

Herstellung und Charakterisierung von ZnO_{1-x}S_x-Dünnschichten

**Dotierung mit Wasserstoff und Einsatz in
ZnO_{1-x}S_x/GaN-Heterostruktur-Leuchtdioden**

**Inauguraldissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

von

Achim Kronenberger
geb. 01.02.1982 in Bad Soden

November 2013

Betreut durch Prof. Dr. Bruno K. Meyer

I. Physikalisches Institut
Justus-Liebig-Universität Gießen

1. Gutachter: Prof. Dr. Bruno K. Meyer
2. Gutachter: Prof. Dr. Peter J. Klar

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2013

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Materialsysteme	5
2.1. Zinkoxid - (ZnO)	5
2.2. Zinksulfid - (ZnS)	7
2.3. $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$	10
3. Schichtherstellung	15
3.1. Physikalische Gasphasenabscheidung - PVD	15
3.2. Dünnschichtabscheidung mittels Kathodenzerstäubung	15
3.3. Verwendete Beschichtungsanlagen, Targets und Gase	18
3.4. Substrate, Vorbehandlung und Abscheidungsprozess	22
4. Ergebnisse und Diskussion	27
4.1. Undotiertes $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$	27
4.1.1. Abscheidung von Zinksulfid und Zinkoxid	27
4.1.2. Abscheidung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$	40
4.1.3. Schichtdickenbestimmung und Dispersion des Brechungsindexes	54
4.1.4. Thermische Stabilität des Materialsystems	58
4.1.5. Einfluss der Substrattemperatur	62
4.2. Dotierung mit Wasserstoff	70
4.2.1. Die Rolle von Wasserstoff in Zinkoxid	70
4.2.2. Streuung an Korngrenzen in polykristallinen Materialien	71
4.2.3. Wasserstoffdotierung von Zinkoxid	73
4.2.4. Wasserstoffdotierung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$	84
4.3. $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Heterostruktur-Leuchtdioden	102
4.3.1. Galliumnitrid-Templat und Strukturierung der Dioden	103
4.3.2. ZnO/GaN-Leuchtdioden	106
4.3.3. $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Leuchtdioden	118
5. Zusammenfassung	127
A. Anhang	131
A.1. Analyseverfahren	131
A.1.1. Optische Spektroskopie - Transmission und Reflexion	131
A.1.2. Röntgenbeugung - XRD	132
A.1.3. Röntgenreflektometrie - XRR	138
A.1.4. Elektrische Charakterisierung	139
A.1.5. Rasterelektronenmikroskopie - REM	144
A.1.6. Rasterkraftmikroskopie - AFM	146

Inhaltsverzeichnis

A.1.7. Photo- und Elektrolumineszenzspektroskopie - PL, EL	147
A.1.8. Sekundärionen-Massenspektrometrie - SIMS	149
A.1.9. Röntgenphotoelektronenspektroskopie - XPS	150
A.2. Strukturfaktoren für Röntgenbeugung	154
A.2.1. Zinkoxid - (ZnO)	154
A.2.2. Zinksulfid - (ZnS)	155
Literaturverzeichnis	157
Publikationsliste	171
Danksagung	173
Erklärung	177

1. Einleitung

Transparente, leitfähige Materialien (TCMs, engl. transparent conductive materials, früher typischerweise als TCOs bezeichnet, engl. transparent conductive oxides) sind fundamentale Bestandteile vieler technologischer Anwendungen und im Zeitalter von Smartphones und Tablet-Computern nicht mehr wegzudenken. Neben den flachen Displays und Touchscreens werden sie vor allem als Frontkontakt in Solarzellen und in unzähligen weiteren Bereichen als Dünnschicht eingesetzt, wenn die Kombination eines möglichst niedrigen elektrischen Materialwiderstands mit einer optischen Transparenz für das sichtbare elektromagnetische Spektrum erforderlich ist. In den letzten Jahren ist jedoch nicht nur der Bedarf an hoch leitfähigen Beschichtungen mit freien Ladungsträgerdichten im 10^{20} bis 10^{21} cm^{-3} -Bereich gestiegen, sondern TCMs bilden mittlerweile ebenfalls die Grundlage für transparente Elektronik wie Dioden, Dünnschicht-Transistoren und integrierte Schaltungen [1]. Die Möglichkeit die Materialeigenschaften gezielt zu beeinflussen und eine kontrollierte Synthese zu gewährleisten, ist daher eine fundamentale Voraussetzung für den industriellen Einsatz.

Obwohl mit Indiumzinnoxid (ITO) aktuell die niedrigsten spezifischen Materialwiderstände erreicht werden können, hat sich ein großes Forschungsinteresse an der Suche nach alternativen Materialien entwickelt, da Indium als eines der kritischen Elemente identifiziert wurde, deren Ressourcen aufgrund des begrenzten Vorkommens in der Erdkruste verbunden mit einer hohen Nachfrage in naher Zukunft erschöpft sein könnten, was sich bereits akut im stetig steigenden Rohstoffpreis niederschlägt [2–5]. Vor allem die Abscheidung von Aluminium-dotiertem Zinkoxid (AZO) wird daher intensiv untersucht und optimiert, so dass die erreichbaren spezifischen Schichtwiderstände denen von Indiumzinnoxid, bei annähernd gleichen optischen Eigenschaften, mittlerweile recht nahekommen.

Neben den klassischerweise verwendeten Elementen der dritten Hauptgruppe wie Aluminium, Gallium und Indium, die für die Abscheidung mittels Kathodenzerstäubung dem Target als Feststoff beigemischt werden müssen, ist für Zinkoxid allerdings ebenfalls die *n*-Typ-Dotierung mit Wasserstoff möglich. Diese bietet den großen Vorteil, dass sich Wasserstoff dem Prozess über die Gasphase zuführen lässt, so dass der Grad der Dotierung variabel eingestellt werden kann und nicht fest durch das Target vorgegeben wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Wasserstoff-dotierte Zinkoxidschichten mittels Kathodenzerstäubung abgeschieden und analysiert wie sich das Zusammenspiel der Gasflüsse von Wasserstoff und Sauerstoff während der Abscheidung auf die Materialeigenschaften auswirkt. Weiterhin wurden der Einfluss der Substrattemperatur sowie die thermischen Stabilität und die Langzeitstabilität bei Lagerung an Luft untersucht. Die Beschichtung mittels Kathodenzerstäubung wurde gewählt, da sie eines der im industriellen Bereich weit verbreiteten Verfahren ist und den Vorteil besitzt, dass die auf kleinen Laboranlagen entwickelten Prozesse sich in der Regel leicht aufskaliern lassen.

1. Einleitung

Durch den Übergang zu ternären Mischsystemen lassen sich die Eigenschaften binärer Ausgangsmaterialien verändern. Einer der interessantesten Parameter ist dabei die Bandlückenenergie und die damit verbundene energetische Lage von Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum, die einen entscheidenden Einfluss auf den Transport der Ladungsträger in Mehrschichtsystemen haben. Die an Heteroübergängen entstehenden Diskontinuitäten der Energiebänder kann, wie z.B. in Quantentopf-Strukturen oder für Elektronen-Blocker-Schichten, dienlich sein und z. B. den Wirkungsgrad von Leucht- und Laserdioden erhöhen, allerdings ebenfalls negative Auswirkungen haben, wie z. B. auf den Ladungsträgertransport in Heterostruktur-Solarzellen.

Für Zinkoxid wurde in der Vergangenheit primär die kationische Substitution untersucht, wobei durch den Einbau von Magnesium die Energie der Bandlücke vergrößert und durch Zugabe von Cadmium verringert werden kann. Die anionische Substitution rückt jedoch allmählich, vor allem für den Einsatz als Cadmium-freie Pufferschicht in Dünnschicht-Solarzellen, verstärkt ins Forschungsinteresse [6]. Bis dato wurde die Substitution von Sauerstoff in Zinkoxid durch Tellur, Selen und Schwefel untersucht, wobei nur $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ über Dünnschichtverfahren im kompletten Kompositionsbereich synthetisiert werden konnte [7–10]. Dotierexperimente wurde bisher jedoch nur bedingt durchgeführt und eine systematische Analyse des Ladungsträgertransports im Mischbereich steht noch aus [9, 11].

$\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ist nicht nur wegen der fehlenden Mischungslücke als Halbleitermaterial interessant, sondern ebenfalls, weil die Elemente Zink, Sauerstoff und Schwefel nicht zu den als kritisch eingestuften Elementen gehören, deren Einsatz im Zuge des wachsenden Rohstoffverbrauchs und des limitierten Vorkommens in der zukunftsorientierten Forschung vermieden werden sollte [3]. Sauerstoff und Schwefel sowie der Dotierstoff Wasserstoff werden sogar den „*Elements of Hope*“, zu deutsch „*Elemente der Hoffnung*“, zugeordnet, deren Verfügbarkeit über Jahrzehnte hinweg gesichert ist [4].

$\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl unter Verwendung eines Zinkoxid- als auch eines Zinksulfidtargets mittels Kathodenzerstäubung abgeschieden und charakterisiert. Dabei wurden zunächst die strukturellen, morphologischen, optischen und elektrischen Eigenschaften des undotierten Materials und die Abhängigkeit der Zusammensetzung von den zur Abscheidung verwendeten Parametern untersucht, die als Grundlage für nachfolgende Dotierexperimente dienen. Die Dotierung mit Wasserstoff wurde für den gesamten Kompositionsbereich durchgeführt. Da Zinkoxid relativ leicht n -leitend synthetisiert werden kann, Zinksulfid jedoch in der Regel einen sehr hohen spezifischen Widerstand besitzt, eröffnete sich somit die Möglichkeit, die Änderungen der elektrischen Eigenschaften beim Übergang zwischen den beiden binären Materialien zu untersuchen und Einblicke in den Transportmechanismus der freien Ladungsträger zu gewinnen.

Neben der Nutzung von Sonnen- und Windenergie wird im Zuge der angestrebten Energiewende ebenfalls intensiv an thermoelektrischen Materialien geforscht, in denen ein thermischer Gradient in eine elektrische Spannung übertragen werden kann. Auf diesem Weg kann die z. B. in Verbrennungsmotoren entstehende Prozessabwärme genutzt und dadurch die verlorengelassene Energie reduziert werden. Um einen hohen Wirkungsgrad für ein thermoelektrisches Bauelement zu erzielen, ist es generell günstig, Materialien zu verwenden, die eine gute elektrische mit einer geringen thermischen Leitfähigkeit verbinden. Daher werden Ansätze verfolgt, den phononischen Anteil der Wärmeleitung zu

minimieren, indem der Transport der Phononen z. B. in Mehrschichtsysteme über die vorhandenen Grenzflächen oder in Mischsystemen mit Kompositionen nahe der Ausgangsmaterialien aufgrund der lokalen Störung durch die Fremdatome behindert wird. Theoretische Rechnungen zeigen, dass Zinkoxid, Zinksulfid und deren ternäres Mischsystem für diese Zwecke gute Voraussetzungen besitzen [12–14].

Aus diesem Grund wurden die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten ebenfalls von der Arbeitsgruppe Klar des I. Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Universität auf die Verwendbarkeit in thermoelektrischen Bauelementen hin analysiert, wobei die erzielten Ergebnisse nicht innerhalb dieser Arbeit aufgeführt sind.

Zinkoxid wird neben der Eignung als TCM ebenfalls großes Potential für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen zugesprochen, die aufgrund der großen Bandlückenenergie von ca. 3.3 eV Licht im ultravioletten Spektralbereich emittieren sollten [8, 15]. Die Möglichkeit, Zinkoxid nasschemisch ätzen zu können, erleichtert dabei die notwendigen Strukturierungsschritte im Vergleich zu Galliumnitrid erheblich.

Im Rahmen des FP7 EU-Projekts *Orama*, das sich mit der Erforschung oxidischer Materialien für transparente Elektronik befasst, wurden ZnO/GaN - und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Heterostruktur-Leuchtdioden hergestellt, um die Eignung der oxidischen Zinkverbindungen für Licht-emittierende Bauteile zu untersuchen. Dabei wurde betrachtet, ob durch die Verwendung des ternären Mischsystems $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ und die damit verbundene Beeinflussung der Banddiskontinuitäten am Heteroübergang die Emissionseigenschaften verbessert werden können.

1. *Einleitung*

2. Grundlagen der Materialsysteme

2.1. Zinkoxid - (ZnO)

Zinkoxid (ZnO) gehört zur Gruppe der II-VI-Verbindungshalbleiter und kristallisiert in der hexagonalen Wurtzitstruktur, die der Raumgruppe $P6_3mc$ zugeordnet ist (Raumgruppennummer: 186). Für die beiden Gitterparameter a und c lassen sich in der ICDD-Datenbank (International Centre for Diffraction Data) Werte im Bereich von 3.2475 bis 3.250 Å bzw. 5.2042 bis 5.2075 Å finden, wobei die als am zuverlässigsten gekennzeichneten bei $a = 3.2498$ Å und $c = 5.2066$ Å liegen (PDF-Nr. 00-0036-1451) [16]. In der Wurtzitstruktur ist, wie in Abbildung 2.1 zu sehen, jedes Zn^{2+} -Kation tetraedrisch von vier O^{2-} -Anionen umgeben und umgekehrt, was typisch für sp^3 -kovalent gebundene Materialien ist. Aufgrund des hohen Unterschieds der Elektronegativität von Zink und Sauerstoff (Zn: 1.65, O: 3.44 [7, 17], Pauling-Skala) besitzt die Bindung allerdings ebenfalls einen ausgeprägten ionischen Charakter. Zinkoxid liegt daher im Grenzbereich zwischen den kovalenten und ionischen Halbleitern. Die guten piezoelektrischen Eigenschaften von Zinkoxid, die aufgrund des fehlenden Inversionszentrums der Wurtzitstruktur auftreten, ermöglichen den ersten Einsatz des Materials in Bauelementen, die auf dem Prinzip der akustischen Oberflächenwellen basieren [18].

In der Regel ist für die II-VI-Verbindungshalbleiter die kubische Zinkblendestruktur die thermodynamisch stabilste Phase. Die II-O-Halbleiter bilden hierbei eine Ausnahme, da sie entweder wie Zinkoxid und Berylliumoxid (BeO) in der Wurtzitstruktur oder wie Cadmiumoxid (CdO) und Magnesiumoxid (MgO) in der Kochsalzstruktur kristallisieren. Dennoch ist die Zinkblendestruktur für Zinkoxid eine metastabile Phase, deren Energiedifferenz zur Wurtzitstruktur nach theoretischen Berechnungen etwa 50 bis 150 meV/Atom beträgt [19]. Es existieren jedoch nur wenige Veröffentlichungen, die eine erfolgreiche Herstellung von Zinkblende-Zinkoxid beschreiben. Als zuverlässigste Quellen sind hier die Veröffentlichungen von Ashrafi et al. zu nennen, denen die Abscheidung von Zinkblende-Zinkoxid auf Galliumarsenid-(001)-Substraten (GaAs) unter Verwendung einer Zinksulfid-Pufferschicht (ZnS) gelungen ist [20, 21]. Für die Gitterkonstante a der Zinkblendestruktur sind in der ICDD-Datenbank Werte aus experimentellen und theoretischen Arbeiten zu finden, die im Bereich von 4.370 bis 4.619 Å liegen [16]. Unter hydrostatischem Druck geht Zinkoxid oberhalb von 9.8 GPa (bei 300 K) in die kubische Kochsalzstruktur über, wodurch das Kristallvolumen um ca. 17% verringert wird. Allerdings wechselt das Material bei einer Reduzierung des Drucks zurück in die Wurtzitstruktur, so dass die Kochsalzstruktur nicht bei Normaldruck stabilisiert werden kann [22].

Der optische Eindruck von Zinkoxidkristallen wird durch die große direkte Bandlücke von ca. 3.3 eV (bei 300 K, 3.44 eV bei 4 K) bestimmt, so dass diese eine farblose Transparenz aufweisen [8, 15]. Kombiniert mit der hohen Exzitonenbindungsenergie von ca. 60 meV (Vergleich: $k_B T \approx 26$ meV bei 300 K) besitzt das Material vielversprechende Voraussetzungen für einen Einsatz in optoelektronischen Bauelementen, die im UV-

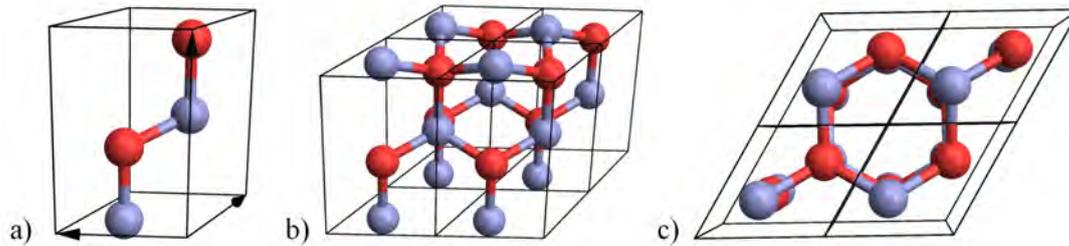


Abbildung 2.1.: Darstellung der Wurtzitstruktur von Zinkoxid. Die Zinkatome sind blau und die Sauerstoffatome rot dargestellt.

a) Aufbau der strukturellen Einheitszelle mit 2 Zink- und 2 Sauerstoffatomen.

b) $2 \times 2 \times 1$ -Einheitszellen zur Veranschaulichung der tetragonalen Bindungsanordnung.

c) Sicht in $[0\ 0\ 0\ 1]$ -Richtung zur Verdeutlichung des hexagonalen Charakters.

Bereich arbeiten und bei Raumtemperatur betrieben werden könnten. Um diese auf reiner Zinkoxid-Basis zu realisieren, ist es jedoch erforderlich das Material sowohl n - als auch p -leitend abscheiden zu können. Eine zuverlässige, langzeitstabile p -Typ-Dotierung konnte bisher allerdings nicht erreicht werden, obwohl sich in den letzten Jahrzehnten viele Arbeitsgruppen intensiv mit der Thematik befasst haben. Vor allem die Dotierung mit Arsen (As), Phosphor (P) und Stickstoff (N) wurde ausgiebig untersucht [18].

Im Gegensatz zur ungelösten Problematik der p -Typ-Dotierung, ist eine n -Typ-Dotierung bis zu freien Ladungsträgerdichten im niedrigen 10^{21} cm^{-3} -Bereich gut realisierbar. Üblicherweise werden zu diesem Zweck Atome aus der Hauptgruppe III wie Bor (B), Aluminium (Al), Gallium (Ga) oder Indium (In) eingebracht, die auf Zinkgitterplätzen als flache Donatoren mit Aktivierungsenergien um die 50 bis 65 meV wirken. Ferner zeigte sich auch der Einbau der Gruppe-IV-Elemente Fluor (F) und Chlor (Cl) auf Sauerstoffgitterplätzen als geeignet, wobei die maximal erreichbare freie Ladungsträgerdichte etwas niedriger ausfällt [23]. Eine besondere Rolle im Zusammenhang mit Zinkoxid stellt die Möglichkeit der n -Typ-Dotierung durch Wasserstoff (H) dar, die in Abschnitt 4.2.1 (ab Seite 70) ausführlich beschrieben wird.

Auch nominell undotiertes Zinkoxid weist in der Regel eine n -Typ-Leitfähigkeit auf, die lange Zeit auf eine zinkreiche Stöchiometrie und die damit verbundene Ausbildung intrinsischer Defekte wie Sauerstoffleerstellen (V_O) und Zinkatome auf Zwischengitterplätzen (Zn_i) zurückgeführt wurde, die als Donatoren wirken. Aktuelle Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Sauerstoffleerstelle ein ca. 1 eV tiefer Defekt ist und nicht zu einer messbaren Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beitragen kann [23, 24]. Die Wirkung des Zn_i -Defekts wurde mit einer Aktivierungsenergie von ca. 30 meV zwar als flacher Donator identifiziert, allerdings zeigten theoretische Berechnungen, dass aufgrund der hohen Formationsenergie und einer geringen thermischen Stabilität der Defekt nur sehr limitiert zur intrinsischen n -Typ-Leitfähigkeit beitragen sollte [23, 25]. In vielen Fällen scheinen bei der Herstellung eingebaute, extrinsische Verunreinigungen, vor allem Gruppe-III-Elemente und Wasserstoff, die Quelle der unbeabsichtigten n -Typ-Dotierung zu sein.

2.2. Zinksulfid - (ZnS)

Für Zinksulfid (ZnS), das ebenfalls zur Gruppe der II-VI-Verbindungshalbleiter gehört, ist unter Normalbedingungen die nach ihm benannte Zinkblendestruktur die thermodynamisch stabilste Phase. Diese ist der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ zugeordnet (Raumgruppennummer: 216) und besitzt wie die Wurtzitstruktur kein Inversionszentrum, wodurch piezoelektrischen Eigenschaften entstehen. Auch in der Zinkblendestruktur sind die Kationen (Zn^{2+}) und Anionen (S^{2-}) jeweils tetraedrisch von 4 Atomen der anderen Sorte umgeben. Der Unterschied der Elektronegativitäten fällt etwas geringer als bei Zinkoxid aus (Zn: 1.65, S: 2.58 [7, 17], Pauling-Skala). In der kubischen Phase lassen sich für den Gitterparameter a Werte im Bereich 5.394 bis 5.4145 Å finden [16]. Abbildung 2.2 zeigt links die strukturelle Einheitszelle der Zinkblendestruktur und rechts den Aufbau von $2 \times 2 \times 1$ -Einheitszellen, wodurch die Anordnung der einzelnen Atomsorten auf kubisch-flächenzentrierten Untergittern verdeutlicht wird.

Die hexagonale Wurtzitstruktur ist bei Zinksulfid der kubischen Zinkblendestruktur gegenüber energetisch nur leicht benachteiligt. Daher sind auch in kubischen Einkristallen oft hexagonale Einschlüsse zu finden, wodurch sogenannte polymorphe Materialien entstehen. Ebenso lassen sich auch primär hexagonale Kristalle in natürlichen Vorkommen finden und als Volumen- oder Dünnschichtmaterial herstellen. Neben der Wurtzitstruktur, die in der Nomenklatur nach Ramsdell mit 2H bezeichnet wird, sind für die hexagonale Phase von Zinksulfid unzählige Polymorphe, wie z. B. 4H, 6H, etc. gefunden worden [26, 27]. Der Unterschied ist dabei in der Periodenlänge entlang der $[0001]$ -Richtung zu finden. Während diese für die Ausgangsform 2H dem einfachen des Gitterparameters c entspricht, ist sie z. B. für die Modifikationen 4H und 6H entsprechend doppelt bzw. dreimal so groß. Der Gitterparameter a und die Winkel zwischen den Basisvektoren bleiben dabei unverändert. Für die Gitterparameter der grundlegenden Wurtzitstruktur können für a Werte im Bereich von 3.800 bis 3.836 Å und für c von 6.256 bis 6.2573 Å gefunden werden. Die zuverlässigsten Angaben liegen hier bei $a = 3.821$ Å und $c = 6.2573$ Å

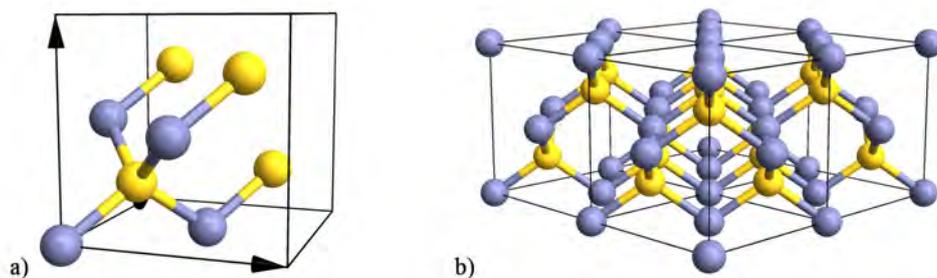


Abbildung 2.2.: Darstellung der Zinkblendestruktur von Zinksulfid. Die Zinkatome sind blau und die Schwefelatome gelb dargestellt.

a) Aufbau der strukturellen Einheitszelle mit 4 Zink- und 4 Schwefelatomen.

b) $2 \times 2 \times 1$ -Einheitszellen zur Veranschaulichung der kubisch-flächenzentrierten Untergitter der einzelnen Atomsorten.

