

# Session I Grundlagenuntersuchungen zum Zinkoxyd

# Metallorganische Gasphasenepitaxie von ZnO: Auf dem Weg zur p-Leitung

## Kurzfassung

A. Krost  
Universität Magdeburg  
alois.krost@physik.uni-  
magdeburg.de

ZnO als Halbleitermaterial wurde in den 60er Jahren intensiv erforscht, dann nahezu vergessen und seit einigen Jahren wiederentdeckt, nachdem Berichte über eine erfolgreiche p-Typ-Dotierung erschienen. Derzeit wird es in vielen der aktuellen Forschungsgebiete der Festkörperphysik untersucht, z. B. der Spin-Elektronik, Quantendraht- und Polari-tonen-Lasern. Eine erfolgreiche p-Dotierung des Materials vorausgesetzt, würden sich neuartige Anwendungen in der Optoelektronik, wie z. B. UV-Laser, erschließen lassen.

## Einleitung

In den vergangenen acht Jahren hat die Forschung an ZnO ( $E_g = 3.3$  eV, 300 K) eine Renaissance ungeahnten Ausmaßes erfahren. Aufgrund des hohen Anwendungspotenzials für Lichtemitter, Elektronik und Sensorik sowie der hohen Strahlungshärte wird die Forschung an Gruppe-II-Oxiden derzeit weltweit intensiv betrieben. Dabei reicht das Forschungsspektrum neben TCOs von Nanodrähten über magnetische Halbleiter bis zur Herstellung von ZnCdO- oder ZnMgO-Filmen für Lichtemitter mit direkten Bandlücken von ca. 2.9 bis 4.0 eV. Im Gegensatz zu den Nitriden ist die Herstellung von ZnO-Substraten ohne größeren Aufwand möglich, so dass auch homoepitaktische Schichten hergestellt werden können. Als größtes Problem für die erfolgreiche Etablierung von ZnO als wide-band-gap Halbleitermaterial galt und gilt nach wie vor die p-Dotierung.

Diese ist - glaubt man den über hundert Publikationen seit 2001 - inzwischen problemlos möglich. Unter dieser Vielzahl von Publikationen gibt es jedoch bis heute nur einen Bericht über einen p-n-Homoübergang und mehrere Berichte über das Altern bzw. Verschwinden der p-Typ-Leitfähigkeit. Dies und die zum Teil publizierten Löcherdichten von  $\gg 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  lassen leider auch Zweifel an der Korrektheit einiger Publikationen bzw. den ihnen zugrunde liegenden Messungen aufkommen. Die hohen Löcherkonzentrationen werden meist an gesputterten Proben mit einer schlechten Materialqualität erzielt. Sieht man einmal von diesen eher als unglaublich einzustufenden Publikationen ab, so gibt es nur einige wenige überzeugende Ergebnisse an epitaktischen Proben [1-3].

## P-Typ-Leitfähigkeit

P-Typ-ZnO lässt sich grundsätzlich über verschiedene Möglichkeiten erzielen: intrinsisch, z. B. über Zn-Vakanzen, welche jedoch sehr schwer zu kontrollieren sind, oder extrinsisch, z. B. durch den Einbau von Gruppe-I-Atomen (Li, Na) auf Zn-Plätzen oder Gruppe-V-Atomen auf O-Plätzen. Ein Problem beim Einbau von Alkaliatomen ist deren hohes Diffusionsvermögen, p-Leitung wurde bis heute damit nicht erzielt. Von den Gruppe-V-Atomen, welche alle einen im Vergleich zu O großen Ionenradius aufweisen, ist Stickstoff noch am ehesten geeignet. Bei der Heteroepitaxie auf Fremdsubstraten wie Saphir oder GaN besteht die Gefahr, dass Gruppe-III-Elemente wie Ga oder Al, welche n-Typ hervorrufen, aus den Substraten in die wachsende Schicht diffundieren können.

Dazu kommt, dass Wasserstoff als Donator wirkt [4]. Der experimentelle Nachweis einer vorliegenden p-Leitfähigkeit, z. B. mittels Hall-Effekt-Messungen, wird in vielen Fällen

dadurch erschwert, dass das Substrat n-Leitfähigkeit aufweist (ZnO, GaN, Si) oder auch im Falle eines Si-GaAs, dass Zn in dieses diffundiert und dort p-Leitung hervorruft. Außerdem weist metallisches Zink einen positiven Hallkoeffizienten auf, was z. B. bei Zn-Ausscheidungen p-Leitung vortäuschen kann. Wenig bekannt ist auch, dass Potenzialfluktationen an rauen Oberflächen p-Leitfähigkeit erzeugen können.

