371 – 375, 2001.
- [Sum00] M. Sumiya, K. Yoshimura, K. Ohtsuka und S. Fuke. Dependence of impurity incorporation on the polar direction of GaN film growth. *Applied Physics Letters*, **76**(15):2098 – 2100, 2000.

- [Sun00] H. D. Sun, T. Makino, N. T. Tuan, Y. Segawa, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura und H. Koinuma. Stimulated emission induced by exciton–exciton scattering in ZnO/ZnMgO multiquantum wells up to room temperature. *Applied Physics Letters*, **77**(26):4250 – 4252, 2000.
- [Sun06] J. W. Sun, Y. M. Lu, Y. C. Liu, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, B. H. Li, J. Y. Zhang, B. Yao, D. X. Zhao und X. W. Fan. Hole transport in p-type ZnO films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **89**:232101, 2006.
- [Sze85] S. M. Sze. *Semiconductor Devices - Physics and Technology*. John Wiley & Sons, 1985.
- [Tak03] T. Takagi, H. Tanaka, Sz. Fujita und Sg. Fujita. Molecular Beam Epitaxy of High Magnesium Content Single-Phase Wurzite $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ Alloys ($x \simeq 0.5$) and Their Application to Solar-Blind Region Photodetectors. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2*, **42**(4B):L401–L403, 2003.
- [Tam04] H. Tampo, A. Yamada, P. Fons, H. Shibata, K. Matsubara, K. Iwata, S. Niki, K. Nakahara und H. Takasu. Degenerate layers in epitaxial ZnO films grown on sapphire substrates. *Applied Physics Letters*, **84**(22):4412 – 4414, 2004.
- [Tar97] E. J. Tarsa, B. Heying, X. H. Wu, P. Fini, S. P. DenBaars und J. S. Speck. Homoepitaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, **82**(11):5472 – 5479, 1997.
- [Tho57] D. G. Thomas. Interstitial Zinc in Zinc Oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **3**:229 – 237, 1957.
- [Tho00] C. V. Thompson. Structure Evolution During Processing of Polycrystalline Films. *Annual Review of Materials Science*, **30**:159 – 190, 2000.
- [Tie06] S. Tiefenau. Elektrische Untersuchungen an ZnO-Schichten. Master’s thesis, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg FNW/IEP, 2006.
- [Tom76] E. Tomzig and R. Helbig. Band-Edge Emission in ZnO. *Journal of Luminescence*, **14**:403 – 415, 1976.
- [Tra07] M. Trapp. persönliche Mitteilung. *RTG Mikroanalyse GmbH Berlin*, 2007.
- [Tuo03] F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen und D. C. Look. Evidence of the Zn Vacancy Acting as the Dominant Acceptor in n-Type ZnO. *Physical Review Letters*, **91**(20):205502, 2003.

- [Tva08] V. Tvarozek, K. Shtereva, I. Novotny, J. Kovac, P. Sutta, R. Srnanek und A. Vinze. RF diode reactive sputtering of n- and p-type zinc oxide thin films. *Vacuum*, **82**:166 – 169, 2008.
- [Van95] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant und J. A. Voigt. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Applied Physics Letters*, **68**(3):403 – 405, 1995.
- [Vis98] R. D. Vispute, V. Talyansky, S. Choopun, R. P. Sharma, T. Venkatesan, M. He, X. Tang, J. B. Halpern, M. G. Spencer, Y. X. Li, L. G. Salamanca-Riba, A. A. Iliadis und K. A. Jones. Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices. *Applied Physics Letters*, **73**(3):348 – 350, 1998.
- [Vol07] N. Volbers. *Sekundärionenmassenspektrometrie an Zinkoxid*. PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2007.
- [Wah05] U. Wahl, E. Rita, J. G. Correia, A. C. Marques, E. Alves und J. C. Soares. Direct Evidence for As as a Zn-Site Impurity in ZnO. *Physical Review Letters*, **95**:215503, 2005.
- [Wal00] C. G. Van de Walle. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. *Physical Review Letters*, **85**(5):1012 – 1015, 2000.
- [Wan04] L. Wang and N. C. Giles. Determination of the ionization energy of nitrogen acceptors in zinc oxide using photoluminescence spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **84**(16):3049 – 3051, 2004.
- [Wan06] P. Wang, N. Chen, Z. Yin, F. Yang, C. Peng, R. Dai und Y. Bai. As-doped p-type ZnO films by sputtering and thermal diffusion process. *Journal of Applied Physics*, **100**:043704, 2006.
- [Wen01] H. Wensch, V. Kirchner, S. K. Hong, Y. F. Chen, H. J. Ko und T. Yao. Evaluation of ZnO substrates for homoepitaxy. *Journal of Crystal Growth*, **227** – **228**:944 – 949, 2001.
- [Wen07a] H. v. Wenckstern, H. Schmidt, C. Hanisch, M. Brandt, C. Czekalla, G. Benndorf, G. Biehne, A. Rahm, H. Hochmuth, M. Lorenz und M. Grundmann. Homoepitaxy of ZnO by Pulsed-Laser Deposition. *physica status solidi (rapid research letters)*, **1**(4):129 – 131, 2007.
- [Wen07b] H. v. Wenckstern, M. Brandt, H. Schmidt, G. Biehne, R. Pickenhain, H. Hochmuth, M. Lorenz und M. Grundmann. Donor-like defects in ZnO substrate materials and ZnO thin films. *Applied Physics A*, **88**:135 – 139, 2007.