(PDF-Nr. 00-0036-1450) [16].

Zinksulfid besitzt sowohl in der kubischen als auch in der hexagonalen Phase eine direkte Bandlücke. Für die Zinkblendestruktur wird in der Regel ein Wert von ca. 3.66 eV angegeben (bei 300 K, 3.84 eV bei 4 K), während dieser für die Wurtzitstruktur mit ca. 3.77 eV etwas größer ausfällt (bei 300 K, 3.91 eV bei 4 K). In beiden Konfigurationen besitzt das Material daher eine farblose Transparenz. Die Exzitonenbindungsenergie ist mit ca. 40 meV ähnlich hoch, wie die in Zinkoxid [28, 29].

Während Zinkoxid, trotz der großen Bandlückenenergie, relativ leicht elektrisch leitfähig hergestellt werden kann, gestaltet sich dies für Zinksulfid völlig anders. Es existieren nur wenige Veröffentlichungen, die eine erfolgreiche n -Typ-Dotierung, meist durch den Einbau von Aluminium, berichten [30–33]. Die großen Schwierigkeiten, die bei der Dotierung von Zinksulfid auftreten, sind zunächst intuitiv nicht zu verstehen, da die grundlegenden Eigenschaften denen von Zinkoxid recht ähnlich sind. Die Aktivierungsenergie eines Donators kann grob über ein einfaches Modell abgeschätzt werden, bei dem das Dotieratom als wasserstoffähnliches System betrachtet wird. Die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms lässt sich aus der Bindungsenergie des Elektrons im tiefsten Energieniveau berechnen. Über die Beziehung

$$E_n^H = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2 n^2} \quad (2.1)$$

ergeben sich mit $n = 1$ die bekannten 13.6 eV, wobei m_e die Elektronenmasse, e die Elementarladung, \hbar das PLANCKSche Wirkungsquantum dividiert durch 2π und ϵ_0 die Vakuum-Dielektrizitätskonstante ist [34]. Eine Abschätzung der Donatoraktivierungsenergie für das untersuchte Material liefert Gleichung (2.1), wenn die Elektronenmasse m_e durch die effektive Masse m_e^* ersetzt und die Vakuum-Dielektrizitätskonstante ϵ_0 um die relative, statische Dielektrizitätskonstante ϵ_{lf} erweitert wird. Unter Verwendung der in Tabelle 2.1 aufgelisteten Materialkonstanten ergeben sich für Zinkoxid Energien von ca. 43 bis 63 meV, was recht gut mit den experimentell für Donatoren gefundenen Werten übereinstimmt. Für Zinksulfid lässt sich eine Energie von ca. 52 meV abschätzen. Die Literaturwerte für m_e^* und ϵ_{lf} werden dabei für Zinksulfid in der hexagonalen und kubischen Phase als gleich angegeben [28]. Die angeführte Abschätzung lässt daher vermuten, dass eine zu hohe Donatoraktivierungsenergie nicht die Ursache für die Schwierigkeiten bei der n -Typ-Dotierung von Zinksulfid ist.

Zhang et al. befassten sich in ihren theoretischen Berechnungen mit dem Phänomen, dass bestimmte Halbleiter stets nur p -Typ oder n -Typ dotiert werden können und für einige, wie Zinksulfid, beide Varianten schwer zu realisieren sind [35]. Ihre Rechnungen

Material	$m_e^* [m_e]$	$m_h^* [m_e]$	ϵ_{lf}	ϵ_{hf}
ZnO	0.28 $\parallel c$	$0.59 \times m_e$	7.80 $\parallel c$	3.70 $\parallel c$
	0.24 $\perp c$		8.75 $\perp c$	3.75 $\perp c$
ZnS	0.28	1.40 $\parallel c$	8.60	5.20
		0.49 $\perp c$		

Tabelle 2.1.: Effektive Elektronen- und Lochmassen, sowie statische und optische Dielektrizitätskonstanten von Zinkoxid und Zinksulfid [15, 28].

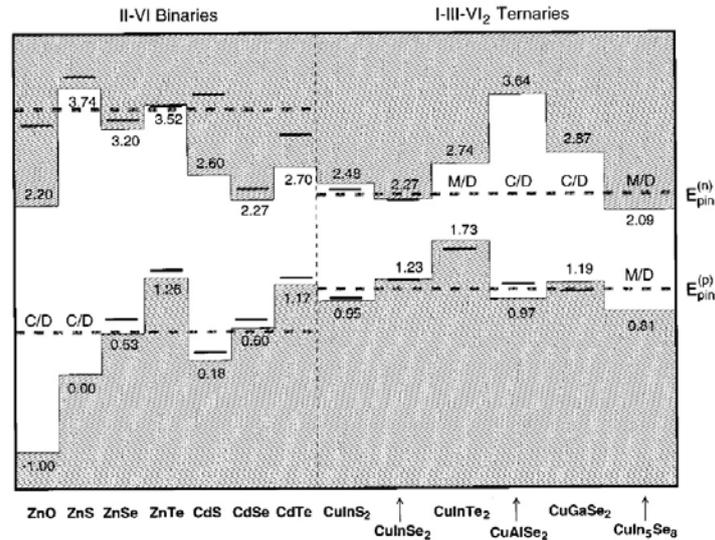


Abbildung 2.3.: Relative Bandpositionen berechnet von Zhang et al. für II-IV- und I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter, wobei die Energieskala (in eV) auf das Valenzbandmaximum von Zinksulfid referenziert ist. Die Werte $E_{pin}^{(n)}$ und $E_{pin}^{(p)}$ (gestrichelte Linien) begrenzen den Bereich, in dem sich das FERMI-Niveau befinden kann. Die kurzen durchgezogenen Linien markieren experimentell erreichte Werte. Grafik aus [35].

zeigten, dass sich die Lage der FERMI-Energie in einem Material nur innerhalb gewisser Grenzen variieren lässt, wobei die obere Grenze durch $E_{pin}^{(n)}$ und die untere durch $E_{pin}^{(p)}$ gegeben ist. Wird die FERMI-Energie im Zuge einer n -Typ-Dotierung erhöht, so nimmt die Formationsenergie für akzeptorartige Defekte stetig ab, wodurch diese vermehrt gebildet werden, bis sie durch ihre kompensierende Wirkung eine weitere Erhöhung verhindern. Im Fall von Zinksulfid und Zinkoxid sind dies Zinkleerstellen (V_{Zn}) und Schwefel- bzw. Sauerstoffatome auf Zwischengitterplätzen (S_i bzw. O_i). Analoges lässt sich bei Erniedrigung der FERMI-Energie durch p -Typ-Dotierung finden, wobei hier die kompensierenden Defekte Schwefel- bzw. Sauerstoffleerstellen (V_S bzw. V_O) und Zinkatome auf Zwischengitterplätzen (Zn_i) sind. Abbildung 2.3 zeigt die von Zhang et al. berechneten, relativen Bandpositionen, wobei das Valenzbandmaximum von Zinksulfid auf 0 eV gelegt wurde. Die energetische Lage von $E_{pin}^{(n)}$ und $E_{pin}^{(p)}$ wurde für alle II-VI-Verbindungshalbleiter als gleich gefunden. Die Ergebnisse zeigen, dass für Zinkoxid und Zinksulfid eine p -Typ-Dotierung zunächst nicht möglich sein sollte, da das FERMI-Niveau nicht dicht genug an das Valenzbandmaximum gebracht werden kann. Für den Fall der n -Typ-Dotierung erklären die Berechnungen, wieso diese für Zinkoxid recht gut realisierbar ist, da $E_{pin}^{(n)}$ hoch innerhalb des Leitungsbands liegt. Für Zinksulfid liegt die Grenzenergie noch unterhalb der Leitungsbandkante, was somit die Ursache der erhöhten Schwierigkeit bei der Dotierung erklären könnte. Weiterhin muss bedacht werden, dass bedingt durch die starke Neigung von Zinksulfid zu polymorphem Wachstum die Ausbildung verschiedener Kristallphasen und eine hohe Anzahl an Stapelfehlern begünstigt wird. Diese können den elektrischen Transport massiv beeinträchtigen und sind als zusätzliches Hindernis bei der Herstellung von leitfähigem Zinksulfid zu betrachten.

2.3. $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$

Die Synthese von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ist im Hinblick auf thermodynamische Gleichgewichtsprozesse zunächst nicht ohne Schwierigkeiten zu realisieren, da die Bildung von Sulfaten und Schwefeldioxid energetisch bevorzugt ist [7, 10]. Locmelis et al. befassten sich 2007 mit der Herstellung von Volumenkristallen durch chemische Transportreaktion. Aufgrund der hohen Temperatur von ca. 900 °C und der langen Reaktionszeit kann die Synthese als im thermischen Gleichgewicht erfolgt angesehen werden. Auf diese Weise konnten bis zu 5 % Sauerstoff in Zinksulfid und ebenfalls bis zu 5 % Schwefel in Zinkoxid eingebaut werden. Das Material kristallisierte dabei auf der sulfidischen Seite in der Zinkblendestruktur, während auf der oxidischen Seite die Wurtzitstruktur beobachtet wurde [10]. Um die Limitierung der synthetisierbaren Materialkomposition zu umgehen, bieten sich Dünnschichtverfahren an, bei denen die Abscheidung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt. Während die Grenzen der Mischbarkeit für Volumenmaterialien eindeutig abgesteckt werden konnten, wurden für Dünnschichten unterschiedlichste Ergebnisse gefunden. Der herstellbare Kompositionsbereich wird dabei stark durch die Wachstumstemperatur und die verwendete Abscheidemethodik bestimmt.

Yoo et al. gelang 2002 mittels gepulstem Laserstrahlverdampfen (PLD) die Herstellung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ohne Phasenseparation bis zu einem Schwefelgehalt von $x < 0.15$. Die Abscheidung erfolgte bei 700 °C auf *c*-Saphir von einem Zinkoxid- und einem Zinksulfidtarget, die alternierend beschossen wurden [36]. He et al. erzielten 2012, ebenfalls mittels PLD, Materialzusammensetzungen mit $x < 0.23$ und $0.94 < x$, während im Zwischenbereich eine Separation in oxidische und sulfidische Phasen auftrat. Die Abscheidung erfolgte in diesem Fall von einem Zinksulfidtarget unter Zugabe von Sauerstoff bei einer Substrattemperatur von 750 °C, wobei gleichfalls *c*-Saphir verwendet wurde. Für alle Schichten konnte die Wurtzitstruktur nachgewiesen werden, die im sulfidischen Bereich von leichten kubischen Anteilen begleitet wurde [37].

2004 waren Meyer et al. die Ersten, denen die Synthese von kristallinem Material ohne Phasenseparation über den gesamten Kompositionsbereich hinweg gelang. Die Abscheidung erfolgte durch reaktive RF-Kathodenzerstäubung (siehe Abschnitt 3.1, ab Seite 15) mit Sauerstoff bei Verwendung eines Zinksulfidtargets auf Kalk-Natron-Glas und *c*-Saphir, wobei die Substrattemperatur ca. 340 °C und niedriger betrug. Für die Zinksulfid-Ausgangsschichten konnte die Wurtzitstruktur nachgewiesen werden, die über den gesamten Mischbereich erhalten zu bleiben schien. Aus den aufgenommenen Θ -2 Θ -Diffraktogrammen konnte der Gitterparameter *c* bestimmt werden, für den ein VEGARDSches Verhalten beobachtet wurde [8, 9, 38, 39]. Das VEGARDSche Gesetz besagt, dass für Mischsysteme, bei denen beide Grenzmaterialien in der gleichen Struktur kristallisieren, die Gitterparameter linear mit der Komposition variieren. Die grundlegende Idee basiert dabei auf einer unregelmäßigen Atomsstitution, so dass keine neue Überstruktur entsteht [40]. Pan et al. schieden 2010 $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten nach dem gleichen Verfahren auf Quarzglas bei einer Substrattemperatur von 300 °C ab, konnten allerdings lediglich im Bereich $x < 0.23$ und $0.77 < x$ phasenreines Material herstellen. Dabei identifizierten sie für den sulfidischen Bereich im Gegensatz zu Meyer et al. eine Kristallisierung in der Zinkblendestruktur. Für den Zwischenbereich wurde eine Separation in sulfidische und oxidische Phasen beobachtet [41].

2012 untersuchten Thankalekshmi et al. die Synthese mittels Spray-Pyrolyse und konnten auf diesem Weg $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ mit $0.05 < x < 0.90$ herstellen. Die Beschichtung erfolgte

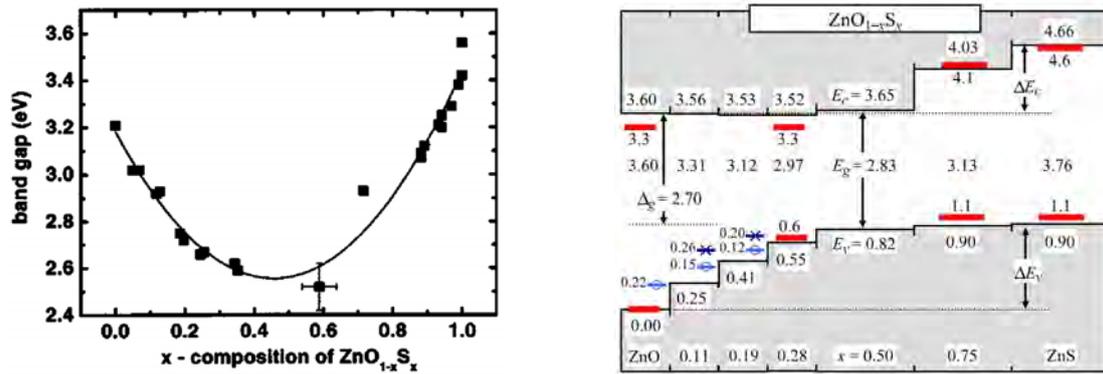


Abbildung 2.4.: Optische Eigenschaften von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$:

Links: Von Meyer et al. bestimmte Energie der optischen Bandlücke in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung. Grafik aus [39].

Rechts: Von Persson et al. berechnete (schwarze Linien) und gemessene (rote Balken) relative Bandpositionen von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ referenziert auf das Valenzbandmaximum von Zinkoxid. Grafik aus [46].

bei ca. 300 °C auf Quarzglas. Für Kompositionen im oxidischen Bereich mit $x < 0.30$ kristallisierte das Material in der Wurtzitstruktur, während im sulfidischen Bereich mit $x > 0.44$ die Ergebnisse der Θ - 2Θ -Diffraktogramme der Zinkblendestruktur zugeordnet wurden. Im Zwischenbereich ($0.30 < x < 0.44$) kam es zu einer Phasenseparation, so dass gleichzeitig Reflexe beider Strukturen beobachtet werden konnten [42].

Auch mittels ALD (engl. atomic layer deposition) kann $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ über den gesamten Kompositionsbereich hinweg abgeschieden werden. Die umfassendsten Ergebnisse sind in der 2006 erschienen Publikation von Platzer-Björkman et al. zu finden, die ihre Schichten nach dem gleichen Verfahren abschieden, wie zuvor Sanders et al. (1992) und Yousfi et al. (2000) [43–45]. Als Sauerstoff- und Schwefelvorstufe wurden in allen Fällen H_2O und H_2S verwendet. Die Abscheidung erfolgte bei 120 °C auf Kalk-Natron-Glas und CIGS-Solarzellen ($\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$), da die Schichten auf ihre Eignung als Pufferschicht zwischen Absorber und Frontkontakt untersucht wurden. Die Strukturanalysen ergaben, dass das Material im mittleren Kompositionsbereich zwischen ca. $0.50 < x < 0.80$ amorph bzw. nanokristallin aufwächst, so dass keine Beugungsmaxima in den aufgenommenen Θ - 2Θ -Diffraktogrammen beobachtet werden konnten. Im oxidischen Bereich wurde die erwartete Wurtzitstruktur ermittelt, während für den sulfidischen Bereich nicht entschieden werden konnte, ob es sich um eine hexagonale oder kubische Struktur handelt. Als Zwischenfazit ist festzuhalten, dass die Abscheidung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Dünnschichten mit Verfahren, bei denen die Limitierung des thermodynamischen Gleichgewichts zum Teil umgangen werden kann, über den gesamten Kompositionsbereich möglich ist. Allerdings ist eine große Abhängigkeit vom gewählten Herstellungsverfahren und der Wachstumstemperatur zu beobachten. Zusätzlich sind, unter zunächst augenscheinlich ähnlichen Bedingungen, deutliche Unterschiede für den Bereich, in dem das Material phasenrein synthetisiert werden kann, und die resultierende Kristallstruktur festzustellen. Selbst kleine anlagebedingte Unterschiede scheinen einen großen Einfluss auf den Abscheidungsprozess auszuüben.

2. Grundlagen der Materialsysteme

Abbildung 2.4 (links) zeigt die von Meyer et al. bestimmte Energie der optischen Bandlücke in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Materials [39]. Diese änderte sich im Gegensatz zum Gitterparameter c nicht linear mit der Komposition, sondern zeigte einen gebogenen Verlauf (engl. *bowing*). Die Bandlückenenergie wird dabei sowohl von der sulfidischen als auch von der oxidischen Seite aus kommend zunächst kleiner, so dass bei etwa gleicher Konzentration der beiden Anionen eine minimale Energie von ca. 2.5 eV gemessen wurde. Meyer et al. beschrieben diesen Verlauf über die empirische Gleichung

$$E_{\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x} = xE_{\text{ZnS}} + (1-x)E_{\text{ZnO}} - b(1-x)x, \quad (2.2)$$

wobei b als *bowing*-Parameter bezeichnet wird, der zu ca. 3 eV bestimmt wurde. E_{ZnS} und E_{ZnO} entsprechen den Bandlückenenergien von Zinksulfid bzw. Zinkoxid und wurden in der Anpassung nach Gleichung (2.2) mit $E_{\text{ZnS}} = 3.48$ eV und $E_{\text{ZnO}} = 3.18$ eV gefunden [9]. Die ermittelte Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Materialkomposition wurde qualitativ von allen bisherigen experimentellen und theoretischen Arbeiten zu $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ bestätigt und der *bowing*-Parameter b zu Werten zwischen 2.0 und 3.6 eV bestimmt [9, 10, 36, 39, 41–47].

Persson et al. ermittelten für ihre mit ALD abgeschiedenen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten (Proben von Platzer-Björkman et al. [43]) mittels UPS-Messungen (engl. ultraviolet photoelectron spectroscopy) die energetische Lage des Valenzbandmaximums [46]. Die Lage des Leitungsbandminimums konnte anschließend über die Bandlückenenergie bestimmt werden. Zusätzlich führten sie Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (für $T = 0$ K) durch, um diese mit den experimentell ermittelten Werten zu vergleichen. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in Abbildung 2.4 (rechts) zu sehen, wobei die experimentellen Werte durch rote Balken und die theoretischen Berechnungen mit schwarzen Linien markiert sind. Alle Energiewerte sind auf das Valenzbandmaximum von Zinkoxid referenziert, das ca. 0.9 eV unter dem von Zinksulfid liegt. Für die Leitungsbanddiskontinuität der beiden binären Materialien ergibt sich ein Wert von ca. 1.06 eV, wobei auch hier entsprechend das Leitungsband von Zinksulfid energetisch höher liegt. Von der oxidischen Seite kommend wird zunächst das Valenzbandmaximum durch Zinksulfid-artige Zustände angehoben, bis es bei $x \approx 0.50$ nur noch ca. 0.08 eV unter dem Valenzbandmaximum von Zinksulfid liegt. Das Leitungsbandminimum bleibt im gleichen Kompositionsverlauf annähernd auf der energetischen Ausgangslage von Zinkoxid. In der zweiten Hälfte des Kompositionsdurchlaufs hebt sich das Leitungsbandminimum schließlich kontinuierlich bis auf die Lage für Zinksulfid an, während das Valenzbandmaximum noch die fehlenden 0.08 eV überbrückt [46]. Die Ergebnisse von Persson et al. wurden 6 Jahre später nochmals von Kieven et al. in vergleichbaren Messungen bestätigt [48].

Für die elektrischen Eigenschaften sind, wie für die Kristallstruktur, je nach Herstellungsmethode unterschiedliche Ergebnisse zu finden. Bei den mit RF-Kathodenzerstäubung abgeschiedenen Schichten von Meyer et al. ergaben weiterführende Dotierexperimente mit Wasserstoff und Aluminium (Polity et al. 2006), dass nur für sehr sauerstoffreiche Schichten mit $x < 0.07$ eine messbare n -Typ-Leitfähigkeit gefunden werden konnte, während die undotierten Schichten alle hochohmig waren [11]. Pan et al. fanden für ihre nach dem gleichen Verfahren hergestellten, undotierten Schichten eine n -Typ-Leitfähigkeit bis zu $x < 0.16$ [41]. Das mittels PLD undotiert gewachsene Material von Yoo et al. zeigt ein ähnliches Verhalten, wobei Messungen einer n -Typ-Leitfähigkeit bis $x < 0.03$ gezeigt wurden [36]. He et al. führten an ihren Proben keine elektrischen

Messungen durch [37]. Für die mit Spray-Pyrolyse und ALD abgeschiedenen Schichten wurden, bis auf von Sanders et al., nur Widerstandsmessungen veröffentlicht, so dass die Polarität der Ladungsträger unklar bleibt, jedoch als n -Typ vermutet werden kann. Platzer-Björkman et al. und Yousfi et al. fanden beide bis zu etwa $x < 0.30$ eine messbare Leitfähigkeit an ihren undotierten ALD-Schichten, während Sanders et al. für den gesamten Bereich eine n -Typ-Leitfähigkeit, der ebenfalls undotierten Schichten, ermittelten [43–45]. Letzteres wurde ebenso von Thankalekshmi et. al gemessen, nur dass hier, wie erwähnt, keine Analyse der Ladungsträgerpolarität durchgeführt wurde. In beiden Fällen wurde ein deutlicher Anstieg des Widerstands zur sulfidischen Seite hin festgestellt, was sich mit der zuvor beschriebenen Problematik bei der n -Typ-Dotierung von Zinksulfid deckt [42, 44].