## Metallorganische Gasphasenepitaxie von ZnO

Unsere Schichten wurden in einem horizontalen AIXTRON 200/4RF-S Niederdruckreaktor bei 100-300 mbar in einem Zweistufenverfahren auf 2" GaN(0001)/Saphir Substraten gewachsen. Zunächst wird bei 450°C und Wasserstoff als Trägergas eine ca. 400 nm dicke ZnO-Pufferschicht mittels Dimethylzink und Tert-Butanol gewachsen, gefolgt von einer ca. 2 µm dicken Hauptschicht bei 900°C unter Stickstoffträgergas mittels Lachgas (N<sub>2</sub>O) als Sauerstofflieferant. Ein Tempersschritt vor dem Wachstum der Hauptschicht führt zu einer optimalen Oberflächenmorphologie mit einer Rauigkeit von 0.2 nm.

Mit den optimierten Wachstumsparametern konnten niedrige Ladungsträgerkonzentrationen in den Schichten von  $<10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (mit C-V bestimmt) realisiert werden. Einzelheiten dazu findet man in [5,6]. Unter den getesteten Stickstoffprecursoren NH<sub>3</sub>, UDMHy und NO stellte sich unsymmetrisches Dimethylhydrazin (UDMHy) als am ehesten geeignet heraus [7]. Die Röntgenhalbwertsbreite des (0002)-Reflexes im  $\omega$ -Scan beträgt ca. 180", was auf eine sehr gute strukturelle Qualität schließen lässt, ebenso wie die Kathodolumineszenzhalbwertsbreite von 1.3 meV für die dominante Emissionslinie I 8 bei 4 K. Obwohl Raman- und Lumineszenzmessungen zweifelsfrei den Einbau von Stickstoff belegen,

konnten wir mittels C-V-Messungen bei den Stickstoff-dotierten Proben jedoch noch keine p-Leitfähigkeit beobachten.

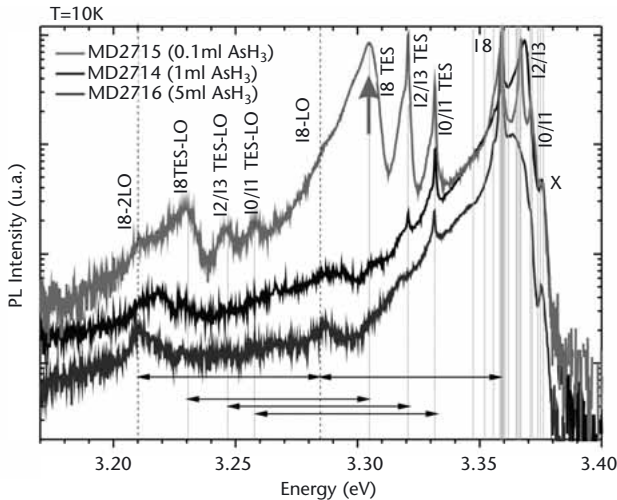


Abbildung 1

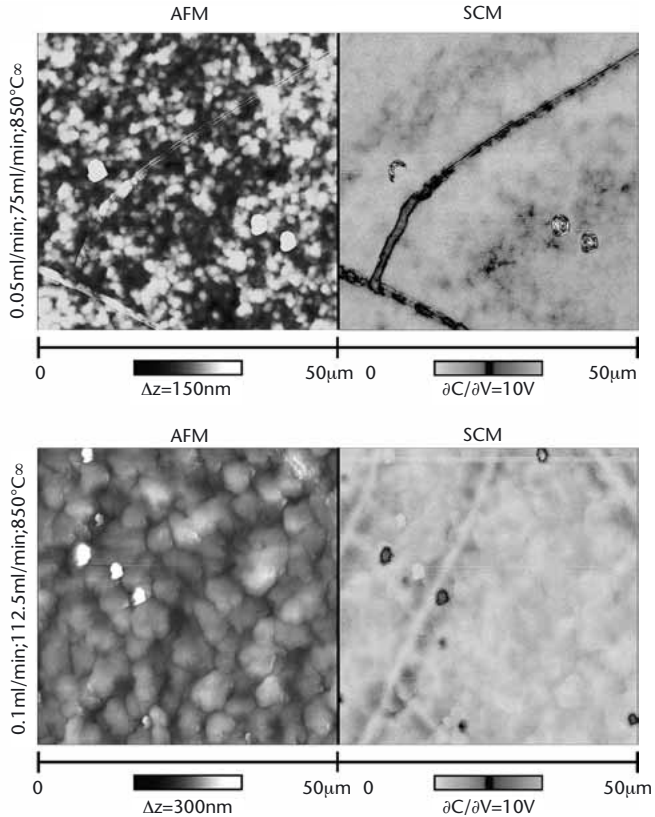
Tiefemperatur-PL-Spektren von Arsen (oben) und Arsen-Stickstoff kodotierten Proben. Bei schwach arsendotierten Proben sind im Energiebereich von 3.28-3.34 eV mehrere Lumineszenzlinien zu erkennen, welche sich auf Two-Elektron-Satelliten bekannter Linien (I 2/3, I 8) zurückführen lassen. Die Lumineszenz (Pfeil) bei 3.305 eV ist auf einen Arsenkorrelierten Akzeptorübergang zurückzuführen. Im Fall der As+N-Kodotierung ist die bandkannennahe Lumineszenz sehr schwach und Akzeptorübergänge sind nicht nachweisbar.

