

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 (N₂O) als Sauerstofflieferant. Ein Temperschritt 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 NH₃, UDMHy und NO stellte sich unsymmetrisches Dimethylhydrazin (UDMHy) als am ehesten geeignet heraus [7]. Die Röntgenhalbwertsbreite des (0002)-Reflexes im ω -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.

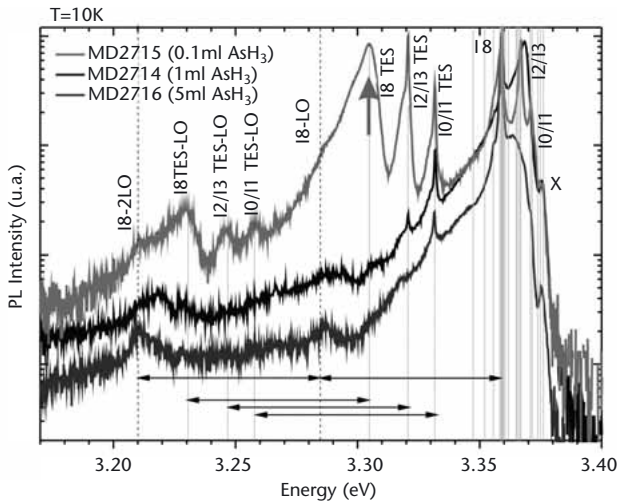


Abbildung 1

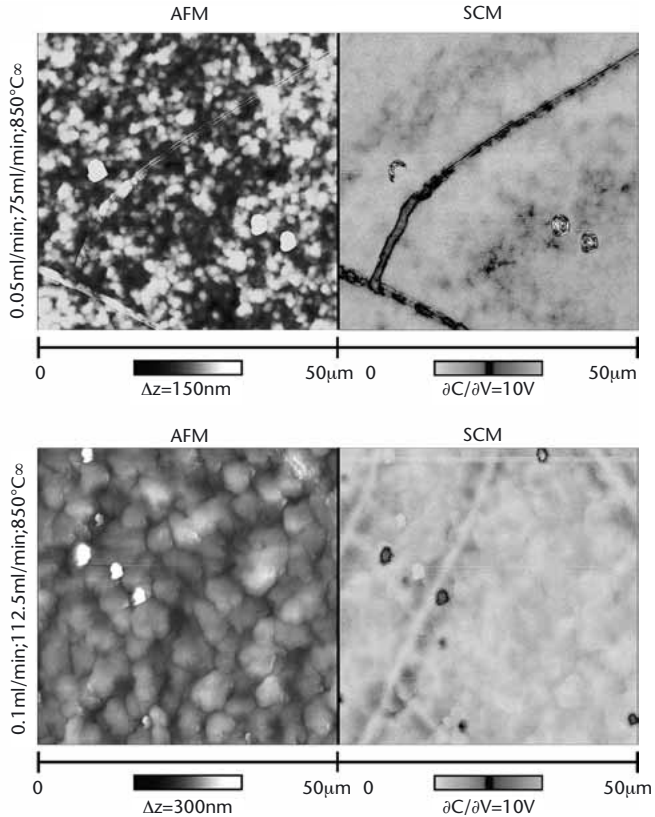
Tiefemperatur-PL-Spektren von Arsen (oben) und Arsen-Stickstoff kodotierten Proben. Bei schwach arsendotierten Proben sind im Energiebereich von 3.28-3.34 eV mehrere Lumineszenzlinien zu erkennen, welche sich auf Two-Elektron-Satelliten bekannter Linien (I 2/3, I 8) zurückführen lassen. Die Lumineszenz (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 <math><1\text{ ml/min}</math> als notwendig für eine gute Schichtqualität herausgestellt. Die Proben zeigen bei niedrigem Arsinfluss in Lumineszenzuntersuchungen (Abb. 1) eine als Akzeptorlumineszenz identifizierte Linie bei $\sim 3.305\text{ eV}$. 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 (UDMH_y , NH_3) oder eine Graufärbung (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).