2. Grundlagen der Materialsysteme

3. Schichtherstellung

3.1. Physikalische Gasphasenabscheidung - PVD

Unter dem Begriff physikalische Gasphasenabscheidung (PVD, engl. physical vapor deposition) wird eine Gruppe vakuumbasierter Verfahren zur Herstellung von Dünnschichten mit typischen Schichtdicken im Bereich einiger nm bis μm zusammengefasst. Dabei wird das Ausgangsmaterial durch physikalische Effekte in die Gasphase gebracht und anschließend gezielt auf einem zu beschichtenden Substrat kondensiert. Neben den klassischen Verfahren, wie dem thermischem Verdampfen und dem Elektronenstrahlverdampfen, zählt auch die Beschichtung mittels Kathodenzerstäubung, die im Rahmen dieser Arbeit zur Abscheidung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Dünnschichten genutzt wurde, zu dieser Klasse. Die Kathodenzerstäubung, deren Prinzip im folgenden Abschnitt ausführlich erläutert wird, ist eines der im industriellen Bereich weit verbreiteten Verfahren, da es vor allem für die Beschichtung großer Flächen geeignet ist. Schichtprozesse, die in der Regel auf kleineren Laboranlagen entwickelt werden, lassen sich meist gut auf große Industrieanlagen übertragen. In der nicht standardisierten, innerhalb der Beschichtungsbranche allerdings gebräuchlichen, Generationen-Skala für die Größe optischer Gläser lassen sich die 2009 eingeführten, momentan größten zu beschichtenden Substrate unter *GEN 10* finden, was einer Fläche von $2880 \times 3130 \text{ mm}^2$ entspricht. Weiterhin zählen noch das Laserstrahlverdampfen (PLD, engl. pulsed laser deposition) und die Molekularstrahlepitaxie (MBE, engl. molecular beam epitaxy) in die Klasse der PVD-Verfahren. Beide Verfahren besitzen produktionstechnisch gesehen den Nachteil einer sehr geringen Beschichtungsrate und sind darüber hinaus nicht großflächig aufskalierbar. Die Molekularstrahlepitaxie findet dessen ungeachtet allerdings vor allem in der Grundlagenforschung ihre Anwendung, da hochkristalline, im Idealfall einkristalline, Dünnschichten mit geringer Defektdichte abgeschieden werden können. Zusätzlich ist die Herstellung von Mehrschichtsystemen, wie z. B. Quantentopf-Strukturen, mit atomar glatten Grenzflächen möglich.

Neben den beschriebenen Prozessen lassen sich noch einige Methoden finden, die nach ähnlichen Prinzipien arbeiten und Spezialfälle der Hauptverfahren darstellen. Von diesen sei hier noch das Kathodenzerstäuben mittels Ionenstrahl (IBS, engl. ion beam sputtering) explizit hervorgehoben, das sich am I. Physikalischen Institut in den letzten Jahren zu einem Forschungsschwerpunkt entwickelt hat. Als Ionenquellen werden modifizierte Ionentriebwerke der in der Arbeitsgruppe Meyer konstruierten RIT-Serie (engl. radiofrequency ion thruster) verwendet.

3.2. Dünnschichtabscheidung mittels Kathodenzerstäubung

Die Grundlage der Schichtabscheidung mittels Kathodenzerstäubung wurde eher zufällig bei der Durchführung von Niederdruck-Gasentladungsexperimenten entdeckt, da für

3. Schichtherstellung

lange Entladungszeiten eine Erosion der Kathodenoberfläche festzustellen war. Diese wurde folgerichtig dem Auftreffen von Ionen aus dem Entladungsplasma zugeschrieben, die aufgrund ihrer hohen Energie Atome aus der Kathode ausschlagen. Während der zugrundeliegende Prozess zunächst als unerwünschter Nebeneffekt die Oberflächen der verwendeten Kathoden beschädigte, wurde recht schnell erkannt, dass er sich zur gezielten Abscheidung von Dünnschichten eignet, da sich die ausgelösten Atome auf den Oberflächen im Randbereich des Plasmas ablagern.

Die gezielte Beschichtung eines Substrats erfolgt in einer den Anforderungen entsprechend dimensionierten Vakuumkammer, die durch ein mehrstufiges Pumpensystem auf einen möglichst niedrigen Unterdruck gebracht wird, um Verunreinigungen durch Restgasatome gering zu halten. Für die Erzeugung des Entladungsplasmas wird ein inertes Arbeitsgas in die Kammer eingeströmt, bis sich ein typischer Arbeitsdruck von ca. 10^{-2} bis 10^{-3} mbar einstellt. Aufgrund des zur Aufrechterhaltung des Entladungsplasmas genutzten Mechanismus, wird im wesentlichen zwischen DC- und RF-Kathodenzerstäubung unterschieden.

Bei der DC-Kathodenzerstäubung (engl. *direct current*) wird zwischen Kathode und Anode, wobei letztere in der Regel die gesamte Kammerwand darstellt, wie bei einer Gasentladungslampe, eine Gleichspannung von ca. 500 bis 1000 V angelegt. Die Entladung wird im Bereich der anormalen Glimmentladung gezündet, wodurch die Kathode komplett vom Plasma bedeckt ist. Aufgrund des großen Potentialgefälles vor der Kathode (Kathodenfall) werden die Ionen des Entladungsplasmas in deren Richtung beschleunigt und zerstäuben beim Auftreffen die Kathodenoberfläche. Gleichzeitig werden dabei Sekundärelektronen aus der Kathode ausgelöst, die in Richtung Anode beschleunigt werden und auf ihrem Weg neue Gasatome ionisieren, wodurch die Entladung aufrecht erhalten wird. Anders als bei Gasentladungslampen ist der Abstand der beiden Elektroden klein gehalten, so dass es nicht zur Ausbildung einer positiven Säule kommt, die in Entladungslampen hauptsächlich zur Lichterzeugung genutzt wird. Um ein Substrat zu beschichten, wird dieses unterhalb der Kathode, meist auf einem mobilen Probenhalter, platziert. Das Grundmaterial für die Beschichtung wird in Form eines Festkörpertargets (engl. *target*, wörtlich übersetzt: Zielscheibe) auf die Kathode aufgebracht, so dass es als neue Kathodenoberfläche dient und im laufenden Prozess anstelle der eigentlichen Kathode zerstäubt wird.

Bei der RF-Kathodenzerstäubung (engl. *radio frequency*) wird die Energie zur Erzeugung und Aufrechterhaltung der Entladung durch ein hochfrequentes Wechselfeld (in der Regel 13.56 MHz) eingekoppelt. Dieses wird wie bei der DC-Kathodenzerstäubung zwischen den beiden Elektroden angelegt, wobei sich in der Zuleitung zur Targetelektrode ein Blockkondensator befindet. Die Elektronen innerhalb des Entladungsplasmas besitzen aufgrund ihrer kleinen Masse eine viel höhere Beweglichkeit als die schwereren Ionen, die schon bei einer Frequenz von etwa 50 kHz dem Feld nicht mehr folgen können. Wenn die positive Halbwelle an der Targetelektrode anliegt, gelangen daher mehr Elektronen zum Target als Ionen in der negativen Halbwelle. Aufgrund des Kondensators in der Zuleitung bildet sich infolgedessen eine Eigenvorspannung aus, wodurch die Ionen des Plasmas zur Targetoberfläche hin beschleunigt werden. Da handelsübliche Hochfrequenzgeneratoren fast ausnahmslos eine Impedanz von $50\ \Omega$ besitzen, die Impedanz des Entladungsplasmas dagegen in der Regel zwischen 1 bis $10\ \text{k}\Omega$ liegt, ist es bei der RF-Kathodenzerstäubung nötig, diese Impedanzen anzupassen. Die Angleichung erfolgt über einen einfachen Aufbau aus Kondensatoren und Spulen (engl. *matchbox*), der eine

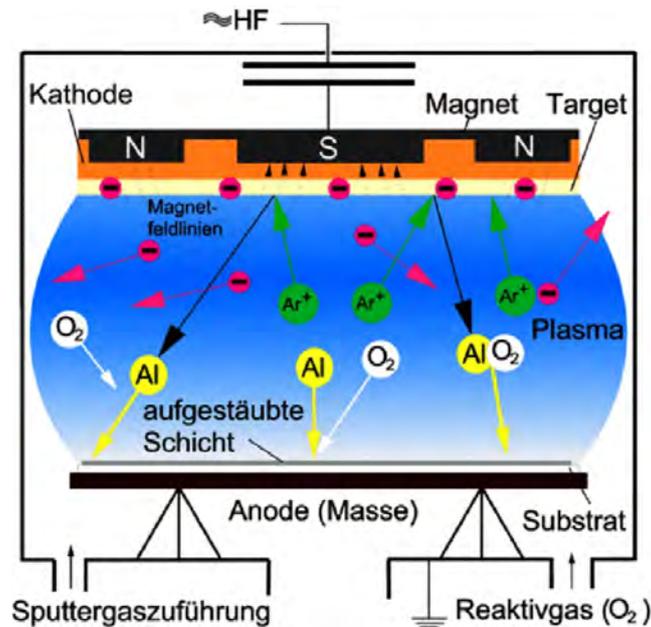


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Abscheidung von Aluminiumoxid mittels RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung unter Verwendung eines metallischen Targets und molekularen Sauerstoffs als Reaktivgas. Grafik aus [49].

reflexionsfreie Einkopplung des Wechselfeldes ermöglicht.

Die Verwendung von Anlagen, die mit DC-Kathodenzerstäubung arbeiten, wird im industriellen Einsatz generell bevorzugt, da diese im Aufbau wesentlich einfacher und billiger sind. Ebenso ist die Beschichtung großflächiger Substrate leichter umsetzbar. Der große Nachteil der Methode ist jedoch, dass nur leitfähige Materialien zerstäubt werden können, da sich ein isolierendes Target durch den ständigen Ionenbeschuss positiv aufladen würde. Infolgedessen wird entweder der Ionenfluss unterbrochen, so dass die Entladung nicht aufrecht erhalten werden kann, oder es kommt zu einer Bogenentladung, in deren Folge meist lokal größere Atomcluster aus dem Target ausgelöst werden. Isolierende oder schlecht leitende Targets erfordern daher die Verwendung eines RF-Zerstäubungsprozesses, da hier nur Verschiebungsströme fließen, wodurch die beschriebenen Effekte unterbunden werden.

Als Arbeitsgas wird für alle Anlagentypen meist Argon verwendet, da es den besten Kompromiss zwischen hoher Zerstäubungsrate, aufgrund der großen Atommasse, und kostengünstiger Verfügbarkeit bietet. Die Verwendung von Edelgasen ist aufgrund ihres inerten Verhaltens gegenüber dem Targetmaterial sinnvoll. Damit eine Beschichtung erfolgreich durchgeführt werden kann, muss die Energie der auf das Target gelenkten Ionen höher als die Bindungsenergie der Targetatome sein, die typischerweise zwischen 30 bis 50 eV liegt. Je nach Anlagentyp und Gasdruck liegt die Ionenenergie beim Auftreffen im Bereich einiger 100 bis zu einigen 1000 eV, was dementsprechend mehr als ausreichend ist. Die aus dem Target ausgelösten Atome sind in der Mehrheit ungeladen und besitzen Energien von ca. 10 bis 40 eV. Durch eine Erhöhung der Ionenenergie kann die Beschichtungsrate zunächst gesteigert werden, bis sie oberhalb eines Schwell-

3. Schichtherstellung

lenwertes abermals abfällt, da die Ionen zunehmend tiefer in das Target eindringen und weniger Energie oberflächennah deponiert wird. Soll die Zerstäubungsrate weiter erhöht werden, ist die Verwendung eines Magnetrons, das aus einer Anordnung von Permanentmagneten hinter dem Target besteht, üblich. Das erzeugte Magnetfeld zwingt die geladenen Teilchen des Plasmas auf Zykloidenbahnen parallel zur Targetoberfläche, wodurch sich deren Weg im Plasma verlängert und vor allem in Targetnähe eine höhere Ionendichte erzeugt wird. Durch die Verwendung eines Magnetrons kann ebenfalls der Arbeitsdruck bei einer gleichbleibenden Beschichtungsrate verringert werden. Dies kann sich positiv auf die Qualität der Beschichtung auswirken, da die abgestäubten Targetatome auf ihrem Weg zum Substrat weniger Stöße erfahren und ihre kinetische Energie beim Erreichen der Substratoberfläche dementsprechend größer ist. Ein großer Nachteil der Verwendung von Magnetrons in Kombination mit planaren Targets ist, dass in der Regel nur etwa 50 % der Targetoberfläche zerstäubt werden können, so dass die Materialausbeute entsprechend schlecht ist. Um diesem Problem Abhilfe zu schaffen, hat sich in den letzten Jahren der Einsatz von Rohrkathoden industriell etabliert. Diese drehen sich um ein im Inneren des Rohres fest montiertes Magnetron, wodurch ein gleichmäßiger Materialabtrag erzielt wird.

Die Verwendung von Reaktiv- oder Dotiergasen, die zusätzlich zum Arbeitsgas im Beschichtungsprozess eingeströmt werden, ermöglicht es, chemische Verbindungen mit den Targetatomen zu erzeugen und aufzuwachsen. Die Zugabe von molekularem Sauerstoff (O_2) erlaubt beispielsweise, bei Verwendung metallischer Targets, die Abscheidung von Metalloxiden. Ein solcher Prozess ist in Abbildung 3.1 am Beispiel der Abscheidung von Aluminiumoxid mittels RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung schematisch dargestellt. Für einen detaillierten Einblick in die Elementarprozesse der Kathodenzerstäubung und den konkreten Anlagenaufbau, der hier zusammengefasst dargestellt wurde, sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [50–52].

3.3. Verwendete Beschichtungsanlagen, Targets und Gase

Für die Abscheidung von undotierten und Wasserstoff-dotierten $ZnO_{1-x}S_x$ -Dünnschichten sowie einiger Gallium-dotierter Zinkoxid-Schichten wurde eine Mehrkammer-RF-Kathodenzerstäubungsanlage der Firma *Pfeiffer Vacuum* vom Typ *SLS-TWIN 400/1000* verwendet, die in Abbildung 3.2 zu sehen ist. Die beiden Beschichtungskammern der Anlage, von denen eine mit vier und die andere mit nur einem Target bestückt werden kann, sind über ein Transfermodul mit einer Beladekammer verbunden. Diese ist bewusst klein gehalten, um ein schnelles Be- und Entlüften für den Probeneinbau zu ermöglichen, während die restlichen Kammern dauerhaft evakuiert bleiben. Die Durchführungen zwischen den vier Vakuumkammern sind mit Schleusen versehen, die nur für den Probentransport geöffnet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die kleinere der beiden Beschichtungskammern (*PM-I*) genutzt, da in dieser die Möglichkeit besteht, den Substratteller über die integrierte Heizung auf Temperaturen bis zu ca. $750\text{ }^\circ\text{C}$ zu bringen. Die aktuelle Tellerterperatur wird über ein Pt100-Widerstandsthermometer ausgelesen, das im Teller verbaut ist. Entsprechend der gewünschten Soll-Temperatur wird über einen *Eurotherm*-Regler die Leistung der $4 \times 400\text{ W}$ Lampenheizung geregelt. Zur elektrischen Kontaktierung des Pt100 sind in der Tellerauflage Nadelkontakte verbaut, auf denen zwei am Teller

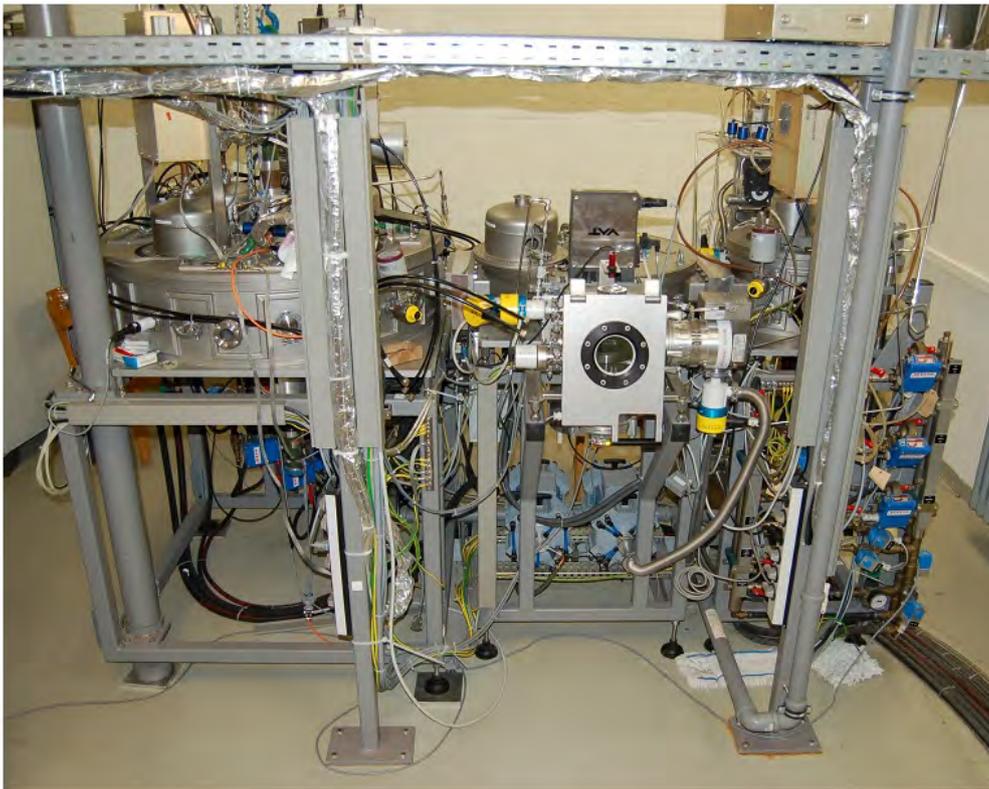


Abbildung 3.2.: Zur Herstellung der undotierten und Wasserstoff-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Dünnschichten verwendete RF-Kathodenzerstäubungsanlage vom Typ SLS-TWIN 400/1000.

befestigte Kupferkontaktplatten aufliegen. Die Vakuumerzeugung erfolgt über ein zweistufiges Pumpsystem aus einer trockenen Vorpumpe (*Unidry 050*) und einer Turbomolekularpumpe (*TMH 521*), beide von *Pfeiffer Vacuum*. Der Basisdruck der Beschichtungskammer pendelt sich nach mehrtägigem Pumpenbetrieb im mittleren 10^{-7} mbar-Bereich ein. Die Targethalterung erlaubt die Verwendung von planaren, runden 3- und 4-Zoll-Targets. Diese werden mit Epoxidharzkleber auf dem Kupferblock, der als Kathode dient, befestigt. Innerhalb der Kupferkathode lässt sich wahlweise ein Magnetron einbetten, das die geladenen Teilchen vor dem Target auf eine Kreisbahn von ca. 2 Zoll Durchmesser zwingt. Dadurch wird für beide möglichen Targetgrößen das Plasma vor der Targetoberfläche eingeschnürt. Die RF-Leistung zur Plasmaerzeugung wird durch einen Hochfrequenzgenerator der Firma *Dressler* (*CESAR RF Power Generator*) über einen Impedanzwandler (ebenfalls von *Dressler*, Typ *CM 700 A*) eingekoppelt, der eine Maximalleistung von 1200 W zur Verfügung stellen kann. Als Arbeitgas wurde Argon (5.0) und als Reaktivgase Sauerstoff (4.8), Schwefelwasserstoff (2.0) und Wasserstoff (5.0) verwendet. Die Massenflusswächter (MFC, engl. mass flow controller), die den jeweiligen Gasfluss regeln, werden entweder über eine Kontrolleinheit der Firma *MKS INSTRUMENTS* (*Multi Gas Controller 647B*) oder über selbstkonstruierte Regler, aus der Elektronikwerkstatt des I. Physikalischen Instituts, gesteuert. Im Einzelnen kamen

3. Schichtherstellung

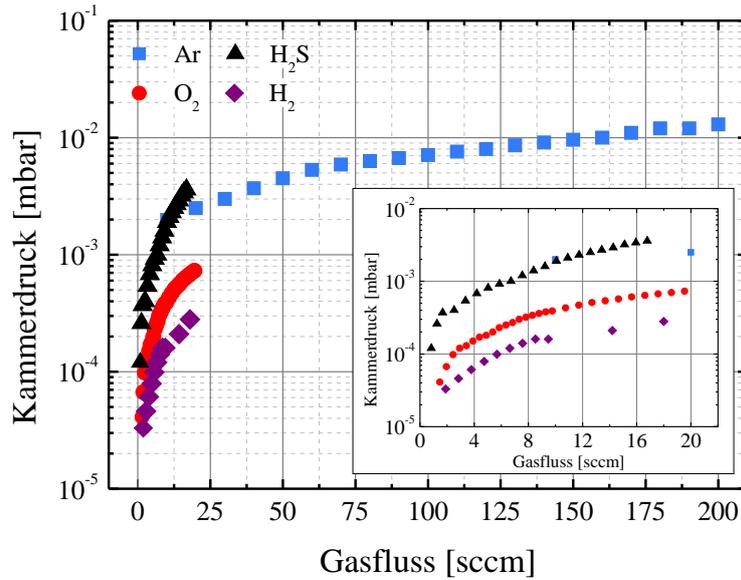


Abbildung 3.3.: Partialdrücke der verwendeten Gase in Abhängigkeit vom eingestellten Fluss für die kleine Beschichtungskammer der SLS-TWIN 400/1000. Der eingebettete Graph zeigt eine Vergrößerung des Flussbereichs von 0 bis 22 sccm.

für das Arbeitsgas Argon ein *UNIT UFC-8100* mit einem Maximalfluss von 200 sccm (geeicht auf Ar) und bei den Reaktivgasen für Sauerstoff ein *Tylan FC-280* mit einem Maximalfluss von 20 sccm (geeicht auf N₂, Umrechnungsfaktor auf O₂: 0.977), für Schwefelwasserstoff ein *Millipore FC-2900-V* mit einem Maximalfluss von 20 sccm (geeicht auf N₂, Umrechnungsfaktor auf H₂S: 0.839) und für Wasserstoff ein *DXL M10V* mit einem Maximalfluss von 10 sccm (geeicht auf BF₃, Umrechnungsfaktor auf H₂: 1.894) zum Einsatz. Da im Ergebnis- und Diskussionskapitel (Kapitel 4, ab Seite 27) alle experimentellen Ergebnisse stets in Abhängigkeit der eingestellten Gasflüsse dargestellt sind, ist in Abbildung 3.3 die Flussabhängigkeit des Partialdrucks, den die verschiedenen Gase in der Kammer erzeugen, aufgezeigt. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Druckmessung bei den verwendeten Sensoren (Pirani-Vakuummeter für $p \geq 2 \times 10^{-3}$ mbar und Kaltkathoden-Ionisations-Vakuummeter für $p \leq 2 \times 10^{-3}$ mbar) von der den Druck erzeugenden Gasart abhängt. Als Targets kamen ein 3-Zoll-Zinkoxid-Target von *Heraeus*, ein Gallium-dotiertes 3-Zoll-Zinkoxid-Target (1 wt% Ga₂O₃) ebenfalls von *Heraeus* und zwei 4-Zoll-Zinksulfid-Targets von *Kurt J. Lesker*, alle mit einer Reinheit von 99.99%, zum Einsatz.