## As- und N-Kodotierung

Erstmals wurde zum p-Typ-Dotieren von ZnO Arsin eingesetzt. Dabei hat sich ein Arsinfluss von <1 ml/min als notwendig für eine gute Schichtqualität herausgestellt. Die Proben zeigen bei niedrigem Arsinfluss in Lumineszenzuntersuchungen (Abb. 1) eine als Akzeptorlumineszenz identifizierte Linie bei ~3.305 eV. Bei höheren Arsinflüssen verschwindet diese Linie wieder, was an einer Erhöhung der Defektdichte durch zu hohen Arseneinbau bzw. durch den beim Wachstum präsenten Wasserstoff liegen kann.

Da sowohl die Arsin- als auch die Stickstoffdotierung kein klar als p-Typ identifiziertes ZnO hervorgebracht hat, es jedoch bei beiden Dotanden Hinweise auf den Einbau eines

Abbildung 2  
 AFM- und SCM-Messungen an mehreren As+N kodotierten und einer As dotierten Proben. Graue Bereiche in den SCM-Messungen korrelieren mit p-leitendem Material, grau-schwarze mit n-leitendem (Umschlagpunkt in der Mitte des Falschfarb-balkens). Die grau-schwarzen Bereiche korrelieren mit Rissen oder Oberflächen-defekten.



Akzeptors gibt, wurde getestet, ob man ausreichende Akzeptorkonzentrationen für die p-Leitung durch das gleichzeitige Dotieren mit beiden Dotanden erzielen kann.

Dabei tritt bei den meisten Proben eine auffallend hell leuchtende Gelbfärbung auf, ganz im Gegensatz zum Dotieren mit den Einzeldotanden, welche entweder eine orange-braune Färbung ( $\text{UDMH}_y$ ,  $\text{NH}_3$ ) oder eine Graufärbung ( $\text{AsH}_3$ ) erzeugen. Die As+N kodotierten Proben zeigen in PL eine sehr schwache bandkantennahe Lumineszenz und eine breite Lumineszenz im Gelben.

Die elektrische Charakterisierung erfolgte mittels Scanning Capacitance Microscopy (SCM) zusammen mit Referenzproben (ZnO, n- und p-Typ GaN), da Hall-Effekt-Messungen aufgrund der hohen Pufferschichtleitfähigkeit nicht sinnvoll durchführbar waren. Bei der SCM wird das lokale Oberflächenpotenzial mittels einer AFM-Spitze gemessen, woraus sich bei den kodotierten Proben eindeutig eine p-Typ-Leitfähigkeit ableiten lässt. Dabei findet sich im Bereich der bei einigen Proben stärker vorhandenen Krater teilweise eine n-Typ-Leitfähigkeit und im überwiegenden Teil der Probe eine p-Typ-Leitfähigkeit (Abb. 2). Die gleichzeitige Dotierung von As und N hat nach dem jetzigen Kenntnisstand zu einer, auch über Monaten stabilen, p-Typ-Leitung im ZnO geführt.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde gefördert im Rahmen des BMBF-Projektes 01BM150: „Förderschwerpunkt Wide-Bandgap-Halbleiter - Herstellung von Strukturen auf der Basis von ZnO mittels MOCVD“. Mitgewirkt haben: A. Dadgar, A. Krtschil, N. Oleynik, J. Bläsing, A. Diez, F. Bertram, S. Giemsch, S. Petzold, T. Hempel, P. Veit, J. Christen, U. Haboock, A. Hoffmann.

Ihnen allen gilt mein herzlicher Dank.