- [Wen07c] H. v. Wenckstern, G. Benndorf, S. Heitsch, J. Sann, M. Brandt, H. Schmidt, J. Lenzner, M. Lorenz, A. Y. Kuznetsov, B. K. Meyer und M. Grundmann. Properties of phosphorus doped ZnO. *Applied Physics A*, **88**:125 – 128, 2007.
- [Wil96] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science*. Plenum Press, first edition, 1996.
- [Win02] W. Windisch and F. X. Roth. Tier- und Umwelteffekte exzessiver Dosierungen von Zink und Kupfer in der Schweinefütterung. *Institut für Ernährungswissenschaften, Technische Universität München-Weihenstephan*, <http://www.weihenstephan.de/fml/physio/lehre/2002-02.htm>, 2002.
- [Wit08] H. Witte. persönliche Mitteilung. 2008.
- [Wri84] P. J. Wright, R. J. M. Griffiths und B. Cockayne. The use of heterocyclic compounds in the organometallic chemical vapor deposition of epitaxial ZnS, ZnSe and ZnO. *Journal of Crystal Growth*, **66**(5):26 – 34, 1984.
- [Xu06] H. Xu, K. Ohtani, M. Yamao und H. Ohno. Surface morphologies of homoepitaxial ZnO on Zn- and O-polar substrates by plasma assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **89**:071918, 2006.
- [Yam80] T. Yamamoto, S. Tadashi und A. Kawabata. Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by rf planar-magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, **51**(6):3113 – 3120, 1980.
- [Yam02] T. Yamamoto. Codoping for the fabrication of p-type ZnO. *Thin Solid Films*, **420** – **421**:100 – 106, 2002.
- [Yan05] Z. Yan, Z. T. Song, W. L. Liu, Q. Wan, F. M. Zhang und S. L. Feng. Optical and electrical properties of p-type zinc oxide thin films synthesized by ion beam assisted deposition. *Thin Solid Films*, **492**:203 – 206, 2005.
- [Yan08] Y. Yan and S.-H. Wei. Doping asymmetry in wide-bandgap semiconductors: Origins and solutions. *physica status solidi (b)*, **245**(4):641 – 652, 2008.
- [Yon00] I. Yonenaga, T. Hoshi und A. Usui. Hardness of Bulk Single-Crystal Gallium Nitride at High Temperatures. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2*, **39**(3A/B):L200 – L201, 2000.
- [Yos97] H. Yoshikawa and S. Adachi. Optical Constants of ZnO. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1*, **36**(10):6237 – 6247, 1997.
- [Zam02] M. Zamfirescu, A. Kavokin, B. Gil, G. Malpuech und M. Kaliteevski. ZnO as a material mostly adapted for the realization of room-temperature polariton lasers. *Physical Review B*, **65**:161205, 2002.

- [Zeu02] A. Zeuner, H. Alves, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, M. Heuken, J. Bläsing und A. Krost. Structural and optical properties of epitaxial and bulk ZnO. *Applied Physics Letters*, **80**(12):2078 – 2080, 2002.
- [Zha01] S. B. Zhang, S.-H. Wei und A. Zunger. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Physical Review B*, **63**:075205, 2001.
- [Zha05] Q. X. Zhao, P. Klason, M. Willander, H. M. Zhong, W. Lu und J. H. Yang. Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO. *Applied Physics Letters*, **87**:211912, 2005.
- [Zha07] X. Zhang, H. Fan, J. Sun und Y. Zhao. Structural and electrical properties of p-type ZnO films prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Thin Solid Films*, **515**:8789 – 8792, 2007.
- [Zhu00] S. Zhu, C.-H. Su, S. L. Lehoczky, M. T. Harris, M. J. Callahan, P. McCarty und M. A. George. Polarity effects of substrate surface in homoepitaxial ZnO film growth. *Journal of Crystal Growth*, **219**:361 – 367, 2000.
- [Zun03] A. Zunger. Practical doping principles. *Applied Physics Letters*, **83**(1):57 – 59, 2003.

CURRICULUM VITAE

PERSÖNLICHE ANGABEN

Name, Vorname: Heinze, Sören (geb. als Sören Heber)

Adresse: Herrenkrugstraße 201, 39114 Magdeburg, Deutschland

E-mail: Soeren.Heinze@physik.uni-magdeburg.de

Geburtsdatum: 22.09.1980

Geburtsort: Salzwedel

Nationalität: deutsch

Familienstand / Kinder: verheiratet / 1 Kind

SCHULBILDUNG

1987 – 1991: „Werner-Seelenbinder Grundschule“, Grieben

1991 – 1999: „Altmärkisches Gymnasium“, Tangerhütte

Abschluss mit der allgemeinen Hochschulreife

STUDIUM

10/2000 – 09/2005: Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Naturwissenschaften

Studiengang: Physik (Vertiefungsrichtung im Hauptstudium: Physik neuer Materialien)

Diplomthema: Orts-, zeitaufgelöste Lumineszenzcharakterisierung von ZnO-basierten Halbleiterstrukturen

Abschluss: Diplomprüfung

06.09.2005 Verleihung des akademischen Grades „Diplom-Physiker“

ARBEITSERFAHRUNG

2002 – 2005: Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg

Wissenschaftliche Hilfskraft in der Forschung

10/2005 – 03/2008: Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Institut für experimentelle Physik, Abteilung Halbleiterepitaxie

Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Forschung/Doktorand

Ab 09/2008: Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU), Trondheim

Fakultet for naturvitenskap og teknologi

Overingeniør am NTNU NanoLab