Die Abscheidung von Aluminium-dotierten ZnO_{1-x}S_x-Schichten, die zur Herstellung von ZnO_{1-x}S_x/GaN-Heterostrukturen verwendet wurden, erfolgte in der am I. Physikalisches Institut selbstkonstruierten *MINI-RF-Kathodenzerstäubungsanlage* (siehe Abbildung 3.4). Die verbauten Kammerteile stammen zum Großteil aus einer demontierten Industrie-Anlage der Firma *Pfeiffer Vacuum*. Diese wurden mit einem Hochfrequenzgenerator (*CESAR 133*, Maximalleistung 600 W) und einer Matchbox (*CM 700 A*) der Firma *Dressler* ausgestattet und für die Verwendung von 3-Zoll-Targets umgerüstet. Das angeschlossene Pumpensystem besteht aus einer Vorpumpe (*DUO 016B*) und



Abbildung 3.4.: Zur Herstellung von Aluminium-dotierten $ZnO_{1-x}S_x$ -Dünnschichten verwendete MINI-RF-Kathodenzerstäubungsanlage.

einer Turbopumpe (*TMH 261 P*), beide von *Pfeiffer Vacuum*, die zusammen einen Basisdruck knapp unter 1×10^{-6} mbar erzeugen. Neben dem Arbeitgas Argon, dessen Fluss über einen *Tylan FC-2900-4 V* (geeicht auf NH_3 , Umrechnungsfaktor auf Ar: 1.90) mit einem Maximalfluss von 200 sccm gesteuert wird, wurde Sauerstoff als Reaktivgas über einen *Millipore FC-2900V-4 V* (geeicht auf H_2 , Umrechnungsfaktor auf O_2 : 0.977) mit einem Maximalfluss von 10 sccm eingelassen. Die Druckerfassung erfolgt über ein *Compact Full Range Gauge PHKR 251* (kombiniertes Pirani- Kaltkathoden-Ionisations-Vakuummeter) der Firma *Pfeiffer Vacuum*. Abbildung 3.5 zeigt die Flussabhängigkeit der von den beiden Gasen in der Kammer erzeugten Partialdrücke, wobei die gleichen Vorbehalte gelten, wie schon zuvor erwähnt. Die *MINI*-Anlage bietet die Möglichkeit, drei 3-Zoll-Targets gleichzeitig zu befestigen, wobei jeweils die beiden aktuell nicht verwendeten durch eine drehbare Blende abgedeckt werden können. Zur Aluminiumdotierung wurde ein selbst gepresstes und gesintertes Target verwendet, das aus 39 wt% Zinkoxid- und 59 wt% Zinksulfidpulver besteht und zusätzlich mit 2 wt% Aluminiumoxid (Al_2O_3) dotiert wurde. Dies entspricht einem Gemisch aus 47.3 at% Zink, 30.5 at% Schwefel, 20.1 at% Sauerstoff und 2.1 at% Aluminium. Für den Sinterprozess wurde das Target in Zinksulfidpulver eingebettet, wodurch eine Oxidation erfolgreich verhindert wurde. Eine ausführliche Beschreibung des Herstellungsprozesses ist in der Dissertation von Dr. Swen Graubner zu finden [53]. Um die Belüftung der Anlage zwi-

3. Schichtherstellung

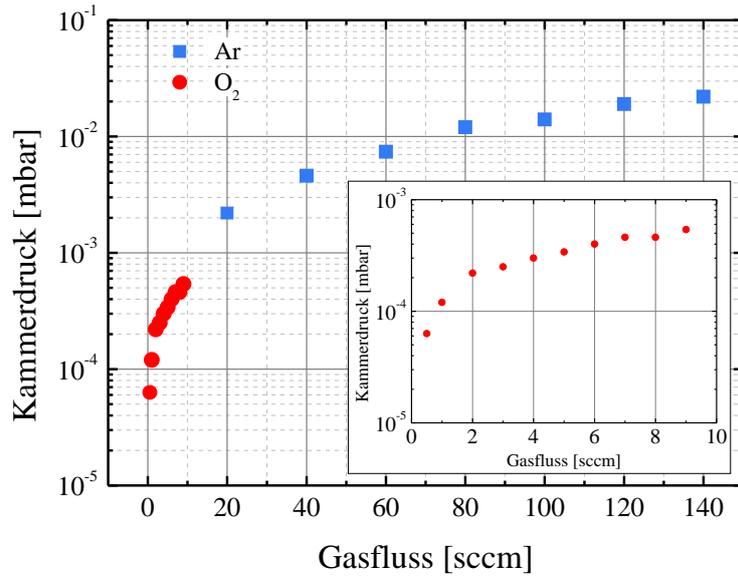


Abbildung 3.5.: Partialdruck der verwendeten Gase in Abhängigkeit vom eingestellten Fluss für die MINI-RF-Kathodenzerstäubungsanlage. Der eingebettete Graph zeigt eine Vergrößerung des Flussbereichs von 0 bis 10 sccm.

sehen den Abscheidungen zu vermeiden, wurde ein mittels einer Schleuse mit der Beschichtungskammer verbundenes Belademodul verwendet. Dieses kann über einen mobilen Pumpstand einzeln be- und entlüftet werden. Da der Probenhalter in diesem Fall nur lose auf den in der Anlage befindlichen Heizungsaufbau aufgesteckt wird, kann dieser aufgrund des sehr schlechten Wärmekontakts nicht verwendet werden. Für weiterführende Details zum Aufbau der MINI-RF-Kathodenzerstäubungsanlage sei an dieser Stelle auf die Diplomarbeit von Benjamin Pachner verwiesen [54].

3.4. Substrate, Vorbehandlung und Abscheidungsprozess

Als Substrat wurde für die abgeschiedenen $ZnO_{1-x}S_x$ -Schichten hauptsächlich einseitig und beidseitig polierter *c*-Saphir (α - Al_2O_3 mit (0001)-Netzebene als Oberfläche) mit einer Dicke von 330 μm verwendet. Dieser verfügt über eine hohe thermische Leitfähigkeit, kombiniert mit einem elektrisch isolierenden Verhalten. Da die Abscheidung von $ZnO_{1-x}S_x$ in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Klar des I. Physikalischen Instituts erfolgte, die das ternäre Mischsystem auf seine Eignung als thermoelektrisches Material hin untersuchen, war dies ein entscheidendes Kriterium bei der Wahl des Substrats. Für die gängigen elektrischen Analysemethoden, wie Leitfähigkeit-, HALL-Effekt oder SEEBECK-Messungen ist die Verwendung elektrisch isolierender Substrate generell nötig, da ansonsten die Schichteigenschaften nicht von denen des Substrats separiert werden können. Eine hohe thermische Leitfähigkeit des Substrats ist speziell für die Messung der Wärmeleitung nach der 3ω -Methode nötig. Neben den durch die erforderlichen Analyseverfahren bedingten Anforderungen, die durch die Verwendung von *c*-Saphir erfüllt werden, wurde in früheren Arbeiten ebenfalls eine positive Auswirkung

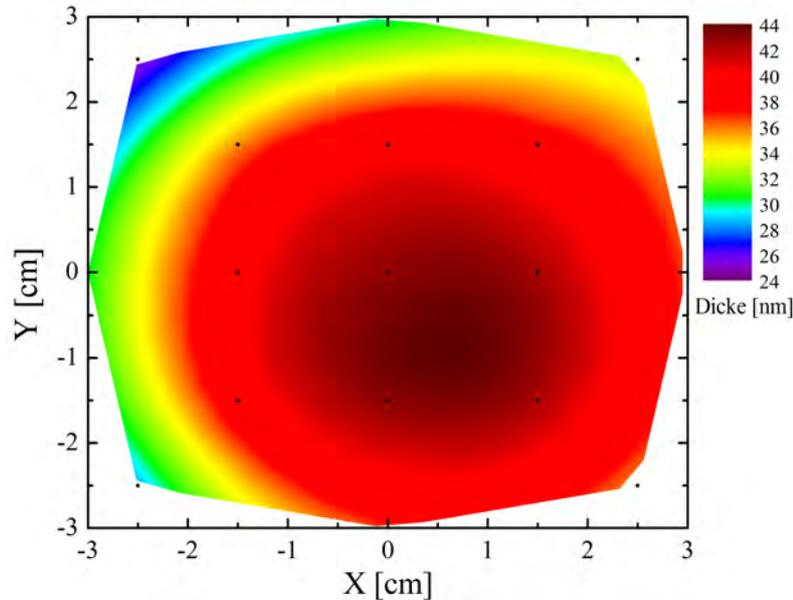


Abbildung 3.6.: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Position auf dem Probenhalter für Zinksulfidschichten abgeschieden auf Kalk-Natron-Glas. Die schwarzen Punkte kennzeichnen die Mittelpunkte der 17 Probenstücke, bei denen die Schichtdicke mittels Röntgenreflektometrie bestimmt wurde.

auf die Kristallqualität bei der Abscheidung von Zinkoxid-Dünnschichten mittels Kathodenzerstäubung auf diesen Substraten festgestellt [52].

Weiterführend wurden zum Teil Schichten auf Kalk-Natron-Glas (Objektträgerglas) und Quarzglas aufgebracht, da die erfolgreiche Abscheidung auf amorphe Gläser die Grundlage für einen möglichen Einsatz in industriellen Anlagen zur großflächigen Beschichtung darstellt. Die Abscheidung der $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Heterostruktur-Dioden, deren Herstellung und Charakterisierung in Abschnitt 4.3 (ab Seite 102) beschrieben ist, erfolgte auf speziellen Galliumnitrit-Templaten. Diese wurden von *Osram Opto-Semiconductor* im Rahmen des FP7 EU-Projektes *Orama* zur Verfügung gestellt. Der genaue Schichtaufbau der Template wird ebenfalls in Abschnitt 4.3 im Detail erläutert.

Vor der Beschichtung wurden die Substrate zunächst in quadratische Stücke mit einer Kantenlänge zwischen 5 und 10 mm zurecht geschnitten. Diese wurden jeweils 5 min mit Aceton und Methanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit Stickstoff trocken geblasen. Danach wurden sie direkt in die Beladekammer der verwendeten Anlage eingeschleust, um eine erneute Oberflächenverunreinigung möglichst gering zu halten. Aus der Fachliteratur ist bekannt, dass vor allem bei der Verwendung von Sauerstoff als Reaktivgas negativ geladene Ionen im Plasma entstehen, die das Substrat bombardieren und einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten haben können [55]. Aus diesem Grund wurden die Substrate innerhalb einer Serie stets an der gleichen Stelle auf dem Probenhalter platziert, um gleichbleibende Bedingungen zu gewährleisten. Bereiche direkt unter dem vom Magnetron eingeschnürten Plasma wurden dabei bewusst vermieden, da hier der Beschuss durch negative Ionen als besonders hoch gemessen wurde [55]. Die Verwendung einer fest gewählten Position auf dem Pro-

3. Schichtherstellung

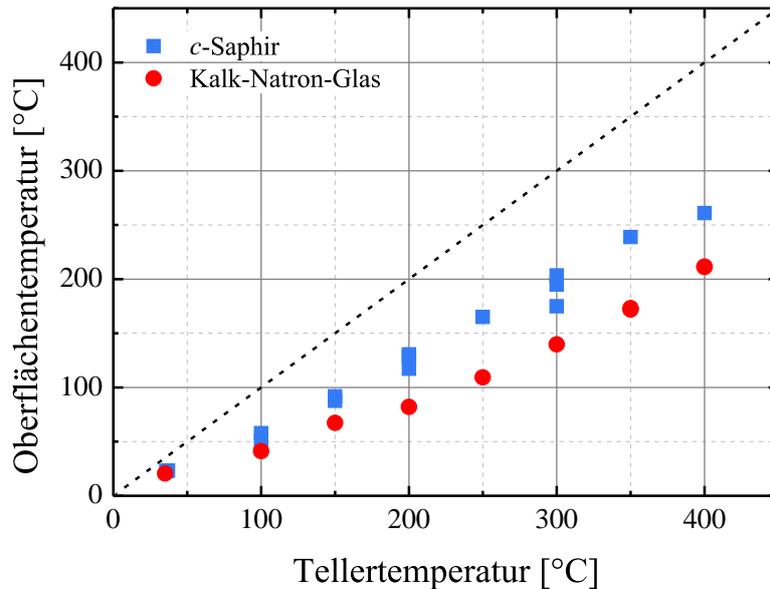


Abbildung 3.7.: Oberflächentemperatur der *c*-Saphir- und Kalk-Natron-Glas-Substrate in Abhängigkeit von der Temperatur des Proben Tellers. Für das *c*-Saphir-Substrat sind die Datenpunkte aus drei Messdurchläufen und für das Kalk-Natron-Glas-Substrat die aus zwei aufgetragen.

Probenteller fördert zusätzlich die Reproduzierbarkeit von Wiederholungsschichten. In Abbildung 3.6 ist die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Position auf dem Proben teller am Beispiel einer 30 s langen Beschichtung mit Zinksulfid dargestellt. Der Nullpunkt entspricht der Mitte des Proben tellers. Das dargestellte Höhenprofil ist das Ergebnis der Einzelmessungen an 17 Probenstücken, deren Mittelpunkte durch schwarze Punkte gekennzeichnet sind. Um ein realistisches Bild der konzentrischen Verteilung für den gesamten Bereich wiederzugeben, wurden die Daten leicht geglättet. Es zeigt sich, dass die maximale Beschichtungsrate etwas außerhalb des Tellermittelpunktes zu finden ist. Dort ergibt sich allerdings ein Bereich von ca. $2 \times 2 \text{ cm}^2$, innerhalb dessen die Abscheiderate für eine homogene Beschichtung, bei der verwendeten Substratgröße, hinreichend gleichmäßig ist.

Nachdem der Probenteller in die Beschichtungskammer transferiert wurde, erfolgte, wenn nötig, die Inbetriebsetzung der Substratheizung, wobei jeweils mindestens 30 min gewartet wurde, damit sich ein thermisches Gleichgewicht einstellen konnte. Die eigentliche Beschichtung wurde, nachdem die gewünschten Gasflüsse eingestellt waren, durch das Einkoppeln der Hochfrequenz begonnen. Da die Zündung des Entladungsplasmas zum Teil ein statistischer Prozess ist, der unter anderem vom Druck des Arbeitsgases abhängt, musste, wenn die Zündung nicht selbständig erfolgte, diese mit Hilfe eines kurzen Argon-Gasstoßes in Gang gesetzt werden. Standardmäßig wurde auf beiden Anlagen mit einer Leistung von 200 W und einem Argonfluss von 75 sccm (*PM-I*) bzw. 100 sccm (*MINI*) gearbeitet.

Vor jeder Abscheidung muss durch Abtragen des Targets unter Verwendung der entsprechenden Gasflüsse sichergestellt werden, dass die Targetoberfläche für die nachfolgende

Beschichtung vorab konditioniert ist. Dies ist vor allem entscheidend, wenn zuvor mit höheren Reaktivgasflüssen abgeschieden wurde, um Kompositionsgradienten innerhalb der Schicht zu vermeiden. In beiden Anlagen besteht die Möglichkeit, das Substrat durch Blenden bei laufender Zerstäubung abzuschirmen. Allerdings zeigte sich, dass es dabei dennoch zu einer leichten Beschichtung des Substrats durch unter die Blende dringendes Material kommt. Daher wurden diese nicht genutzt und die Konditionierung des Targets erfolgte vorab, wobei lediglich der leere Probensteller in die Beschichtungskammer transferiert wurde, um die Lampenheizung vor der Beschichtung zu schützen.

In den meisten Veröffentlichungen zu mittels Kathodenzerstäubung hergestellten Materialien wird in der Regel als Substrattemperatur die während der Beschichtung eingestellte Temperatur des Probenstellers angegeben. Diese muss nicht zwangsläufig mit der Oberflächentemperatur des Substrats übereinstimmen, die für mögliche Einflüsse auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht maßgeblich ist. Um den Zusammenhang der beiden Temperaturen zu untersuchen, wurden die Oberflächentemperatur der *c*-Saphir- und Kalk-Natron-Glas-Substrate mit einem aufgeklebten Thermoelement in Abhängigkeit von der eingestellten Tellertemperatur gemessen. Die aufgenommenen Werte sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Für beide Substrate ist zu beobachten, dass die Temperatur auf der Oberfläche deutlich geringer ausfällt als die Tellertemperatur. Dies lässt sich durch den schlechten Wärmekontakt, der im Vakuum nur auf den Teller aufgelegten Substrate, erklären. Eine Messreihe bei gezündeter Entladung, die den zusätzlichen Energieeintrag aus dem Beschichtungsprozess erfassen würde, konnte leider nicht durchgeführt werden, da das Hochfrequenzfeld in die Zuleitungen des Thermoelements einkoppelt und eine Signalerfassung unmöglich macht. Im Auswertungsteil ist daher stets die Temperatur des Probenstellers angegeben und an den entsprechenden Stellen darauf eingegangen, wenn sich Effekte aus der Abweichung zur tatsächlichen Oberflächentemperatur ergeben.

3. Schichtherstellung

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Undotiertes $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$

Um eine Grundlage für die Dotierexperimente zu schaffen, wurden zunächst undotierte $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten abgeschieden und charakterisiert. Dabei wurde sowohl die Herstellung unter Verwendung eines Zinksulfid-Targets und der Zugabe von Sauerstoff (O_2) als auch die Abscheidung von einem Zinkoxid-Target mit Schwefelwasserstoff (H_2S) als Reaktivgas untersucht. Im Folgenden sind die strukturellen, morphologischen, optischen und elektrischen Eigenschaften der binären Ausgangsmaterialien und daran anschließend die des undotierten ternären Mischsystems aufgezeigt. Für die Herstellung wurde zunächst eine Substrattemperatur von 350°C gewählt, da bekannt war, dass sich $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ bei dieser Temperatur über den gesamten Kompositionsbereich hinweg abscheiden lässt [9, 11, 38, 39]. Zusätzlich wurde die thermische Stabilität gegenüber Oxidation und Phasenseparation untersucht und der Einfluss der Substrattemperatur auf das Schichtwachstum analysiert.

4.1.1. Abscheidung von Zinksulfid und Zinkoxid

In den Experimenten von Dr. Thorsten Krämer, der die ersten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Dünnschichten am I. Physikalischen Institut im Rahmen seiner Dissertation abgeschieden hat, wurde die in den zugehörigen Publikationen angegebene Substrattemperatur von ca. 340°C über die Aufheizung des Probenhalters durch den Kontakt zum Entladungsplasma erzielt [9, 11, 38, 39]. Die angegebene Temperatur stellte dabei den typischen Wert nach ca. 30 min Beschichtungsdauer dar, während für kürzere Depositionen teilweise geringere Substrattemperaturen erreicht wurden [9]. In der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Anlage besitzt der Probenhalter einen deutlich besseren Wärmekontakt zum gekühlten Rezipienten, wodurch auch bei langer Beschichtungsdauer eine Temperatur von ca. 100°C nicht überschritten wird. Für die Abscheidung bei 350°C wurde daher die integrierte Substratheizung verwendet. Dies hat zusätzlich den positiven Effekt, dass während des gesamten Schichtwachstums, anstelle eines kontinuierlichen Anstiegs, konstante Temperaturbedingungen herrschen.

Strukturelle Eigenschaften

Abbildung 4.1 zeigt die Θ - 2Θ -Übersichtsdiffraktogramme der Zinkoxid- (blaue Kurve) und Zinksulfid-Ausgangsschichten (rote Kurve), die mit den Standardparametern (siehe Abschnitt 3, ab Seite 15) ohne Zugabe von Reaktivgas auf *c*-Saphir abgeschieden wurden. Neben den Beugungsmaxima, die der Zinkoxid- bzw. Zinksulfidschicht zugeordnet werden können (gestrichelte graue Linien), finden sich zusätzliche Reflexe, deren Entstehung durch das verwendete Substrat (S) und den Aluminium-Probenhalter (T) des Diffraktometers erklärt werden. Obwohl, bedingt durch die Struktur der α -Phase von

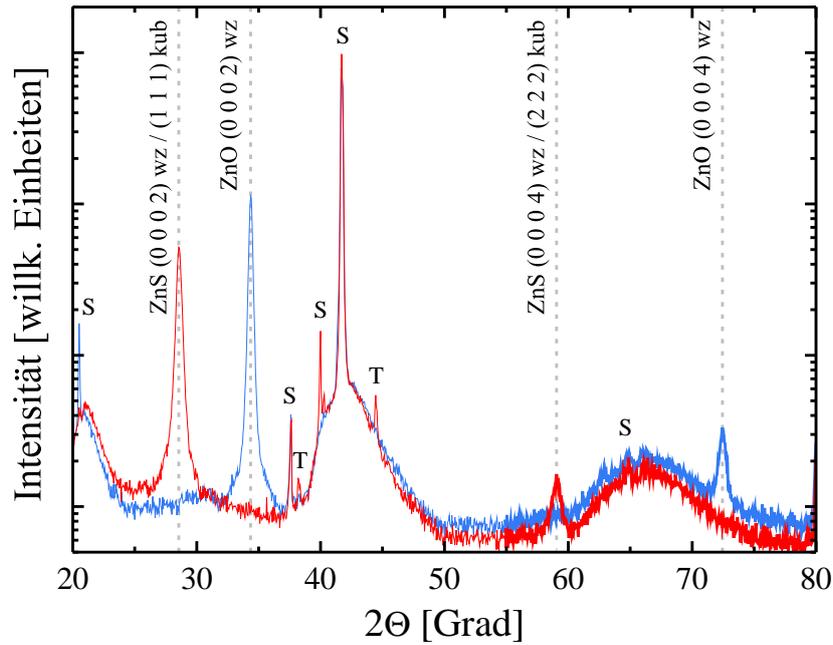


Abbildung 4.1.: Θ - 2Θ -Übersichtsdiffraktogramme der bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen Zinkoxid- (blau) und Zinksulfidschichten (rot). Neben den Beugungsmaxima, die den abgeschiedenen Materialien zugeordnet werden können (gestrichelte graue Linien) sind ebenfalls die Reflexe markiert, die auf das Substrat (S) und den Probenhalter des Diffraktometers (T) zurückzuführen sind.