## Literatur

- [1] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, and A. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L1453 (1997).
- [2] J. F. Rommeluere, L. Svob, F. Jomard, J. Mimila-Arroyo, A. Lusson, V. Sallet, and Y. Marfaing, *Appl. Phys. Lett.* 83, 287 (2003).
- [3] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nature Materials* 4, 42 (2005).
- [4] C. G. van de Walle, J. Neugebauer, *Nature* 423, 623 (2003).
- [5] A. Dadgar, N. Oleynik, D. Forster, S. Deiter, H. Witek, J. Bläsing, F. Bertram, A. Krtschil, A. Diez, J. Christen, and A. Krost, *J. Cryst. Growth* 267, 140 (2004).
- [6] A. Krost, J. Christen, N. Oleynik, A. Dadgar, S. Deiter, J. Bläsing, A. Krtschil, D. Forster, F. Bertram, and A. Diez, *Appl. Phys. Lett.* 85, 1496 (2004).
- [7] A. Dadgar, N. Oleynik, J. Bläsing, S. Deiter, D. Forster, F. Bertram, A. Diez, M. Seip, A. Greiling, J. Christen, and A. Krost, *Journal of Crystal Growth* 272, 800 (2004).

# ZnO-Dünnschichten gezüchtet mit Laserplasma-Abscheidung (PLD) - Forschungsstand und Anwendungen

Die Dünnschicht-Züchtungsmethode Laserplasma-Abscheidung (Pulsed Laser Deposition - PLD) hatte ihren Durchbruch mit der Entdeckung des Hochtemperatur-Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  um 1987 und erlebt seitdem einen enormen Aufschwung. Die unerreichte Flexibilität bezüglich der abzuscheidenden Materialien (*Tab. 1*) und der oft unveränderte Übertrag der chemischen Zusammensetzung auch von komplexen Multi-elementverbindungen vom Target in die Filme sind Vorteile der PLD gegenüber länger etablierten Methoden wie thermischer Verdampfung, Kathodenzerstäubung (sputtern) oder metallorganischer Gasphasenabscheidung (MOCVD). Besonders die PLD-Abscheidung von oxidischen Heterostrukturen bei der Suche nach neuen funktionellen Dünnschicht-Materialkombinationen hat sich international als vorteilhaft erwiesen [1].

Zinkoxid ist ein optisch transparenter, dielektrischer und piezoelektrischer II-VI-Halbleiter mit einer Energiebandlücke im ultravioletten Spektralbereich (wide bandgap material). In der gegenwärtigen Renaissance der ZnO-Forschung sind die elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften und die Defektstruktur des ZnO in Hinblick auf neuartige UV-Lichtemitter, die transparente Elektronik, die Spin-elektronik und die Nanotechnologie international von besonderem Interesse [1-7].

M. Lorenz  
mlorenz@physik.  
uni-leipzig.de

H. Hochmuth  
D. Spemann  
H. von Wenckstern  
H. Schmidt  
M. Grundmann  
Universität Leipzig

*Tabelle 1  
Übersicht über in  
Leipzig untersuchten  
Dotierelemente in  
ZnO-Dünnschichten auf  
Saphir, geordnet nach  
aufsteigender Ord-  
nungszahl. Die Trans-  
ferfaktoren des Dotier-  
elementübertrages  
vom ZnO:X-Target in  
den PLD-Film stam-  
men aus RBS/PIXE-  
Analysen. Es wurden  
pro Dotierelement  
mindestens 5 Filme  
mit teilweise unter-  
schiedlichen PLD-  
Wachstumsparametern  
berücksichtigt [5].  
Die Abweichungen  
vom Faktor 1 gehen  
auf unterschiedliche  
thermische und chemi-  
sche Eigenschaften der  
beteiligten Spezies im  
Laserplasma und auf  
dem geheizten Sub-  
strat (400-700 °C)  
zurück.*

Dotierelement für ZnO	Ziel der Dotierung	PLD-Übertrag der Zusammensetzung
Li	p-Leitung	1.37 ± 0.72
N	p-Leitung	nicht bestimmt
Mg	E <sub>g</sub> -Erhöhung	1.86 ± 0.49
Al	n-Leitung	1.56 ± 0.44
P	p-Leitung	0.50 ± 0.01
Ti	Ferromagnetismus	1.15 ± 0.43
Mn	Ferromagnetismus	1.03 ± 0.28
Fe	Ferromagnetismus	1.47 ± 0.16
Co	Ferromagnetismus	1.23 ± 0.09
Ni	Ferromagnetismus	0.15 ± 0.02
Cu	Ferromagnetismus	0.74 ± 0.25
Ga	n-Leitung	1.54 ± 1.04
Cd	E <sub>g</sub> -Verringerung	0.09 ± 0.12
Sb	p-Leitung	1.71 ± 0.32