Al_2O_3 , nur der (0006)-Reflex bei ca. 41.68° sichtbar sein sollte, sind eine Reihe weiterer Reflexe in den aufgenommenen Θ - 2Θ -Diffraktogrammen zu erkennen, deren Entstehung in Abschnitt A.1.2 (ab Seite 132) ausführlich erläutert wird.

Für die Zinkoxidschicht sind zwei Beugungsmaxima mit Winkellagen von 34.37° und 72.44° zu erkennen, die den Reflexen (0002) und (0004) des Wurtzit-Gitters zugeordnet werden können. Die beobachtete Vorzugsorientierung des Wachstums entlang der *c*-Achse ist typisch für die Abscheidung von Zinkoxid auf *c*-Saphir und ebenfalls auf amorphen Glas-Substraten, obwohl im zweiten Fall keine Wachstumsrichtung durch das Substrat vorgegeben wird [52, 56, 57]. Im Diffraktogramm der Zinksulfidschicht sind ebenfalls zwei Beugungsmaxima zu erkennen, die, anhand ihrer 2Θ -Winkellage von 28.58° und 59.06° , nicht eindeutig der kubischen Zinkblende- oder der hexagonalen

Material	2Θ [Grad] (0002)/(111)	FWHM [Grad] (0002)/(111)	FWHM [Grad] (0002)/(111) Rocking
ZnO	34.37	0.26	5.8
ZnS	28.58	0.40	3.4

Tabelle 4.1.: Ergebnisse der strukturellen Analyse mittels Röntgenbeugung an den bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen Zinkoxid- und Zinksulfidschichten.

Wurtzitstruktur zugeordnet werden können. Aus den Gitterparametern der beiden Kristallstrukturen berechnet sich, unter Berücksichtigung der Datensammlung der ICDD, die Lage des kubischen (1 1 1)-Reflexes zu 28.5306 bis 28.6088° und die des hexagonalen (0 0 2)-Reflexes zu 28.5065 bis 28.5126° [16]. Analog finden sich für den (2 2 2)- und den (0 0 4)-Reflex Winkellagen von 59.0528 bis 59.2271° bzw. 58.9991 bis 59.0126° . Zwar würde die Lage beider Reflexe in den für die Zinkblendestruktur berechneten Bereich fallen, allerdings ist der Unterschied in der Reflexlage für die beiden Phasen so gering, dass nur anhand der Θ - 2Θ -Messung keine eindeutige Zuordnung möglich ist, da nicht vorausgesetzt werden kann, dass das Material spannungsfrei aufgewachsen ist. In Tabelle 4.1 ist die, aus den Detailaufnahmen des (0 0 2)- bzw. (1 1 1)-Reflexes der beiden Schichten, ermittelte Winkellage, dessen Halbwertsbreite (FWHM: engl. full width at half maximum) und die Halbwertsbreite der Rocking-Kurven-Messung aufgelistet. Da im ternären Mischsystem dieser Reflex durchgehend dominant auftritt, wird er im Folgenden zum Vergleich der Kristallqualität genutzt.

Strukturelle Eigenschaften - 4-Kreis-Diffraktometer

Um weitere Einblicke in die strukturellen Eigenschaften der abgeschiedenen Zinksulfidschichten und deren Symmetrie zu erhalten, wurden Messungen an einem 4-Kreis-Röntgendiffraktometer durchgeführt. Bei derartigen Untersuchungen ist zu beachten, dass nicht jede (hkl) Kombination zu einem sichtbaren Reflex führen muss. Die Intensität eines, von einer bestimmten Netzebenenschar, erzeugten Beugungsmaximums hängt, unabhängig von der gewählten Messmethodik, vom zugehörigen Struktur- und Atomfaktor ab, der vom Kristallsystem und der Atomverteilung in der Einheitszelle bzw. der Atomsorte bestimmt wird (siehe Tabellen für Zinkoxid und Zinksulfid im Anhang A.2, ab Seite 154) [58]. Zusätzlich können einige Reflexe völlig unterdrückt sein, wie z. B. der (0 0 1)-Reflex der Wurtzitstruktur, der, wie in Abbildung 2.1 (auf Seite 6) gut zu erkennen, durch destruktive Interferenz der an den im halben c -Achsenabstand befindlichen Lagen gleicher Atomsorte reflektierten Strahlung zur Auslöschung gebracht wird. Für die Zinkblendestruktur sind nur (hkl)-Reflexe mit

$$\begin{aligned} h, k, l \text{ alle gerade} \\ h, k, l \text{ alle ungerade} \end{aligned} \tag{4.1}$$

erlaubt, für die Wurtzitstruktur sind (hkl)-Reflexe mit

$$\begin{aligned} h = k \text{ und } l \text{ ist ungerade} \\ h - k = 3n \text{ (} n \in \mathbb{Z} \text{) und } l \text{ ist ungerade} \end{aligned} \tag{4.2}$$

verboten und für die Struktur des Saphirs führen die Bedingungen

$$\begin{aligned} -h + k + l = 3n \text{ (} n \in \mathbb{Z} \text{) generelle Bedingung} \\ l = 3n \text{ (} n \in \mathbb{Z} \text{) wenn } h = k \\ l = 2n \text{ (} n \in \mathbb{Z} \text{) und } h + l = 3n \text{ (} n \in \mathbb{Z} \text{) wenn } h = -k \\ l = 6n \text{ (} n \in \mathbb{Z} \text{) wenn } h = k = 0 \end{aligned} \tag{4.3}$$

zu erlaubten Reflexen [58–60].

4. Ergebnisse und Diskussion

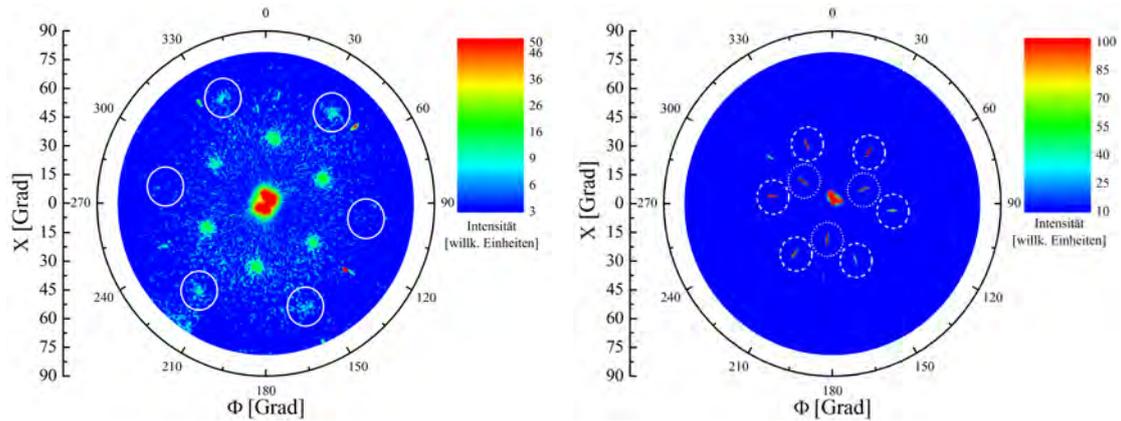


Abbildung 4.2.: Zusammengesetzte Polfiguren:

Links: Messungen an einer bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschieden Zinksulfidschicht. Die Winkel ω und 2Θ wurden auf die Glanzwinkel der Reflexe (0002) bzw. (111) ($X = 0^{\circ}$), $(10\bar{1}3)$ ($X \approx 32.2^{\circ}$) und $(11\bar{2}2)$ ($X \approx 56.4^{\circ}$) eingestellt. Letztere sind durch weiße Kreise markiert.

Rechts: Messungen am verwendeten *c*-Saphir-Substrat. Die Winkel ω und 2Θ wurden auf die Glanzwinkel der Reflexe (0006) ($X = 0^{\circ}$), $(10\bar{1}10)$ ($X \approx 17.5^{\circ}$, markiert durch gepunktete weiße Kreise) und $(11\bar{2}9)$ ($X \approx 31.2^{\circ}$, markiert durch gestrichelte weiße Kreise) eingestellt.

Abbildung 4.2 zeigt die zusammengesetzten Polfiguren, die für ausgewählte Reflexe der Zinksulfidschicht (links) und des *c*-Saphir-Substrats (rechts) aufgenommen wurden. Für die Zinksulfidschicht wurden, unter Berücksichtigung der Wellenlänge der Mo-Anode, ω und 2Θ auf die Glanzwinkel der (0002) - bzw. (111) -, $(10\bar{1}3)$ - und $(11\bar{2}2)$ -Reflexe der Wurtzitstruktur eingestellt. Diese stellen von den erlaubten Reflexen den besten Kompromiss zwischen ausreichend hohem Strukturfaktor und hinreichend kleinem X -Winkel dar (Zur Abnahme der Intensität bei hohen X -Winkeln siehe Abschnitt A.1.2, ab Seite 132.). In Abbildung 4.3 ist die Lage der drei Netzebenen innerhalb der hexagonalen strukturellen Einheitszelle schematisch dargestellt. Aufgrund der schon in den 2-Kreis-Messungen gezeigten Vorzugsorientierung ist der (0002) - bzw. (111) -Reflex in Abbildung 4.2 zentral bei $X = 0^{\circ}$ zu beobachten. Über den Winkel zwischen den Netzebenen lassen sich die X -Position des $(10\bar{1}3)$ - und des $(11\bar{2}2)$ -Reflexes für Zinksulfid in Wurtzitstruktur zu $X \approx 32.2^{\circ}$ bzw. $X \approx 56.4^{\circ}$ berechnen. Für beide Reflexe ist eine ausgeprägte, um $\Phi = 30^{\circ}$ gegeneinander verdrehte, 6-zählige Symmetrie an den erwarteten X -Positionen zu finden. Für den $(11\bar{2}2)$ -Reflex, der durch den höheren X -Wert bereits an Intensität einbüßt, sind aufgrund des rechteckigen Probenstücks nur 4 der 6 durch weiße Kreise markierten Maxima deutlich zu erkennen. Das für beide Reflexe statt eines ringförmigen Maximums jeweils 6 einzelne Reflexe zu beobachten sind zeigt, dass die Schicht-bildenden Kristallite nicht nur *out-of-plane* (sinngemäß übersetzt: „senkrecht zur Oberfläche“), sondern auch *in-plane* (sinngemäß übersetzt „in der Oberfläche“) relativ gleichmäßig ausgerichtet sind. Der Vergleich der beobachteten *in-plane*-Vorzugsorientierung mit der *in-plane*-Orientierung des Substrats zeigt, dass beim Schichtwachstum die Ausrichtung der hexagonalen Struktur des Saphirs übernommen

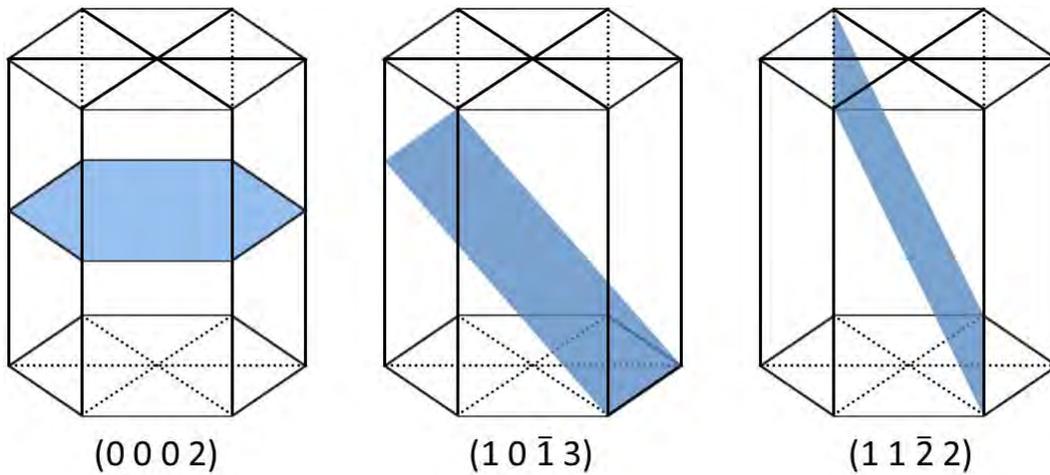


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung der Lage der (0002)-, (10 $\bar{1}$ 3)- und (11 $\bar{2}$ 2)-Netzebenen in der Wurtzitstruktur. Die Atome innerhalb der hexagonalen strukturellen Einheitszelle sind zugunsten der Anschaulichkeit nicht mit abgebildet.

wird, weshalb sich dessen (10 $\bar{1}$ 10)- ($X \approx 17.5^\circ$, gepunktete weiße Kreise) und (11 $\bar{2}$ 9)-Reflexe ($X \approx 31.2^\circ$, gestrichelte weiße Kreise) bei den gleichen Φ -Winkeln wie die (10 $\bar{1}$ 3)- bzw. (11 $\bar{2}$ 2)-Reflexe der Zinksulfidschicht finden lassen. Die ($h0\bar{h}l$)-Reflexe der Saphirstruktur besitzen, bedingt durch die Atomfüllung der Einheitszelle, nur eine 3 zählige Symmetrie, weshalb für den (10 $\bar{1}$ 10)-Reflex lediglich an 3 der 6 zugehörigen Φ -Positionen ein Beugungsmaximum zu finden ist.

Den Strukturfaktoren für Zinksulfid in der Zinkblendestruktur zufolge sollte nach dem (111)-Reflex der (220)-Reflex die höchste Intensität besitzen sollte. Wird dessen X -Position bei einer (111)-Vorzugsorientierung berechnet, ergibt sich $X \approx 35.3^\circ$, was sehr nahe an der Lage des (10 $\bar{1}$ 3)-Reflexes der Wurtzitstruktur für den Fall einer (0002)-Vorzugsorientierung liegt. Auch die Abstände der zugehörigen Netzebenen sind ähnlich groß, wobei der Abstand für die (220)-Netzebenen etwas größer ausfällt. In Abbildung 4.4 (links) sind die von $X = 30^\circ$ bis 40° in 1° -Abständen, an der Φ -Position eines (10 $\bar{1}$ 3)-Reflexes, aufgenommenen Θ - 2Θ -Diffraktogramme dargestellt. Zur besseren Anschaulichkeit wurden die Messkurven, aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses, mit einem SAVITZKY-GOLAY-Filter geglättet, der im Vergleich zur Methodik der gleitenden Durchschnitte die Position der relativen Extremstellen genauer erhält [61]. Von niedrigen X -Winkeln kommend ist zunächst der (10 $\bar{1}$ 3)-Reflex zu beobachten, der, wie erwartet, im Bereich um 32° bis 33° sein Maximum erreicht. Ab ca. $X = 34^\circ$ zeigt sich zu kleineren 2Θ -Winkeln hin eine Schulter, die, wie es für den kubischen (220)-Reflex zu erwarten ist, bei ca. 35° bis 36° ihr Maximum erreicht, dessen Intensität allerdings deutlich geringer als die des (10 $\bar{1}$ 3)-Reflexes ausfällt. Weitere Messungen zeigten, dass sich der kubische (220)-Reflex stets nur an den Φ -Positionen der (10 $\bar{1}$ 3)-Reflexe finden lässt.

Es ergibt sich die Frage, ob die beobachteten Reflexe von Kristalliten mit unterschiedlicher Kristallstruktur erzeugt werden, oder ob es eine andere Erklärung für das gleichzeitige Auftreten von Beugungsmaxima der hexagonalen und kubischen Zinksulfid-Phase

4. Ergebnisse und Diskussion

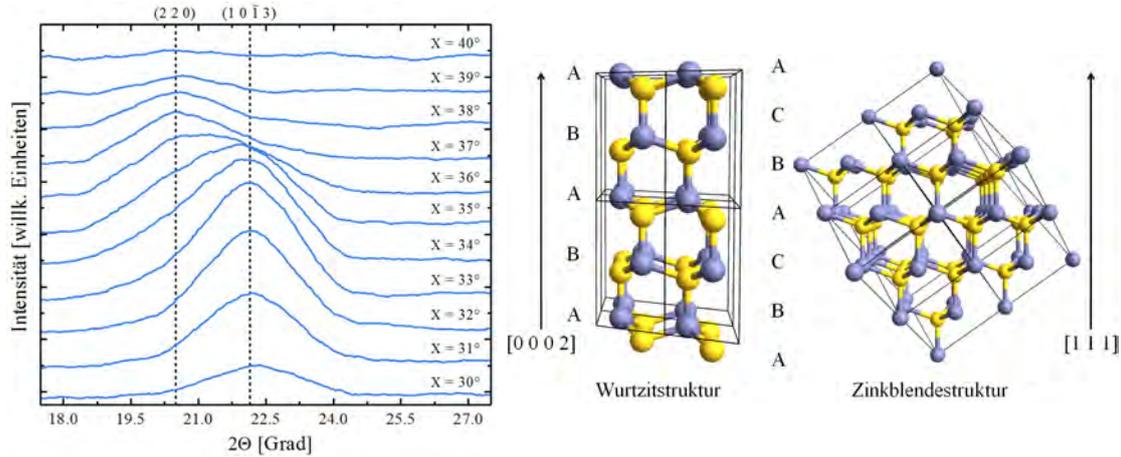


Abbildung 4.4.: Analyse der kubischen und hexagonalen Strukturanteile:

Links: Θ - 2Θ -Diffraktogramme aufgenommen an der Φ -Winkelposition eines $(1\ 0\ \bar{1}\ 3)$ -Reflexes für X -Werte von 30 bis 40° in 1° -Abständen.

Rechts: Veranschaulichung der $ABAB\dots$ -Stapelfolge der Wurtzitstruktur und der $ABCABC\dots$ -Stapelfolge der Zinkblendestruktur entlang der $[0\ 0\ 0\ 2]$ - bzw. $[1\ 1\ 1]$ -Richtung.

gibt. In Abbildung 4.4 (rechts) ist die Stapelfolge der Atome in der Wurtzitstruktur entlang der $[0\ 0\ 0\ 2]$ -Richtung und für die Zinkblendestruktur entlang der $[1\ 1\ 1]$ -Richtung dargestellt. Im Modell der dichtesten Kugelpackung ergibt sich für die hexagonale Struktur eine $ABAB\dots$ - und für die kubische Phase eine $ABCABC\dots$ -Abfolge bei Betrachtung der Atome gleicher Sorte. Wird in der $ABAB\dots$ -Abfolge eine der Zink-Schwefel-Bindungen um 60° um die Richtungsachse der Stapelfolge gedreht, so lässt sich diese in eine $ABCABC\dots$ -Folge überführen. Die beobachteten kubischen Reflexe können somit ebenfalls durch Stapelfehler innerhalb der Kristallite hervorgerufen werden, was die starke Korrelation der Φ -Ausrichtungen der $(1\ 0\ \bar{1}\ 3)$ - und $(2\ 2\ 0)$ -Reflexe erklären würde. He et al. konnten an ihren mittels PLD auf c -Saphir abgeschiedenen Zinksulfidschichten ähnliche Effekte beobachten und kamen zur gleichen Schlussfolgerung [37].

In Abbildung 4.5 ist die zusammengesetzte Polfigur einer Zinkoxidschicht dargestellt, wobei abermals die Reflexe $(0\ 0\ 0\ 2)$, $(1\ 0\ \bar{1}\ 3)$ und $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$ vermessen wurden. Der $(1\ 0\ \bar{1}\ 7)$ - ($X \approx 24.2^\circ$) und der $(1\ 1\ \bar{2}\ 6)$ -Reflex ($X \approx 42.3^\circ$) des Saphir-Substrats sind in der gleichen Messung ebenfalls zu beobachten, da deren 2Θ -Lage nahe an der des $(1\ 0\ \bar{1}\ 3)$ -Reflexes von Zinkoxid liegt und daher die beiden Reflexe bei der verwendeten Spaltbreite mit erfasst werden, wodurch die *in-plane*-Orientierung ohne zusätzliche Messungen analysiert werden kann. Im Vergleich zum Zinksulfid zeigen sich für die Zinkoxidschicht deutlich geringere Signalintensitäten. Der $(0\ 0\ 0\ 2)$ -Reflex ist wie erwartet mittig bei $X = 0^\circ$ zu finden. Die Φ -Verteilung des $(1\ 0\ \bar{1}\ 3)$ -Reflexes bei $X \approx 31.7^\circ$ gestaltet sich eher ringförmig, wobei eine leichte 6-zählige Intensitätserhöhung zu erkennen ist, die mit der Winkellage der $(1\ 0\ \bar{1}\ 7)$ -Reflexe des Saphir-Substrats übereinstimmt. Für den $(1\ 1\ \bar{2}\ 2)$ -Reflex bei $X \approx 58^\circ$ ist ein sehr intensitätsschwacher Ring zu erkennen, der ebenfalls leichte Intensitätserhöhungen an den Φ -Positionen der $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]$ -Richtung aufweist, die allerdings nur an zwei ($\Phi \approx 25$ und 215°) der 6 möglichen Positionen deutlich

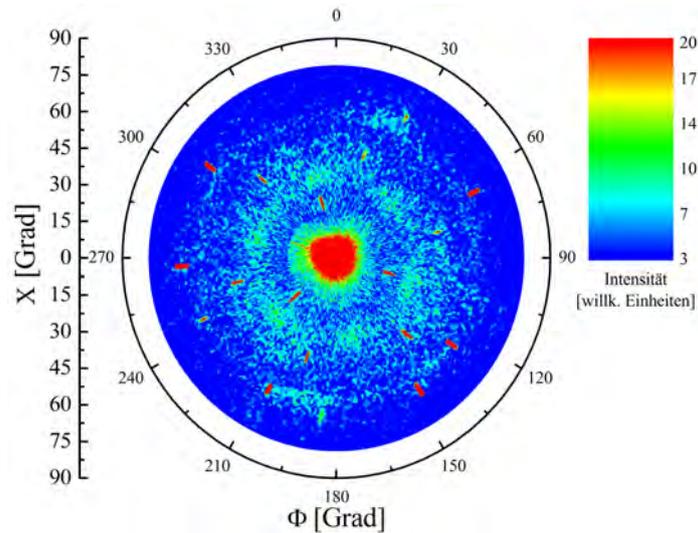


Abbildung 4.5.: Zusammengesetzte Polfigur einer bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen Zinkoxidschicht. Die Winkel ω und 2Θ wurden jeweils auf die Reflexe (0002) ($X = 0^\circ$), $(10\bar{1}3)$ ($X \approx 31.7^\circ$) und $(11\bar{2}2)$ ($X \approx 58^\circ$) eingestellt. Zusätzlich sind die $(10\bar{1}7)$ - ($X \approx 24.2^\circ$), $(11\bar{2}6)$ - ($X \approx 42.3^\circ$) sowie einzelne weitere Reflexe des Saphir-Substrats aufgrund der großen verwendeten Spaltbreite sichtbar.

ausgeprägt sind. Ursächlich ist hier voraussichtlich abermals der hohe X -Winkel, die Form des Probenstücks und die damit einhergehenden Probleme.