*Abb. 1* zeigt das PLD-Labor der Arbeitsgruppe, neben der gezeigten UHV-Abscheidekammer sind noch 4 weitere PLD-Kammern mit dem Ziel von p-leitenden, ferromagnetischen und Cd-legierten ZnO-Dünnschichten sowie von ZnO-Nano-Heterostrukturen in Betrieb. Nennenswerte aktuelle ZnO-Forschungsergebnisse aus Leipzig sind:

- Abstimmbarkeit der Energiebandlücke durch Legierung mit MgO und CdO [2]
- Undotierte und dotierte PLD-ZnO-Dünnschichten mit Ladungsträgerkonzentrationen von ca. 10<sup>12</sup> bis über 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> bei 300 K, siehe auch *Abb. 2*



Abbildung 1  
 PLD-UHV-Kammer mit  
 in-situ spektroskopischem  
 Ellipsometer  
 (vorn) und Excimer-  
 laser (hinten) im PLD-  
 Labor der Abteilung  
 Halbleiterphysik in der  
 Universität Leipzig  
 (Foto M. Lorenz)

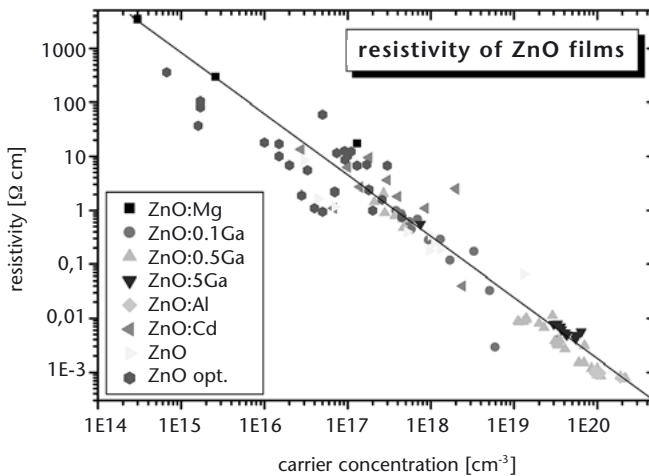
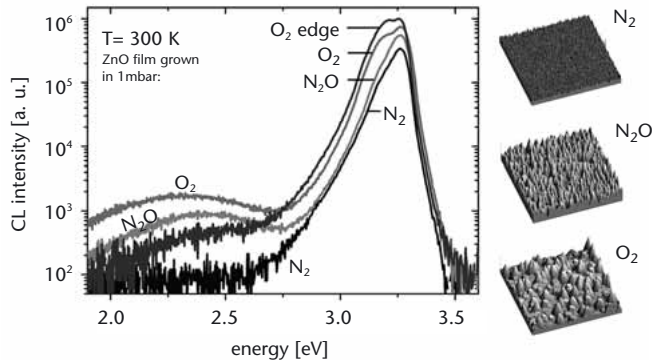


Abbildung 2  
 Spezifischer Wider-  
 stand und Ladungs-  
 trägerkonzentration  
 bei Raumtemper-  
 atur (300 K) von undotier-  
 ten und dotierten PLD-  
 ZnO-Dünnschichten auf  
 Saphir

Abbildung 3

Kathodolumineszenzspektren von ZnO-Dünnschichten (300 K), gezüchtet bei 1 mbar  $O_2$ ,  $N_2O$ , oder  $N_2$ , zusammen mit AFM-Oberflächenscans ( $10 \times 10 \mu m^2$ ). Die mittleren AFM-Rauigkeiten  $R_a$  betragen für  $O_2$  125 nm, für  $N_2O$  66 nm und für  $N_2$  10 nm.