Morphologische Eigenschaften

Die Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie bestätigen, dass die Schichten wie erwartet polykristallin aufwachsen. In Abbildung 4.6 ist beispielhaft für beide Materialien jeweils eine Aufnahme mit einer Abmessung von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ gezeigt. In beiden Fällen lässt sich eine Korngröße von ca. $150 \pm 50 \text{ nm}$ ermitteln, wobei sie für die Zinkoxidschichten tendenziell etwas größer ausfällt. Die mittlere Rauheit, die sich im quadratischen Mittelwert der Höhenabweichung widerspiegelt (RMS, engl. root mean square), ist mit ca. 7 nm für die Zinksulfidschicht und ca. 6 nm für die Zinkoxidschicht ebenfalls für beide Materialien annähernd gleich. Dabei fällt die ermittelte Rauheit in beiden Vergrößerungen fast gleich aus, was die Gleichmäßigkeit des Schichtwachstums über große Probenbereiche hinweg verdeutlicht.

Um noch einmal der Frage nachzugehen, ob die Zinksulfidschicht eventuell aus einzelnen kubischen und hexagonalen Kristalliten besteht, ist festzustellen, dass nichts auf verschiedene geformte Körner hindeutet. Allerdings ist ebenso weder eine hexagonale Form, wie sie für die Wurtzitstruktur bei Wachstum entlang der $[0002]$ -Richtung erwartet wird, noch eine pyramidiale Form, die die Zinkblendestruktur bei Wachstum entlang der $[111]$ -Richtung mit sich bringen sollte, zu erkennen. Im Zusammenhang mit der, aus den Röntgenbeugungsexperimente ermittelten, Φ -Korrelation der kubischen und der hexagonalen Strukturanteile erhärtet sich der Verdacht, dass die Schicht primär aus Kristalliten in Wurtzitstruktur besteht, die bedingt durch Wechsel in der Stapelfolge

4. Ergebnisse und Diskussion

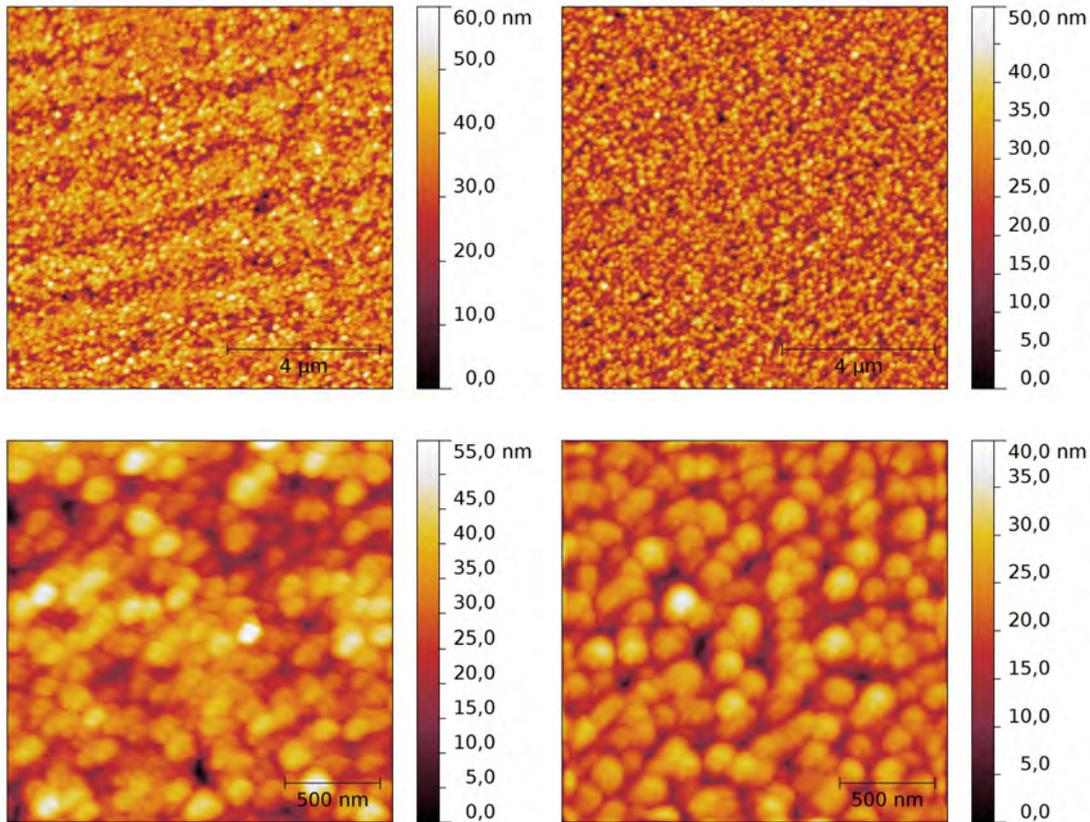


Abbildung 4.6.: Abbildungen der Oberflächen der bei 350°C abgeschiedenen Zinksulfid- (linke Seite) und Zinkoxidschichten (rechte Seite) mittels Rasterkraftmikroskopie. Es ist jeweils eine Aufnahme mit einer Abmessung von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ gezeigt.

kubische Anteile besitzen.

Optische Eigenschaften

Abbildung 4.7 zeigt das Transmissions- (links) und Reflexionsverhalten (rechts) der beiden Materialien im Wellenlängenbereich von 250 bis 3000 nm bzw. 250 bis 2000 nm. Beide Materialien besitzen ein hohes Transmissionsvermögen im sichtbaren Spektralbereich zwischen ca. 380 und 780 nm, wodurch ein farblos transparenter Eindruck der Schichten entsteht. Im nahen UV-Bereich fällt die Intensität der transmittierten Strahlung beim Einsetzen der Fundamentalabsorption steil auf Null ab, was für Zinksulfid im Vergleich zu Zinkoxid aufgrund der größeren Bandlückenenergie erst bei kürzeren Wellenlängen erfolgt. Sowohl in der Transmissions- als auch in der Reflexionsmessung ist über weite Wellenlängenbereiche eine Struktur von aufeinanderfolgenden Maxima und Minima zu beobachten. Diese wird durch Interferenzeffekte von an der Oberfläche und der Schicht-Substrat-Grenze reflektierten Strahlungsanteilen hervorgerufen. Die Wellenlängenposition dieser Extrema ist vom Brechungsindex des Materials abhängig und

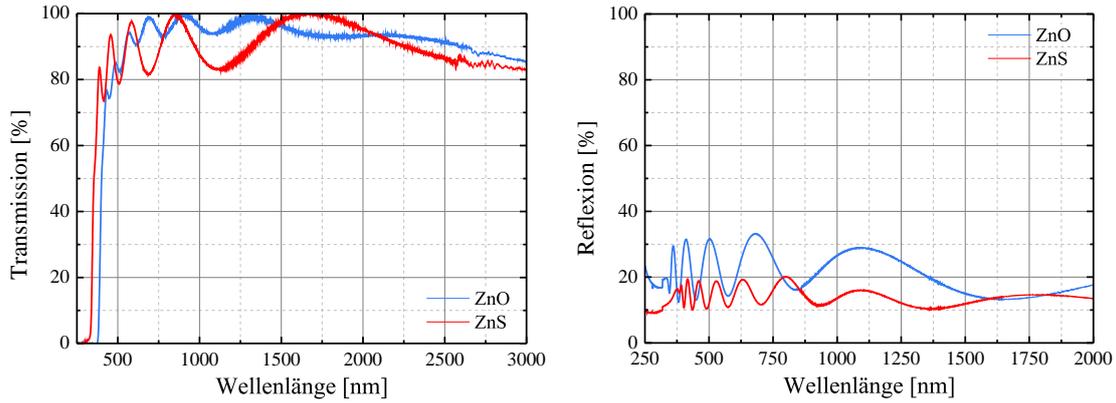


Abbildung 4.7.: Transmissions- (links) und Reflexionsspektrum (rechts) der bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen Zinkoxid- und Zinksulfidschichten.

kann, wenn dieser bekannt ist, genutzt werden, um die Dicke d der untersuchten Schicht zu berechnen. Im Umkehrschluss kann entsprechend bei bekannter Dicke der Brechungsindex des Materials berechnet werden. Beide Verfahren werden in Abschnitt 4.1.3 (ab Seite 54) für das Materialsystem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ genauer betrachtet. Es zeigt sich, dass die Abscheidung von Zinksulfid im Vergleich zu Zinkoxid, bei gleichen Prozessparametern, eine höhere Wachstumsrate besitzt (bei Abscheidung mit den Standardparameter ca. 90 nm/min für ZnS und ca. 71 nm/min für ZnO).

Bei der Zinkoxidschicht ist für lange Wellenlängen, über ca. 2500 nm , ein leichter Abfall der prozentualen Transmission unter den Mittelwert der Schichtdicken-Oszillationen zu erkennen. Dies wird durch die relative hohe Dichte an freien Ladungsträgern in der nominell undotierten Schicht hervorgerufen (siehe nachfolgenden Abschnitt zu den elektrischen Eigenschaften), die durch die einfallende elektromagnetische Welle zur kollektiven Schwingung angeregt werden und entsprechend Energie absorbieren. Ab welcher Wellenlänge dieser Effekt auftritt, hängt über die Plasmafrequenz ω_p unter anderem direkt von der freien Ladungsträgerdichte n im Material ab.

Während die Bandlückenenergie eines Halbleiters intuitiv recht leicht über den minimalen Energieabstand zwischen Valenz- und Leitungsband definiert werden kann, ist deren Bestimmung für reale Strukturen oft nicht ganz so eindeutig. In der Regel wird Position und Steilheit des Anstiegs der Fundamentalabsorption von Defektzuständen bestimmt, wodurch die im idealen Einkristall scharfen Valenz- und Leitungsbandkanten zu einem kontinuierlichen Bandauslauf aufweichen. Die Steilheit der Absorptionskante wird somit in großem Maße vor der Kristallqualität des Materials bestimmt.

Der Absorptionskoeffizient α lässt sich durch Transmissionsexperimente über die LAMBERT-BEERSche Beziehung

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.4)$$

ermitteln, wobei I_0 die Intensität des Primärstrahls ist und $I(x)$ die Intensität nach Durchgang durch die Materialdicke x . Korrekterweise müsste bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten berücksichtigt werden, dass ein Teil der Strahlung zusätzlich durch Reflexion und Streuung verloren geht, so dass aus einer reinen Transmissionsmessung im Prinzip nur der Extinktionskoeffizient bestimmt werden kann. Da das verwendete

4. Ergebnisse und Diskussion

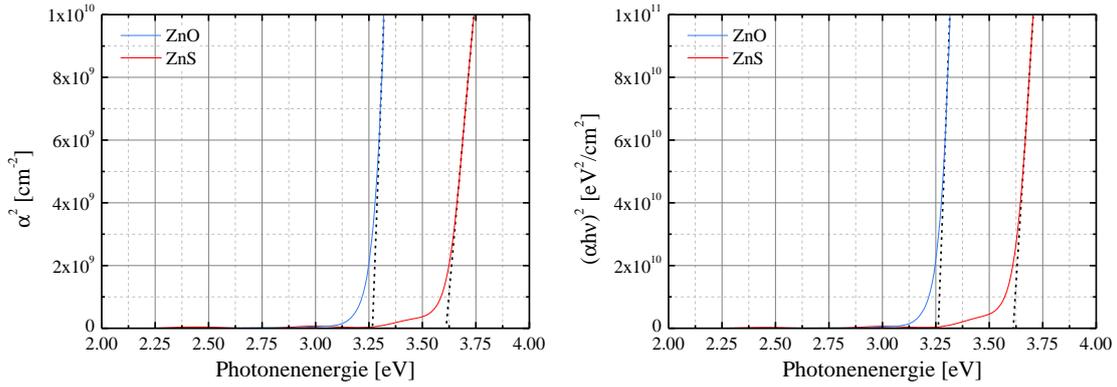


Abbildung 4.8.: Zwei Vorgehensweisen zur Bestimmung der Bandlückenenergie eines Halbleiters mit direkter Bandlücke aus den aufgenommenen Absorptionsspektren, die in der Fachliteratur Anwendung finden. Ermittlung des Schnittpunkts mit der Abszisse aus der Anpassung des linearen Bereichs in der Auftragung α^2 (links) bzw. $(\alpha h\nu)^2$ (rechts) gegen die eingestrahelte Photonenergie.

Spektrometer nicht die Möglichkeit bietet, Transmission und Reflexion unter dem gleichen Einfallswinkel zu messen, fallen die Wellenlängenpositionen der Interferenzextrema in den jeweiligen Spektren leicht unterschiedlich aus. Zusätzlich wird ein Großteil der Reflexion durch das Substrat hervorgerufen, was, im Gegensatz zu den Transmissionsmessungen, nicht durch die Aufnahme einer Basislinie gefiltert werden kann, da hier die Referenzaufnahme mit einem Aluminiumspiegel erfolgt (siehe Abschnitt A.1.1, ab Seite 131). Eine Verrechnung der aufgenommenen Spektren ist demnach nicht direkt möglich. Üblicherweise wird der Absorptionskoeffizient allerdings mit dem Extinktionskoeffizient gleichgesetzt, wenn die Schwächung durch Reflexion und Streuung vernachlässigt werden kann. Dies ist im vorliegenden Fall gerechtfertigt, da, wie in Abbildung 4.7 zu erkennen, die prozentuale Transmission an den Interferenzmaxima bis auf annähernd 100 % ansteigt. Zusätzlich ist der Fehler, der sich für die Berechnung der Bandlückenenergie aus der Analyse der Fundamentalabsorption ergibt, im Rahmen der generellen Genauigkeit der im Folgenden beschriebenen Methoden, zu vernachlässigen. Die Schichtdicke d , die für den x -Wert in Gleichung (4.4) benötigt wird, wurde im Rahmen dieser Arbeit für sehr dünne Schichten ($d < 180$ nm) mittels Röntgenreflektometrie (XRR) bestimmt (Abschnitt A.1.3, Seite 138) und für dickere Schichten durch die Analyse der Interferenzstruktur in den Transmissions- und Reflexionsmessungen berechnet (Abschnitt 4.1.3, ab Seite 54).

Um die Bandlückenenergie E_g einer Halbleiterschicht zu bestimmen, haben sich in der Fachliteratur verschiedene Verfahren etabliert, die in Abbildung 4.8 für die Zinkoxid- und Zinksulfidschicht dargestellt sind. Eine recht einfache Möglichkeit den Wert E_g zu definieren, ist die Photonenergie zu bestimmen, für die der Absorptionskoeffizient auf 10^4 oder 10^5 cm^{-1} angestiegen ist [62]. Hierbei handelt es sich allerdings lediglich um einen Orientierungswert, mit dessen Hilfe man verschiedene Materialien oder die unterschiedlichen Eigenschaften eines veränderbaren Materials vergleichen kann. Eine physikalische Grundlage für die gewählten Werte des Absorptionskoeffizienten ist nicht gegeben, weshalb diese Variante auch nur sehr bedingt eingesetzt wird.

Material	$E_{g,\alpha=10^4}$ [eV]	$E_{g,\alpha=10^5}$ [eV]	$E_{g,\alpha(h\nu)^2}$ [eV]	$E_{g,(\alpha h\nu)^2}$ [eV]
ZnO	3.10	3.32	3.27	3.26
ZnS	3.32	3.74	3.61	3.61

Tabelle 4.2.: Nach verschiedenen Verfahren bestimmte Energie der Bandlücke für die bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen Zinkoxid- und Zinksulfidschichten.

Unter der Annahme parabolisch geformter Bänder lässt sich über die Zustandsdichten von Valenz- und Leitungsband für Halbleiter mit direkter Bandlücke die Beziehung

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.5)$$

herleiten, wobei $h\nu$ die Photonenenergie und A eine Konstante ist, die im Wesentlichen von den effektiven Massen m_e^* und m_h^* bestimmt wird [63, 64]. Somit lässt sich die Bandlückenenergie aus der Auftragung von α^2 gegen $h\nu$ bestimmen. E_g ist, wie aus Gleichung (4.5) ersichtlich, durch den Schnittpunkt der Anpassung des linear ansteigenden Teils der Fundamentalabsorption mit der Abszisse gegeben (siehe Abbildung 4.8, linker Graph). Eine ausführlichere quantenmechanische Betrachtung des Absorptionsprozesses zeigt, dass für die Bestimmung von E_g korrekterweise $(\alpha h\nu)^2$ gegen die Photonenenergie $h\nu$ aufgetragen werden sollte, um anschließend nach dem gleichen Verfahren wie bei der α^2 -Methode die Bandlückenenergie zu bestimmen (siehe Abbildung 4.8, rechter Graph) [62, 65].

In Tabelle 4.2 sind die nach den beschriebenen Verfahren ermittelten Werte von E_g für die Zinkoxid- und Zinksulfidschichten aufgelistet. Die einfache Variante über die Festlegung auf die Photonenenergie zu den Absorptionswerten 10^4 und 10^5 cm^{-1} zeigt, dass diese im erwarteten Bereich liegen und als grobe Orientierungspunkte dienen können. Die Bestimmung aus der Auftragung von α^2 und $(\alpha h\nu)^2$ gegen die Photonenenergie ergibt in beiden Fällen annähernd den gleichen Wert. Die Unterschiede liegen erst in der dritten Nachkommastelle und sind damit kleiner als die Genauigkeit, die für die Methoden aufgrund der vereinfachten Annahme von parabolischen Bändern generell zu erwarten ist. Da in den zuvor am I. Physikalischen Institut entstandenen Arbeiten zu $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ stets die Bandlückenenergie über die Auftragung von α^2 bestimmt wurde, wird diese im Folgenden ebenfalls verwendet, um die Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten [9, 11, 38, 39]. Allerdings ergibt sich dabei, wie gezeigt, auch kein signifikanter Fehler.

Elektrische Eigenschaften

HALL-Effekt-Messungen bei Raumtemperatur zeigten, dass die ohne Reaktivgas und Targetdotierung abgeschiedenen Zinkoxidschichten eine gut messbare *n*-Typ-Leitfähigkeit mit einem spezifischen Widerstand von $\rho \approx 4.6 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ besitzen, während die Zinksulfidschichten, im Rahmen der gegebenen Messmöglichkeiten, als völlig isolierend zu betrachten sind. Die Leitfähigkeit von nominell undotiertem Zinkoxid durch intrinsische Defekte wird, wie schon in Abschnitt 2.1 beschrieben, in der Literatur kontrovers diskutiert. Daher wurden die abgeschiedenen Zinkoxidschichten auf extrinsische Verunreinigungen hin analysiert, um eine Abschätzung dafür zu erhalten, ob diese für die bei

4. Ergebnisse und Diskussion

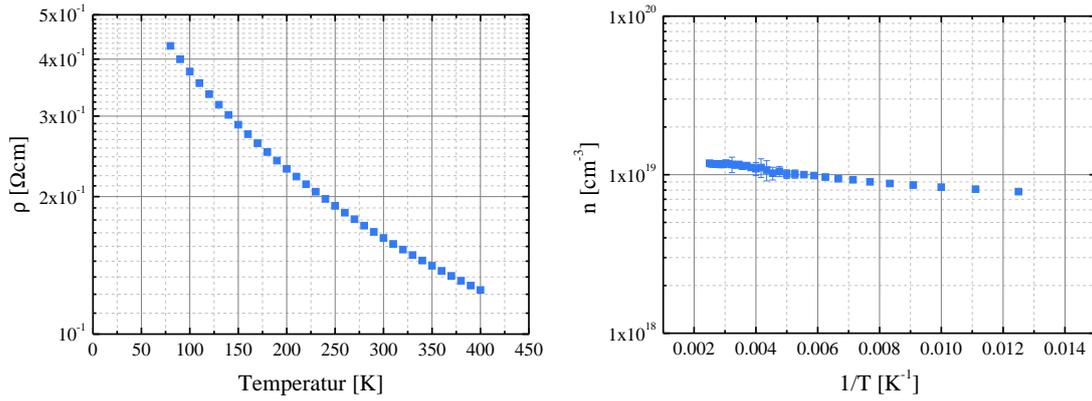


Abbildung 4.9.: Spezifischer Widerstand (links) und freie Ladungsträgerdichte (rechts) einer bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen Zinkoxidschicht aufgetragen gegen die Proben-Temperatur bzw. deren Kehrwert (ARRHENIUS-Darstellung).

Raumtemperatur ermittelte freie Ladungsträgerdichte von $n \approx 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (HALL-Beweglichkeit $\mu \approx 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) verantwortlich sein können.

Untersuchungen mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS, engl. secondary ion mass spectrometry) zeigten, dass in den abgeschiedenen Zinkoxidschichten von den Gruppe-III-Elementen, die auf Zinkplatz eingebaut als Donatoren wirken, Aluminium und Bor mit einer Konzentration von ca. 4×10^{19} bzw. $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ zu finden sind. Von den Gruppe-VII-Elementen, die auf einem Sauerstoffgitterplatz als Donator wirken können, wurden Chlor und Fluor mit Konzentrationen um 1×10^{19} und $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nachgewiesen. Zusätzlich wurde an der Massenposition von Wasserstoff ein Signal beobachtet, das einer Konzentration von ca. $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ entsprechen würde. Unter Berücksichtigung der freien Ladungsträgerdichte von ca. $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ liegt von den gefundenen Verunreinigungen sowohl Aluminium und Chlor als auch Wasserstoff in ausreichender Konzentration vor, um diese Dichte erzeugen zu können. Die Bor- und Fluorkonzentrationen sind zu gering, um signifikante Einflüsse zu haben. Allerdings ist für die verwendete SIMS-Anlage bekannt, dass häufig unerwartet hohe Konzentrationen an Chlor und Fluor gemessen werden, wobei bis zur Fertigstellung dieser Arbeit nicht endgültig geklärt wurde, ob diese den realen Werten entsprechen oder Verunreinigungen der Messkammer zugeschrieben werden müssen [66].