- undotierte ZnO-Filme mit hoher Elektronenbeweglichkeit bis  $155 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [3]
- PLD-Züchtung und optische Charakterisierung des vollständigen Mischbereiches ZnO-MgO, das elektronische Bandgap variiert von 3.3 eV (ZnO) bis ca. 8 eV (MgO).
- Bragg-Spiegel aus Mehrschichten MgO-ZnO und YSZ-MgO mit spektral selektiver Reflektivität von 98 % bei 3.2 eV
- Reduzierung von Interdiffusionseffekten von ZnO auf  $Al_2O_3$  durch MgO-Diffusionsbarriere-Schichten, dadurch wurden Ladungsträgerkonzentrationen kleiner  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  in ZnO erreicht.
- Reproduzierbare Schottkykontakte auf ZnO-Einkristallen und ZnO-Dünnschichten für MSM-Photodetektoren und Untersuchungen von Defektniveaus im ZnO [4]

- ZnO-Filme bis 2-Zoll-Durchmesser mit besonders hoher Lumineszenzausbeute bei 300 K (*Abb. 3*) für Anwendungen in Szintillationsdetektoren in Zusammenarbeit mit der Firma El-Mul Technologies Ltd., Israel, siehe *Abb. 3* und [6]
- Erste ferromagnetische ZnO:Mn-Filme für die Spinelektronik [7]

## Danksagung

Die Arbeiten werden vom BMBF in der Nachwuchsgruppe „Spinelektronik“ (FKZ 03N8708) und im DFG Schwerpunktprogramm 1136 „Substitutionseffekte in ionischen Festkörpern“ gefördert.

## Literatur

Siehe auch [www.uni-leipzig.de/~hlp/](http://www.uni-leipzig.de/~hlp/):

- [1] A. Ohtomo, A. Tsukazaki, *Semicond. Sci. Technol.* 20, S1-S12 (2005).
- [2] M. Lorenz, E. M. Kaidashev, H. von Wenckstern, V. Riede, C. Bundesmann, D. Spemann, G. Benndorf, H. Hochmuth, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, *M. Grundmann Solid State Electronics* 47, 2205 (2003).
- [3] E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, K.-H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, *M. Grundmann Appl. Phys. Lett.* 82, 3901 (2003).

- [4] H. von Wenckstern, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. Hochmuth, G. Biehne, J. Lenzner, V. Gottschalch, R. Pickenhain, M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. 84, 79 (2004).
  
- [5] D. Spemann, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, J. Vogt, T. Butz, Nucl. Instr. Meth. B 219-220, 891-896 (2004); und Dissertation D. Spemann, Leipzig, (2005).
  
- [6] M. Lorenz, H. Hochmuth, J. Lenzner, T. Nobis, G. Zimmermann, M. Diaconu, H. Schmidt, H. von Wenckstern, M. Grundmann, Thin Solid Films (2005) in press.
  
- [7] M. Diaconu, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, G. Benndorf, J. Lenzner, D. Spemann, A. Setzer, K.-W. Nielsen, P. Esquinazi, M. Grundmann, Thin Solid Films (2005) in press.

# Epitaxial Deposition of ZnO

## Abstract

Thin films of ZnO were deposited by MOMBE on r-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and homoepitaxially on ZnO (0001) single crystal surfaces. On Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the glideplane symmetry is transferred to the film and for homoepitaxial films a stepped 0001 surface is observed by LEED.

A. Andres  
C. Pettenkofer  
pettenkofer@hmi.de  
HMI

## Introduction

Deposition of ZnO films of high crystalline quality has gained interest due to the possible applications in the field of laserdiodes, displays and solar cells. The understanding of the surface and interface properties of ZnO is still poor as far as the electronic structure is concerned. The bulk electronic structure was investigated in the past but discrepancies to theoretical calculations still exists. Here we report on the preparation and characterisation of thin ZnO films under controlled UHV conditions.

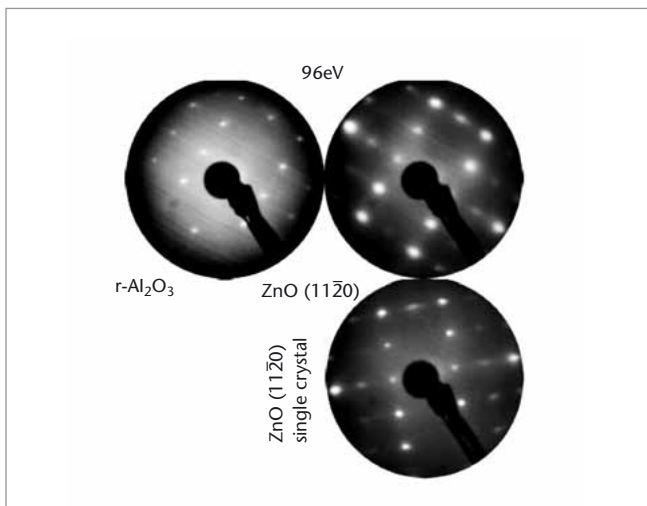
## Experimental

ZnO films were deposited in an UHV-MOMBE system from the precursors diethylzinc and water at growth pressures in the 10<sup>-5</sup> mbar range. Deposition temperature was 450 °C. Annealed r-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals and a (0001) surface of a ZnO single crystal were used as substrates. The single crystal was prepared by sequential Ar<sup>+</sup> sputter anneal cycles. Samples were characterised in situ by photo electron spectroscopy (UPS, XPS) and electron diffraction (LEED) without breaking UHV conditions.

## Results

On the r-plane of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ZnO grows epitaxially with the (11-20) plane in registry with the substrate. The XPS data show clean ZnO with no residuals of carbon proving a clean reaction at the interface. In the O1s spectra an admixture of about 5-10 % hydroxide is found which can be removed by annealing to 600 °C. UPS data show no differences between a (11-20) single crystal and the film grown on sapphire. As the differences are only obvious for the as deposited film in the Hell spectra with the inherent increased surface sensitivity, we conclude that we observe the signature of a surface terminated with hydroxide.

*Figure 1*  
LEED pattern of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate, epitaxial film and the corresponding single crystal surface at 96eV electron energy. The epitaxial relation is for the film and the substrate nicely demonstrated.

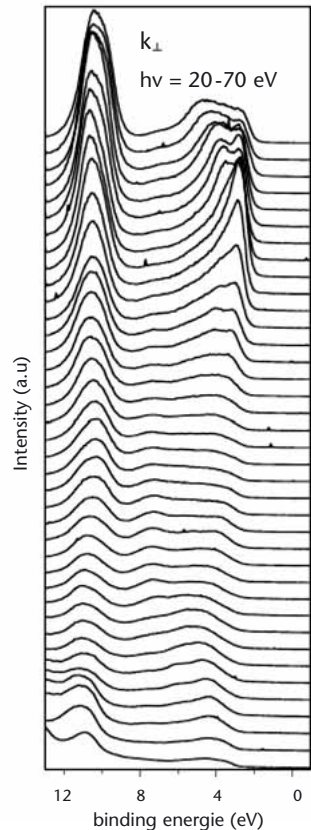


The LEED (*Fig. 1*) analysis shows that the glide plane symmetry of the substrate is transferred to the growing film, preventing a growth in different domains. Slightly broader spots in comparison to a single crystal surface are due to

the lattice mismatch between substrate and film. AFM data obtained *ex situ* show a film surface roughness of 2 nm which reduces to 1.5 nm after annealing the sample. Carrier concentration is found to be below  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  with mobilities above  $13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . The quality of the films was sufficient to obtain angular resolved photoemission data (ARUPS) from the surfaces (Fig. 2).

Admixture of thermally excited hydrogen during growth revealed in the O1s Photoemission spectra the well known hydroxide signature which is removed by annealing the sample. The electrical behaviour of the hydrogen exposed film is somewhat confusing. As for H incorporation in ZnO n-type doping is expected, the films revealed a very low conductivity showing up as a photocurrent induced rigid shift of the spectra. SEM shows an increase of roughness for H-assisted growth, which is reduced after annealing the samples.

Homoepitaxial films were deposited on ZnO (0001) single crystal surfaces. Again LEED pattern of high quality are observed. As the surface of the substrate was rather rough Step formation is observed in the LEED data. XPS and UPS data show no contamination from residual hydrocarbons. As the quality of the supplied crystals is restricted by the hydrothermal growth method (Li, Na, K, Ca contaminations) we try to grow homoepitaxial overlayers for a more detailed study of the surface properties of ZnO.



*Figure 2*  
ARUPS data for a ZnO (11-20) film deposited on sapphire recorded in normal emission showing clearly the dispersion of the valence bands.

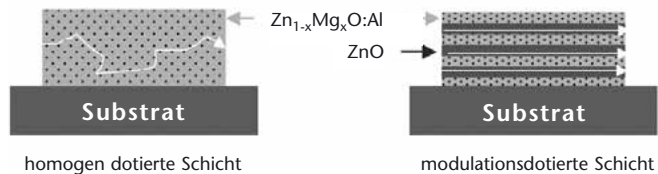
# Strukturelle und elektrische Untersuchungen von modulationsdotierten ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O:Al-Schichten

G. Vollweiler  
T. Glatzel  
K. Ellmer

HMI  
vollweiler@hmi.de

Die Leitfähigkeit von hochdotiertem ZnO wird durch die Streuung der Ladungsträger an ionisierten Störstellen und die damit verbundene geringe Beweglichkeit begrenzt. Ursache ist die homogene Verteilung der Dotandenatome im Halbleiter, die gleichzeitig ionische Störstellen bilden [1]. Das Konzept der Modulationsdotierung basiert auf der Idee, ein System herzustellen, das sich aus kleinen, benachbarten Domänen von dotiertem und undotiertem ZnO zusammensetzt, eine sogenannte modulationsdotierte Struktur. Ladungsträger aus den dotierten Bereichen würden in solch einer Struktur in die benachbarten undotierten Bereiche diffundieren, in denen aufgrund der geringeren Störstellenkonzentration eine größere Beweglichkeit zu erwarten ist [2]. Für ZnO könnte auf diese Weise größenordnungsmäßig eine Verbesserung der spezifischen Leitfähigkeit um den Faktor 2 bis 5 erwartet werden.