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften

Aufgrund der bei Raumtemperatur ermittelten freien Ladungsträgerdichte war für diese keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zu erwarten, da sie sich im Bereich der kritischen MOTT-Dichte befindet, die für Zinkoxid üblicherweise in der oberen Hälfte des 10^{18} cm^{-3} -Bereichs zu finden ist [67]. Oberhalb der MOTT-Dichte sitzen die Dotieratome so eng beieinander, dass das Material in einen metallisch entarteten Zustand übergeht, da das FERMI-Niveau ins Leitungsband angehoben wird. In Abbildung 4.9 sind der spezifische Widerstand (links) und die freie Ladungsträgerdichte (rechts) gegen die Proben-Temperatur bzw. deren reziproken Wert aufgetragen. Der spezifische Widerstand ändert sich dabei im Temperaturbereich von 80 bis 400 K nicht einmal um eine

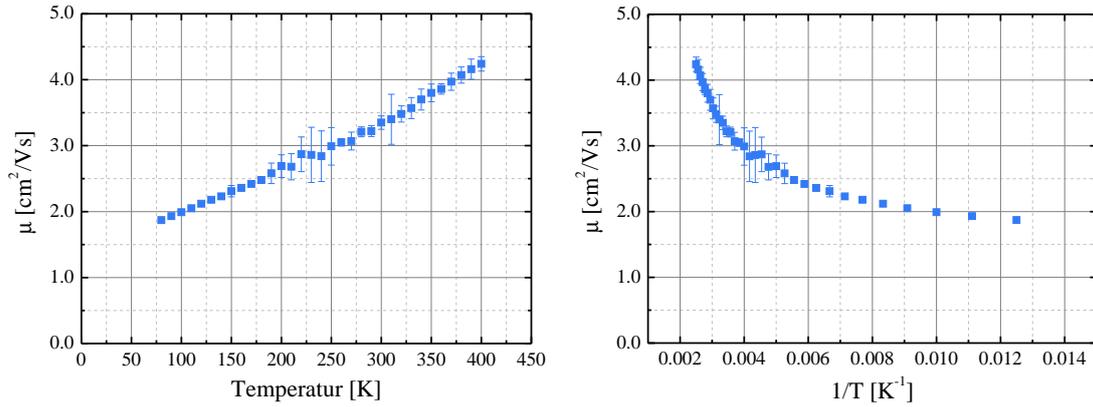


Abbildung 4.10.: HALL-Beweglichkeit der freien Ladungsträger in der bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen Zinkoxidschicht aufgetragen gegen die Probertemperatur (links) bzw. deren Kehrwert (rechts, ARRHENIUS-Darstellung).

Größenordnung. Wie aus den angeführten Überlegungen erwartet, ist die thermische Aktivierung der Ladungsträger dementsprechend nur sehr schwach ausgeprägt. Über die Steigung der Datenpunkte in der ARRHENIUS-Darstellung lässt sich eine Aktivierungsenergie im einstelligen meV-Bereich abschätzen.

Für die in Abbildung 4.10 gezeigte Temperaturabhängigkeit der HALL-Beweglichkeit ist ein positiver Temperaturkoeffizient zu beobachten, so dass diese mit steigender Temperatur zunimmt. Unter den typischen Streuprozessen, die für freie Ladungsträger im Volumenmaterial relevant sind, führen nur die Streuung an ionisierten Störstellen und an Versetzungen zu einem positiven Temperaturkoeffizienten, der in beiden Fällen proportional zu $T^{3/2}$ ist. Versetzungen enthalten ungesättigte Bindungen, die tiefe Defektzustände innerhalb der Bandlücke erzeugen und nach dem Einfang eines Ladungsträgers ebenfalls geladen sind [64, 65].

Neben den Streuprozessen im Volumenmaterial ist für die vorliegenden polykristallinen Dünnschichten ebenfalls der Einfluss der Korngrenzen auf den Ladungsträgertransport zu berücksichtigen. Bei der ermittelten mittleren Korngröße von ca. 150 nm sind für den Stromtransport zwischen zwei einige mm entfernten Kontakte unzählige Grenzen zu überwinden, die dementsprechend einen hohen Einfluss auf die HALL-Beweglichkeit haben können. Das in diesem Zusammenhang 1975 von Seto aufgestellte Modell führt ebenfalls zu einem positiven Temperaturkoeffizienten, wobei ein energetisch aktiviertes Verhalten erwartet wird, wie es sich in der ARRHENIUS-Darstellung der HALL-Beweglichkeit andeutet (Abbildung 4.10, rechts) [68]. Eine Eingrenzung des dominanten Streumechanismus wird erst durch die Analyse mehrerer Proben mit unterschiedlichen Ladungsträgerdichten möglich und wird im Abschnitt 4.2 (ab Seite 70) über die Wasserstoffdotierten Zinkoxid- und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten diskutiert. In diesem Zusammenhang wird auch das Modell der Streuung an Korngrenzen nach Seto ausführlich erläutert (Abschnitt 4.2.2, ab Seite 71).

4.1.2. Abscheidung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$

Die Herstellung des ternären Mischsystems $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ mittels reaktiver Kathodenzerstäubung der binären Ausgangsmaterialien Zinkoxid und Zinksulfid bietet den Vorteil, dass die Komposition des abgeschiedenen Materials nicht durch das Target fest vorgegeben wird, sondern über den Fluss des Reaktivgases kontrolliert werden kann. Bei Verwendung eines Zinksulfid-Targets ist der naheliegende Ansatz, Sauerstoff in molekularer Form als O_2 -Gas zuzugeben. Um Schwefel aus der Gasphase für die Abscheidung von einem Zinkoxid-Target zu gewinnen, stehen zunächst verschiedene gasförmige Verbindungen wie Schwefeloxide, Schwefelwasserstoffe, Schwefelfluoride und Schwefelchloride zur Auswahl. Unter Vernachlässigung der Schwefeloxide, die zusätzlich unerwünscht Sauerstoff einbringen würden, sind von den übrigen Gasen Schwefelwasserstoff (H_2S) und Schwefelhexafluorid (SF_6) zugänglich. Schwefelwasserstoff bietet dabei den besten Kompromiss zwischen Schwefelgehalt und der Menge an unerwünscht mit eingebrachtem Zusatzstoff, in diesem Fall Wasserstoff. Die hohe Toxizität des Gases ist bei Verwendung entsprechender Abluftsysteme und korrosionsbeständiger Rohrleitungen kontrollierbar.

Strukturelle Eigenschaften und Materialzusammensetzung

In Abbildung 4.11 sind die normierten Θ - 2Θ -Diffraktogramme ausgewählter $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten gezeigt, die bei 350°C mit den Standardparametern und einer Dicke zwischen ca. 400 und 700 nm auf *c*-Saphir abgeschieden wurden. Es sind beispielhaft für beide Herstellungsmethoden Schichten ausgewählt, die sich gleichmäßig über den gesamten Kompositionsbereich verteilen. Dargestellt ist jeweils nur der Winkelbereich von 26° und 36° , in den die Lage des (0002)-Reflexes fällt. Dieser ist für alle Schichten stets der einzig sichtbare Reflex im gesamten Übersichtsspektrum. Lediglich, wenn der (0002)-Reflex eine sehr hohe Signalintensität besitzt, kann zusätzlich die höhere Ordnung als (0004)-Reflex beobachtet werden. Aufgrund der Ergebnisse der Strukturanalyse an der reinen Zinksulfidschicht erfolgt hier die Zuordnung zur Wurtzitstruktur, die im Folgenden anhand der Untersuchungen mit dem 4-Kreis-Diffraktometer bestätigt wird. Wie bei den binären Ausgangsmaterialien zeigt sich eine deutliche Vorzugsorientierung der Kristallite, mit einem Schichtwachstum entlang der [0001]-Richtung.

Bei Verwendung des Zinksulfid-Targets (Abbildung 4.11 linker Graph) verschiebt die 2Θ -Lage des (0002)-Reflexes, ausgehen von seiner Winkelposition für reines Zinksulfid bei ca. 28.5° (0 sccm O_2), unter Erhöhung des Sauerstoffflusses kontinuierlich bis zur erwarteten Winkelposition für reines Zinkoxid bei ca. 34.4° (8 sccm O_2). Dabei ist durchgehend ein relativ schmaler, deutlich ausgeprägter Reflex mit einem guten Signal-Rausch-Verhältnis zu beobachten, was in den bisher erschienenen Veröffentlichungen zu $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ vor allem im mittleren Kompositionsbereich, sofern dieser überhaupt phasenrein synthetisiert werden konnte, in der Regel nicht erreicht wurde [9, 38, 39, 42, 43]. Wird der Sauerstofffluss, im Bereich der vollständigen Oxidation, weiter erhöht, nimmt die Kristallqualität stark ab (10 sccm O_2). Dies äußert sich sowohl in einer drastischen Abnahme der Beugungsintensität als auch im Verlust der ausgeprägten Vorzugsorientierung. Letzteres wird durch die nun sichtbaren (10 $\bar{1}$ 0)- und (10 $\bar{1}$ 1)-Reflexe bei ca. 31.7° bzw. 36.3° widerspiegelt.

Für die Abscheidung vom Zinkoxid-Target ist die Verschiebung des (0002)-Reflexes entsprechend von ca. 34.4° (Zinkoxid) startend bis ca. 28.5° (Zinksulfid) entgegen-

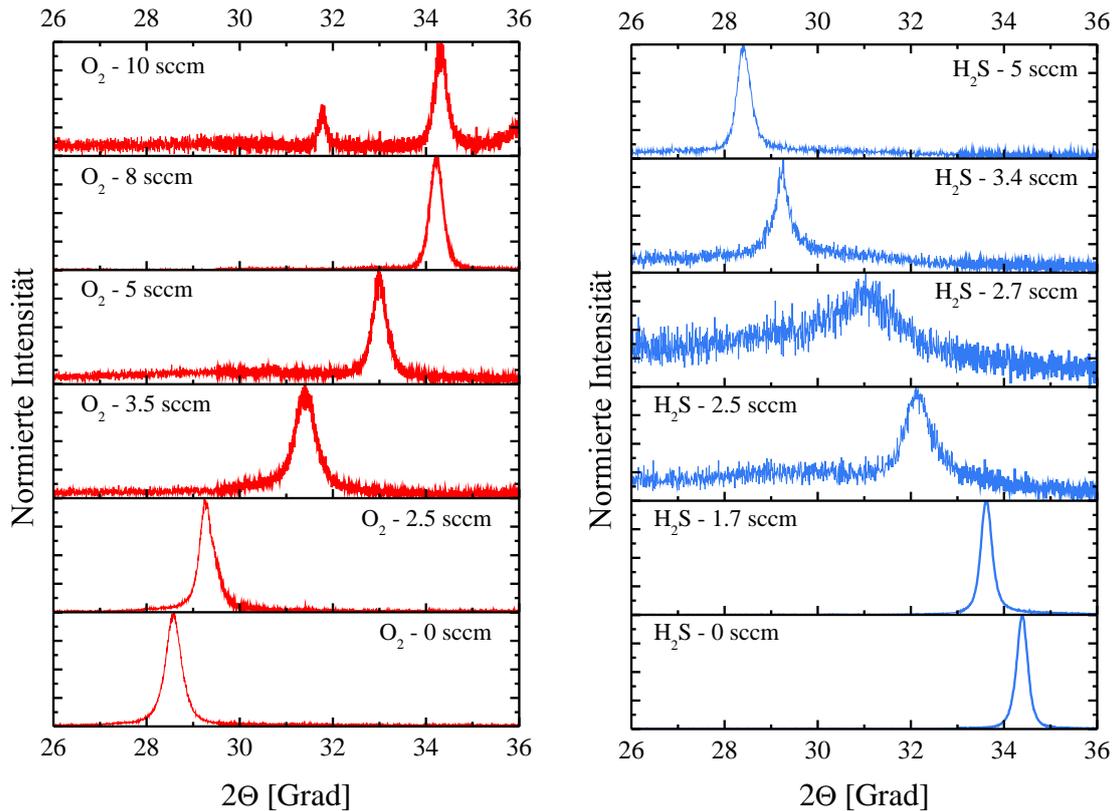


Abbildung 4.11.: Θ - 2Θ -Diffraktogramme asugewählter, bei 350°C auf c -Saphir abgeschiedener $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten im Winkelbereich von 26 bis 36° . Die Beugungsintensität ist auf 0 bis 1 normiert.

Links: Abscheidung von einem Zinksulfid-Target unter Verwendung von Sauerstoff (O_2) als Reaktivgas.

Rechts: Abscheidung von einem Zinkoxid-Target durch die Zugabe von Schwefelwasserstoff (H_2S).

gesetzt gerichtet. Hier ist allerdings zu beobachten, dass im mittleren Kompositionsbereich die Beugungsintensität deutlich abnimmt, während die Halbwertsbreite des (0002) -Reflexes gleichzeitig stark zunimmt. Vor allem für die mit 2.7 sccm H_2S abgeschiedene Schicht, deren Komposition, wie im Folgenden gezeigt, mit $x \approx 0.50$ den Mittelpunkt des ternären Mischsystems darstellt, ist ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis zu beobachten. Zusätzlich ist der $(10\bar{1}0)$ -Reflex als leichte Schulter an der linken Flanke des (0002) -Reflexes zu erkennen.

Da beide binären Materialien durch die Abscheidung mittels RF-Kathodenzerstäubung in der hexagonalen Wurtzitstruktur aufwachsen, bzw. für die Zinksulfid-Schichten nur kleine kubische Anteile zu beobachten sind, ist, wie bereits erwähnt, zu erwarten, dass das abgeschiedene ternäre Mischsystem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ebenfalls durchgehend in dieser Struktur kristallisiert, was im Folgenden anhand der Ergebnisse der 4-Kreis-Messungen noch bestätigt wird. Demzufolge lässt sich unter Anwendung des VEGARDSchen Gesetzes die Materialkomposition aus der linearen Abhängigkeit der Gitterparameter berechnen.

4. Ergebnisse und Diskussion

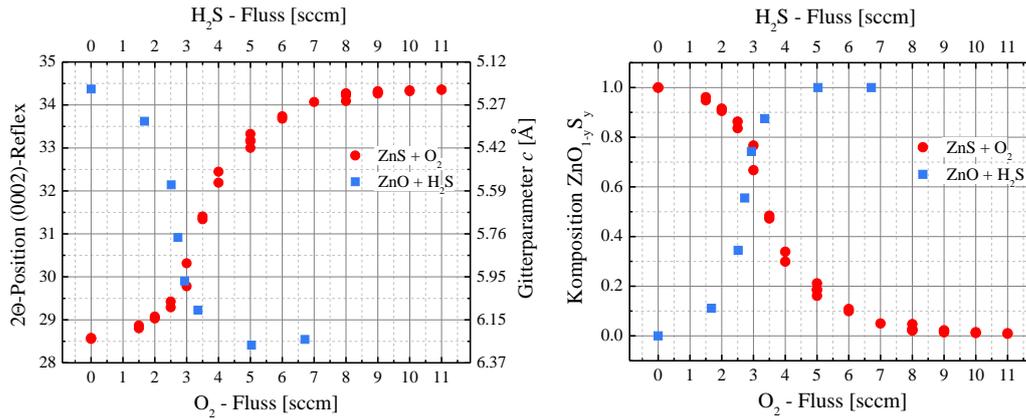


Abbildung 4.12.: 2θ -Winkellage des Wurtzit-(0002)-Reflexes und zugehöriger c -Gitterparameter der bei 350°C auf c -Saphir vom Zinkoxid- und Zinksulfid-Target abgeschiedenen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten (links) und die daraus über das VEGARDSche Gesetz berechnete Materialzusammensetzung (rechts) in Abhängigkeit vom Reaktivgasfluss.

Die Winkellage des (0002)-Reflexes ermöglicht über die BRAGGSche Bedingung (siehe Abschnitt A.1.2, ab Seite 132) die Berechnung der Gitterparameters c , wobei durch die Sinusabhängigkeit, der Reflex selbst entsprechend nicht linear verschiebt. Der linke Graph in Abbildung 4.12 zeigt die 2θ -Winkellage des (0002)-Reflexes aller abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit vom Reaktivgasfluss bei Verwendung des Zinkoxid- (blaue Quadrate) und Zinksulfid-Targets (rote Kreise). Im rechten Graph sind die über das VEGARDSche Gesetz berechneten Schichtkompositionen ebenfalls gegen den Reaktivgasfluss aufgetragen. Dabei wurde für den c -Gitterparameter von Zinkoxid der Literaturwert von 5.207 \AA ($2\theta \approx 34.42^\circ$) und für den von Zinksulfid der Literaturwert von 6.257 \AA ($2\theta \approx 28.51^\circ$) gewählt. Diese innerhalb der ICDD-Datenbank als am zuverlässigsten gekennzeichneten Werte stimmen gut mit den für die binären Materialien durch die Abscheidung ohne Reaktivgas ermittelten überein [16].

Mit beiden Abscheidevarianten lässt sich $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$, wie die Ergebnisse zeigen, ohne Mischungslücke und Phasenseparation über den gesamten ternären Kompositionsbereich hinweg abscheiden, was in früheren Arbeiten nur bei Verwendung eines Zinksulfid-Targets erzielt werden konnte, während die Abscheidung vom Zinkoxid-Target zu unklaren Ergebnissen führte [9, 38]. Für die mit hohen Sauerstoffflüssen vom Zinksulfid-Target abgeschiedenen Schichten nähert sich der Gitterparameter c gut dem Literaturwert für Zinkoxid an. Im Gegensatz dazu weitet der Gitterparameter c für die Schichten, die bei hohen Schwefelwasserstoffflüssen vom Zinkoxid-Target abgeschieden wurden, über den Literaturwert von Zinksulfid hinaus auf, so dass die berechnete Komposition in diesem Fall theoretisch oberhalb von $x = 1$ liegen würde. Da dies jedoch keinen physikalischen Sinn besitzt, wurde in diesem Fall die Komposition mit $x = 1$ zugeordnet.

Die beobachtete Weitung des Kristallgitters lässt sich dadurch erklären, dass die mittels RF-Kathodenzerstäubung abgeschiedenen Materialien nicht zwangsläufig spannungsfrei aufwachsen, wodurch die Gitterkonstanten gestreckt oder gestaucht sein können. Zusätzlich ist bei der Verwendung von Schwefelwasserstoff zu erwarten, dass sich Wasserstoff im Gitter einbaut, der, z. B. auf Zwischengitterplätzen sitzend, ebenfalls zur beobachteten

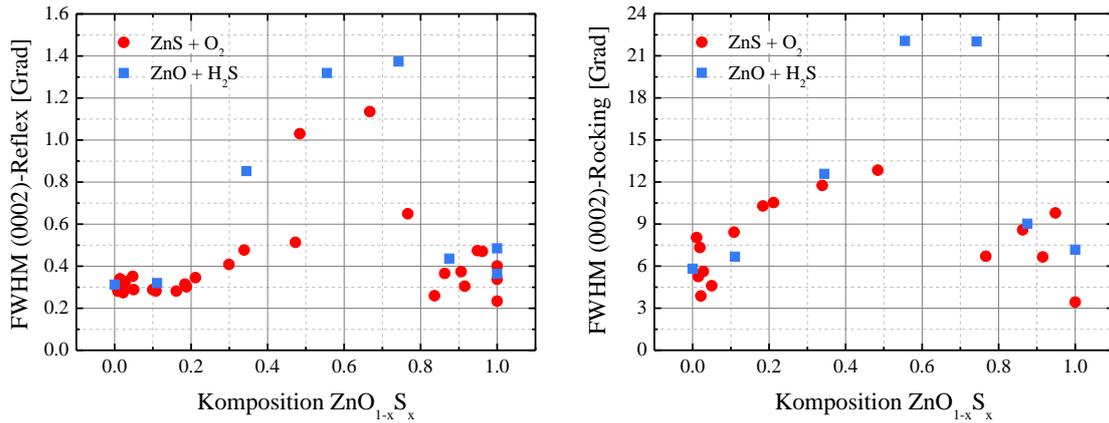


Abbildung 4.13.: Halbwertsbreite des (0002)-Reflexes (links) und der zugehörigen Rocking-Kurve (rechts) in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung für die Schichten, die bei 350°C vom Zinkoxid- und Zinksulfid-Target auf *c*-Saphir abgeschieden wurden.

Vergroößerung des *c*-Gitterparameters beitragen kann. Dass Verspannungen im Kristallgitter aller Voraussicht nach die Ursache sind, wird dadurch bestätigt, dass Schichten, die mit hohen Schwefelwasserstoffflüssen abgeschieden wurden, zum Teil bereits direkt beim Ausschleusen aus der Beschichtungskammer eine völlig zerrissene Oberfläche aufwiesen. In einigen Fällen konnten die Proben zunächst charakterisiert werden, allerdings erfolgte zu einem späteren Zeitpunkt spontan eine beginnende Rissbildung in den Schichten, die nach und nach die gesamte Oberfläche zerstörte.

Generell ist für die über VEGARDS-Gesetz berechnete Konzentration aufgrund von möglichen Verspannungen stets ein gewisser Fehler anzunehmen. Dieser sollte allerdings, bei Betrachtung der typischerweise beobachteten spannungsinduzierten Änderungen der Gitterparameter von mittels RF-Kathodenzerstäubung abgeschiedenen Materialien, im einstelligen Prozentbereich liegen. An der Lage der Datenpunkte für die Reaktivgasflüsse, bei denen mehrere Schichten abgeschieden wurden, ist zu erkennen, dass der Herstellungsprozess eine gute Reproduzierbarkeit in Bezug auf die Schichtkomposition gewährleistet. Lediglich die Komposition der beiden mit 3 sccm O_2 vom Zinksulfid-Target abgeschieden Schichten, die in dem Flussbereich liegen, wo die Komposition stark mit kleinen Flussänderungen variiert, fällt merklich unterschiedlich aus. Allerdings beträgt der Unterschied auch hier nur knapp 10 %.

Um die Kristallqualität im gesamten Kompositionsbereich zu untersuchen, wurde für die mit beiden Abscheidevarianten hergestellten Schichten die Halbwertsbreite des (0002)-Reflexes und die der zugehörigen Rocking-Kurve ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.13 gegen die berechnete Komposition aufgetragen. Sowohl für die ersten 20 % der oxidischen als auch der sulfidischen Seite liegt die Halbwertsbreite des 0002-Reflexes (linker Graph) für alle Schichten zwischen 0.2 und 0.5° , wobei sie auf der sulfidischen Seite etwas stärker streut. Im Zwischenbereich nimmt die Halbwertsbreite für die vom Zinkoxid-Target abgeschieden Schichten stark zu und erreicht Werte bis zu 1.4° . Für die vom Zinksulfid-Target abgeschiedenen Schichten ist prinzipiell das gleiche Verhalten zu beobachten, allerdings liegen die größten gefundenen Werte mit ca. 1.2° etwas niedriger.