*Abbildung 1*  
*Prinzip der Modulationsdotierung: Trennung von Dotierungs- und Transportfunktion. Die weißen Pfade stellen schematisch den Weg der Elektronen mit (links) und ohne (rechts) Streuung dar.*



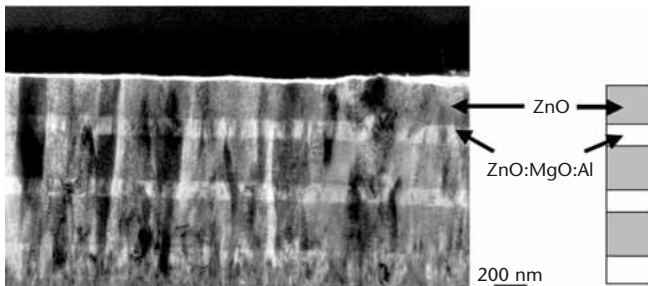


Abbildung 2

TEM-Querschnittsaufnahme einer modulationsdotierten ZnO-Schicht auf Glas: Es sind keine auf die Modulation zurückzuführenden mikrostrukturellen Unregelmäßigkeiten erkennbar.

Simulationsrechnungen [3] des Bandverlaufs und der Ladungsträgerverteilung in einer modulationsdotierten Schicht ergaben, dass für einen merklichen Effekt folgende Voraussetzungen erfüllt sein müssen:

- Die Elektronenaffinität der undotierten Teilschichten sollte etwa 100 meV höher sein, als die der dotierten Teilschichten.
- Die Dicke der Teilschichten sollte im Bereich weniger Nanometer liegen, da nur in den grenznahen Bereichen ein Ladungstransfer zu erwarten ist.

ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O:Al-Multi-Schichtsysteme wurden durch Magnetron-Sputtern von keramischen Targets auf unterschiedlich orientiertem einkristallinem Saphir und auf Glas hergestellt. Die Dicke der Teilschichten wurde von 3 bis 200 nm variiert. Mittels Röntgenstrukturanalyse wurde nachgewiesen, dass die Schichten in Abhängigkeit vom Substrat epitaktisch (je nach Saphir-Substratorientierung mit unterschiedlicher Orientierung) oder polykristallin (auf Glas) aufwuchsen. TEM-Aufnahmen zeigten an den Teilschichtübergängen keine strukturellen Störungen, die auf die Modulation zurückzuführen wären.

Die chemische Modulation wurde durch SIMS-Tiefenprofile nachgewiesen. Eine Korrelation zwischen chemischer Modulation und Austrittsarbeit wurde durch Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)-Messungen belegt. Abhängig von der Dicke der Teilschichten wurden spezifische Widerstände von bis zu  $2.2 \cdot 10^{-3}$  cm und Beweglichkeiten bis zu  $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen. Diese Werte stellen noch keine Verbesserung gegenüber ZnO:Al-Einzelschichten dar und damit auch noch keinen Hinweis auf den angestrebten Modulationseffekt. Auffällig ist, dass insbesondere bei kleinen Teilschichtdicken ( $< 20 \text{ nm}$ ) eine sehr starke Streuung der spezifischen Widerstände bis hinauf zu  $5 \text{ Ocm}$  auftritt. Bei reduziertem  $\text{O}_2$ -Gehalt in der Sputteratmosphäre lassen sich die niedrigsten Widerstände (ca.  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ocm}$ ) einstellen. Das weist auf die starke Beeinflussung der dünnen Einzelschichten durch Oxidation hin. Hier setzen die zukünftigen Arbeiten an, um die Beweglichkeit weiter zu erhöhen und den Modulationseffekt nachzuweisen.

## Literatur

- [1] K. Ellmer, J. Phys.D: Appl. Phys. 34 (2001) 3097.
- [2] R. Dingle, H.-L. Störmer, A.C. Gossard und W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 665.
- [3] M. Burgelman, Thin Solid Films 361 (2000) 527.