4. Ergebnisse und Diskussion

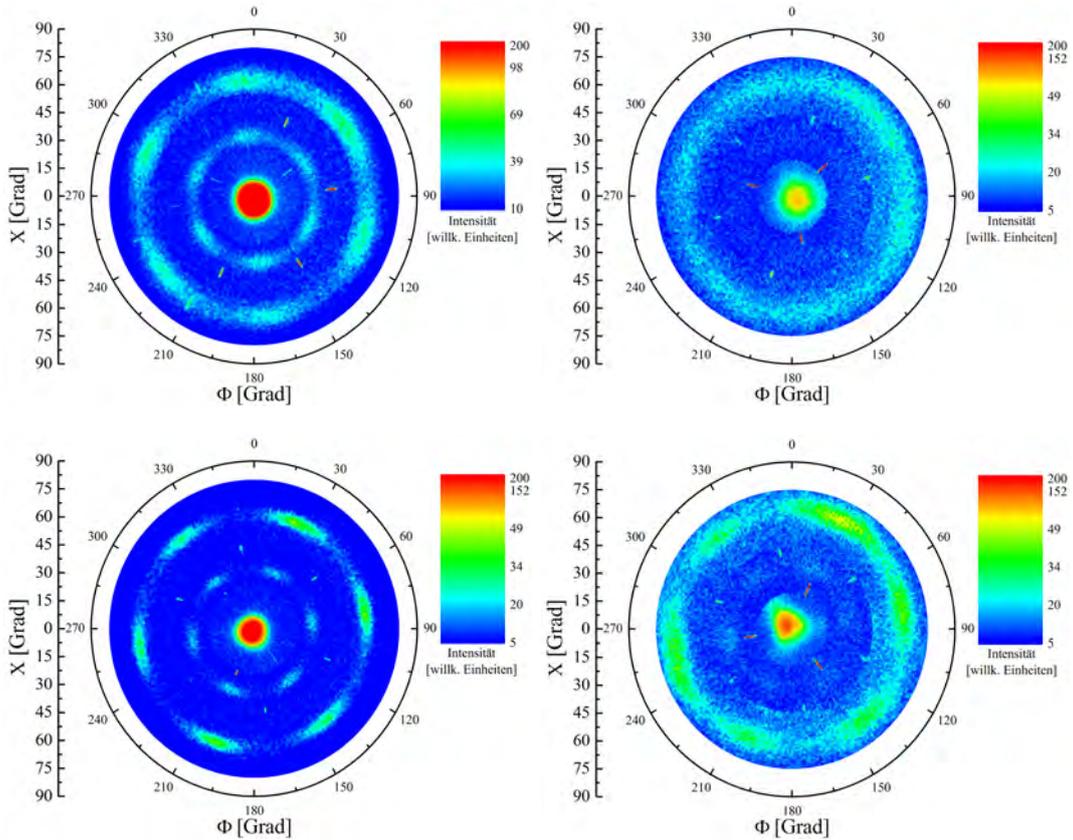


Abbildung 4.14.: Zusammengesetzte Polfigur der bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Schichten. Der 2Θ -Winkel wurde jeweils auf den (0002) - ($X = 0^{\circ}$), $(10\bar{1}3)$ - ($X \approx 32^{\circ}$) und $(10\bar{1}1)$ -Reflex ($X \approx 62^{\circ}$) eingestellt. Dargestellt sind Schichten mit $x \approx 0.75$ (links oben), $x \approx 0.1$ (rechts oben), $x \approx 0.02$ (links unten) und $x \approx 0.01$ (rechts unten).

Zusätzlich wurden auch für einzelne Schichten mit einer Materialzusammensetzung von $x \approx 0.50$ und $x \approx 0.75$ noch Halbwertsbreiten unter 0.7° bestimmt. Im Allgemeinen nimmt die Halbwertsbreite im mittleren Zusammensetzungsbereich allerdings stärker zu, als es alleine aufgrund von mikroskopischen Fluktuationen der Konzentration der beiden Anionen und der daraus resultierenden Legierungsverbreiterung zu erwarten wäre. Während sich im mittleren Zusammensetzungsbereich eine höhere Kristallqualität der vom Zinksulfid-Target abgeschiedenen Schichten bereits in der Halbwertsbreite des (0002) -Reflexes äußert, wird dies durch die Halbwertsbreite der zugehörigen Rocking-Kurve (rechter Graph), die ein Maß für die Homogenität der Kristallitausrichtung ist, noch verdeutlicht. Generell ist eine Erhöhung der Rocking-Kurven-Halbwertsbreite zu beobachten, wenn sich die Komposition von den binären Ausgangsmaterialien entfernt, für die sie zwischen 3° und 9° liegt. Allerdings liegen die größten gemessenen Werte bei der Abscheidung vom Zinksulfid-Target knapp unter 14° , während die Verwendung des Zinkoxid-Targets zu Halbwertsbreiten von bis zu 22° führt. Das im rechten Graph der Abbildung 4.13 etwas weniger Datenpunkte als im linken zu finden sind liegt daran,

dass für einige Serien, die speziell für thermoelektrische Untersuchungen abgeschieden wurden, lediglich eine Grundlagen-Analyse durchgeführt wurde, die die Ermittlung der Rocking-Kurven-Halbwertsbreite nicht beinhaltet.

Strukturelle Eigenschaften - 4-Kreis-Diffraktometer

In Abbildung 4.14 sind exemplarisch die mit dem 4-Kreis-Diffraktometer aufgenommenen, zusammengesetzten Polfiguren für vier verschiedene Materialkompositionen dargestellt. Generell war ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis im ternären Mischbereich für alle Reflexe mit $X \neq 0^\circ$ zu beobachten, was aufgrund der reduzierten Beugungsintensität des (0002)-Reflexes in den Θ -2 Θ -Messungen (Abbildung 4.14) zu erwarten war. Durch eine Erhöhung der Integrationszeit während der Messung konnte dies jedoch etwas verbessert werden. Dennoch waren nur Untersuchungen an den vom Zinksulfid-Target abgeschiedenen Schichten möglich, die, wie zuvor gezeigt, eine höhere Beugungsintensität liefern. Der 2 Θ -Winkel wurde jeweils auf den (0002)- ($X = 0^\circ$), (10 $\bar{1}$ 3)- ($X \approx 32^\circ$) und (10 $\bar{1}$ 1)-Reflex ($X \approx 62^\circ$) der Wurtzitstruktur eingestellt, da diese die höchste Signalintensität aufwiesen.

Während für die Zinksulfid-Ausgangsschichten noch eine ausgeprägte *in-plane*-Orientierung der einzelnen Kristallite untereinander zu beobachten war, lässt diese im Mischbereich deutlich nach. Am Beispiel der $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schicht mit $x \approx 0.75$ (links oben) ist zu erkennen, dass die 6 einzelnen Intensitätsmaxima der (10 $\bar{1}$ 3)- und (10 $\bar{1}$ 1)-Reflexe zu einer ringförmigen Struktur aufweichen. Allerdings ist eine Signalerhöhung an den Φ -Positionen, die mit den [10 $\bar{1}$ l]-Richtungen des Saphir-Substrats übereinstimmen, noch gut zu erkennen. Dies ist an der Lage der (10 $\bar{1}$ 7)-Reflexe ($X \approx 24.2^\circ$) zu erkennen, die, wie schon bei den Messungen an der reinen Zinkoxidschicht, aufgrund der großen Spaltbreite und der Nähe der 2 Θ -Lage zu der des (10 $\bar{1}$ 3)-Reflexes, bei dessen Aufnahme ebenfalls erfasst werden. Zu höheren Sauerstoffkonzentrationen hin weichen die Einzelreflexe im Mischbereich immer weiter zu einer Ringstruktur auf, die selbst für Kompositionen mit $x \approx 0.10$ (rechts oben), nahe der vollständigen Oxidation, noch zu beobachten ist. Erst bei $x \approx 0.02$ (links unten), wo auch in den Θ -2 Θ -Messungen ein erneuter Anstieg der Beugungsintensität zu beobachten war, bilden sich neuerlich einzelne Reflexe aus, wobei wie gehabt [10 $\bar{1}$ l]-Richtungen von Substrat und Schicht übereinstimmen. Bei weiterer Erhöhung des Sauerstoffflusses schlägt sich die schon in den Θ -2 Θ -Diffraktogrammen beobachtete Verschlechterung der Kristallqualität ebenfalls in der *in-plane*-Orientierung nieder, was an dem neuerlichen Aufweichen in ringförmige Strukturen zu erkennen ist.

Reflexe der kubischen Zinkblendestruktur konnten für keine der $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten gefunden werden. Es bewahrheitet sich demnach die Erwartung, dass das abgeschiedene Material über den gesamten Kompositionsbereich hinweg primär in der hexagonalen Wurtzitstruktur aufwächst. Allerdings können, vor allem im sulfidischen Bereich, wie die Messungen an den Zinksulfidschichten gezeigt haben, kleinere Anteile der kubischen Phasen infolge von Stapelfehlern nicht völlig ausgeschlossen werden.

Morphologische Eigenschaften

Die Untersuchung der Oberfläche mit dem Rasterkraftmikroskop zeigte, dass für den gesamten Kompositionsbereich, unabhängig vom verwendeten Target, polykristallines

4. Ergebnisse und Diskussion

Target	x	RMS-Rauheit [nm] $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ Aufnahme	RMS-Rauheit [nm] $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Aufnahme	Korngröße [nm]
ZnS	1	4.66	6.99	150 ± 50
ZnS	0.86	1.58	2.10	120 ± 30
ZnS	0.48	1.85	2.46	130 ± 30
ZnS	0.21	4.88	5.30	170 ± 30
ZnS	0.03	4.49	5.81	160 ± 30
ZnO	0	4.59	6.14	150 ± 50
ZnO	0.11	0.71	0.77	150 ± 50
ZnO	0.34	1.16	4.38	100 ± 30
ZnO	0.56	2.25	3.16	150 ± 50
ZnO	0.74	2.53	4.42	150 ± 50
ZnO	0.87	2.66	4.73	150 ± 50
ZnO	1	2.64	6.52	250 ± 100

Tabelle 4.3.: Aus den Rasterkraftmikroskopaufnahmen ermittelte RMS-Rauheit und mittlere Korngröße der $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten, die vom Zinkoxid- bzw. Zinksulfid-Target bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschieden wurden. Es wurden jeweils Materialzusammensetzungen gewählt, die sich gleichmäßig über den gesamten Kompositionsbereich verteilen.

Material abgeschieden wird, was sich in einer ausgeprägten Kornstruktur widerspiegelt. In Tabelle 4.3 sind die ermittelten RMS-Rauheiten und Korngrößen aufgelistet, wobei jeweils eine Aufnahme mit $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ und $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ausgewertet wurde. Für beide Targetvarianten nimmt die Schichtrauheit bei Zugabe kleiner Reaktivgasflüsse zunächst deutlich ab und steigt anschließend zur vollständigen Oxidation bzw. Sulfidierung hin an, bis sie annähernd den Ausgangswert erreicht. Die aus den $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Aufnahmen bestimmte Rauheit ist generell etwas größer als die aus den $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ Aufnahmen bestimmte, da bei Erhöhung der Vergrößerung gezielt glatte Oberflächenbereiche ausgewählt wurden. Der Unterschied ist jedoch gering, was, wie bereits für die binären Ausgangsmaterialien beschrieben, die Homogenität der Probenoberfläche über weite Bereiche verdeutlicht.

Im Gegensatz zu der durch die Röntgenbeugungsuntersuchungen, aufgrund der größeren Halbwertsbreite des (0002)-Reflexes, suggerierte Verringerung der Kristallitgröße senkrecht zur Oberfläche, der Zusammenhang ist hierbei über die SCHERRER-Formel gegeben, bleibt die mittlere laterale Korngröße bei Änderung der Materialzusammensetzung annähernd gleich [69]. Auch die Größenverteilung der einzelnen Kristallite innerhalb einer Schicht ändert sich nur wenig. Lediglich für das, vom Zinkoxid-Target abgeschiedene, vollständig sulfidierte Material ist eine deutliche Erhöhung der Korngröße zu beobachten.

Optische Eigenschaften

Die Transmissionsmessungen zeigen, dass, wie schon in früheren Arbeiten gefunden, von den beiden binären Materialien ausgehend zunächst eine Verschiebung des Einsatzpunktes der Fundamentalabsorption zu größeren Wellenlängen bzw. kleineren Energien zu beobachten ist. Dies vermittelt schon der optische Ersteindruck der Beschichtung,

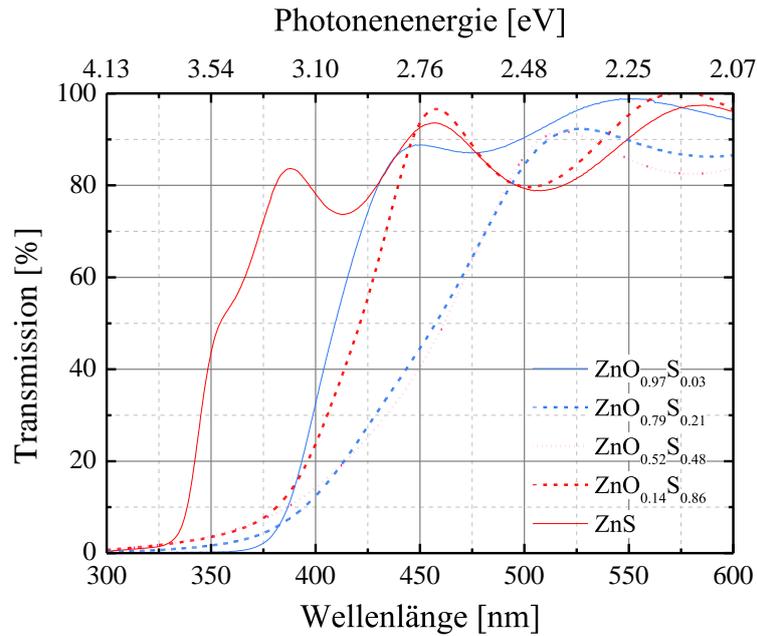


Abbildung 4.15.: Transmissionsverhalten der bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten im Wellenlängenbereich um den Einsatzpunkt der Fundamentalabsorption. Dargestellt sind beispielhaft 5 Schichten, die vom Zinksulfid-Target abgeschieden wurden und sich relativ gleichmäßig über den Kompositionsbereich verteilen.

da im mittleren Kompositionsbereich eine deutlich sichtbare gelbliche bis teilweise sogar grünliche Färbung auftritt. Zusätzlich zur Verschiebung ist der Anstieg der Fundamentalabsorption für die Schichten im mittleren Kompositionsbereich deutlich flacher. Letzteres wird voraussichtlich durch eine erhöhte Anzahl an Defektzuständen innerhalb der Bandlücke, aufgrund der verringerten Kristallqualität, verursacht. Durch diese sogenannten Bandausläufer treten Absorptionsprozesse, wie bereits im Abschnitt zu den binären Ausgangsmaterialien beschrieben, schon bei Energien unterhalb der eigentlichen Bandlückenenergie auf. Die Steilheit der Fundamentalabsorptionskante ließ sich stets mit der Kristallqualität, die z. B. in der Halbwertbreite des (0002)-Reflexes in Abbildung 4.13 widerspiegelt wird, korrelieren. Im Stöchiometriebereich um die binären Verbindungen fällt sie dementsprechend auch im Falle von Zinkoxid abgeschieden vom Zinksulfid-Target und umgekehrt steiler aus. Abbildung 4.15 zeigt beispielhaft das Transmissionsverhalten von 5 Schichten, deren Komposition relativ gleichmäßig über den gesamten Mischbereich verteilt ist. Die dargestellten Messungen erfolgten alle an vom Zinksulfid-Target abgeschieden Schichten. Für die unter Verwendung des Zinkoxid-Targets hergestellten Schichten ist qualitativ das gleiche Verhalten zu beobachten.

Über das bereits am Beispiel der binären Ausgangsmaterialien beschriebene Verfahren kann die Bandlückenenergie in Abhängigkeit von der Komposition bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16 aufgetragen. Zusätzlich markiert die gestrichelte schwarze Linie, die von Meyer et al. an ihren Messwerten durchgeführte Anpassung nach Gleichung (2.2) (auf Seite 12) [9, 39]. Der Vergleich zwischen den Schichten, die unter Verwendung des Zinkoxid- (blaue Quadrate) und Zinksulfid-Targets (rote Punk-

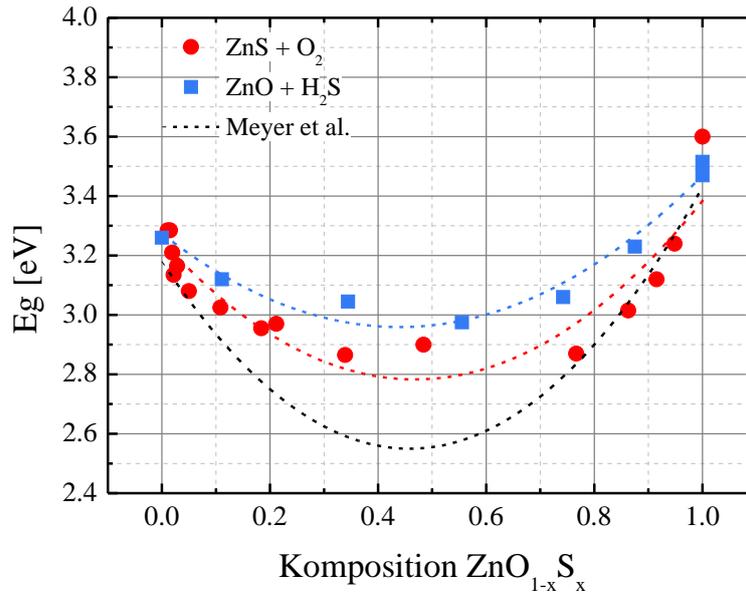


Abbildung 4.16.: Aus den Transmissionsmessungen bestimmte Bandlückenenergie in Abhängigkeit von der Komposition für die vom Zinksulfid- und Zinkoxid-Target bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt die Anpassung nach Gleichung (2.2), die von Meyer et al. an ihren Werten durchgeführt wurde [9, 39]. Die gestrichelte rote und blaue Linie zeigt die Anpassungen an die Messpunkte nach dem gleichen Modell.

te) abgeschieden wurden, zeigt, dass der gebogene Verlauf der Bandlückenenergie in ersterem Fall weniger stark hervortritt. Generell liegen alle ermittelten Energiewerte über denen von Meyer et al., die ihre Proben von einem Zinksulfid-Target abgeschieden haben [9, 39]. Lediglich nahe der binären Materialien im Bereich $0 < x < 0.10$ und $0.75 < x < 1$ ist eine gute Übereinstimmung mit den ebenfalls vom Zinksulfid-Target abgeschiedenen Schichten zu erkennen.

Die Anpassung der Daten mittels Gleichung (2.2) liefert die in Tabelle 4.4 aufgelisteten Koeffizienten, wobei die Anpassung für beide Datensätze einzeln (rote und blaue gestrichelte Linie in Abbildung 4.16) und gemeinsam durchgeführt wurde (nicht im Graph gezeigt). Bedingt dadurch, dass die ermittelte Bandlückenenergie im mittleren Kompositionsbereich nur bis ca. 2.8 eV absinkt, fallen die aus den Anpassungen gewonnenen Werte des *bowing*-Parameters b niedriger aus, als die von Meyer et al. gefundenen 3 eV (minimale Bandlückenenergie dort ca. 2.5 eV) [9, 39]. Für das Materialsystem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ wurden bisher, wie in Abschnitt 2.3 (ab Seite 10) beschrieben, *bowing*-Parameter von ca. 2.0 bis 3.6 eV angegeben, wobei in einigen Veröffentlichungen keine Anpassung der Messdaten erfolgte. Die Größe von b wird bei der Anpassung durch Gleichung (2.2) maßgeblich von den beiden Energien E_{ZnS} und E_{ZnO} beeinflusst, die entweder fest vorgegeben oder als freier Parameter behandelt werden können. Im Fall von Meyer et al. und den in Tabelle 4.4 gelisteten Werten wurde letzterer Ansatz verfolgt, wodurch vor allem für reines Zinksulfid die Bandlückenenergie niedriger ausfällt als der für das Ausgangsmaterial bestimmte Wert (bei Meyer et al. $E_{\text{ZnS}} = 3.48$) [9, 38]. Werden E_{ZnS}

Datenpunkte	E_{ZnS} [eV]	E_{ZnO} [eV]	b [eV]
ZnS + O ₂	3.38	3.26	2.1 ± 0.3
ZnO + H ₂ S	3.47	3.27	1.6 ± 0.2
Alle Daten	3.42	3.24	1.9 ± 0.2

Tabelle 4.4.: Koeffizienten für die Anpassung der Abhängigkeit der Bandlückenenergien von der Materialkomposition nach Gleichung (2.2) für die bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten.

und E_{ZnO} auf den ermittelten Randpunkten von 3.61 bzw. 3.28 eV festgehalten, ergeben sich deutlich höhere *bowing*-Parameter, allerdings schmiegt sich die Anpassungskurve beträchtlich schlechter an die Datenpunkte an, da vor allem der steile Abfall auf der sulfidischen Seite nicht richtig wiedergegeben werden kann.

Wird anstelle des *bowing*-Parameters, der wie beschrieben stark von der Anpassungsart abhängt, die Energielage der Bandlücke im Mischbereich zum Vergleich herangezogen, so ist festzustellen, dass diese in den verschiedenen Arbeiten recht unterschiedlich ausfällt. Dabei ist kein eindeutiger Trend für die mit verschiedenen Herstellungsverfahren, wie Kathodenzerstäubung, PLD oder Spray-Pyrolyse, abgeschiedenen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten zu erkennen. Die niedrigsten Energiewerte sind in den Veröffentlichungen von Meyer et al. (RF-Kathodenzerstäubung) und Platzer-Björkman et al. (ALD) zu finden, die beide auf ca. 2.5 eV kommen [38, 43]. Extremfälle nach oben stellen die Publikationen von Sanders et al. (Spray-Pyrolyse) und Deulkar et al. (PLD) dar, die als Minimalwert nur ca. 3.15 bis 3.25 eV bei $x \approx 0.50$ angeben, wobei die Phasenreinheit des abgeschiedenen Materials im Mischbereich fraglich ist [44, 70]. Pan et al. fanden für das gleiche Herstellungsverfahren wie Meyer et al. bei vergleichbarer Substrattemperatur eine Minimalenergie von ca. 2.8 eV, erhielten allerdings mit 2.9 eV einen ähnlichen Wert für b , da sie die Grenzenergien E_{ZnS} und E_{ZnO} höher ansetzten [41]. Eine minimale Energie von ca. 2.8 eV, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurde, findet sich ebenfalls in der Veröffentlichung von Minemoto et al., die ihre Schichten durch RF-Kathodenzerstäubung von zwei Targets (Zinkoxid und Zinksulfid) hergestellt haben [71].

Es stellt sich somit die Frage, warum die Ergebnisse für die minimale Bandlückenenergie in den verschiedenen Arbeiten signifikant unterschiedlich ausfallen, und ob es sich dabei um wirkliche physikalische Unterschiede handelt oder die verwendete Bestimmungsmethode fehlerbehaftet ist. Um Letzterem nachzugehen, ist in Abbildung 4.17 das Quadrat des Absorptionskoeffizienten gegen die Photonenenergie in zwei verschiedenen Skalierungen aufgetragen. Es sind abermals beispielhaft die 5 Schichten gezeigt, deren Transmissionsverlauf in Abbildung 4.15 dargestellt ist. Der Vergleich der beiden Ausschnitte zeigt, dass der Wert der ermittelten Bandlückenenergie maßgeblich davon abhängt, in welchem Bereich die lineare Anpassung angesetzt wird, da je nach Auftragung auch schon Bereiche bei niedrigen Werten von α^2 als linear interpretiert werden können. Würde eine Anpassung z. B., wie im rechten Graph in Abbildung 4.17, direkt zu Beginn des Einsatzpunktes der Fundamentalabsorption erfolgen, so fiel der Wert für die minimale Bandlückenenergie auf etwa 2.5 eV. Allerdings würde auf diese Weise die Energie der Bandlücke von Zinksulfid nur ca. 3.25 eV betragen, was deutlich zu niedrig

4. Ergebnisse und Diskussion

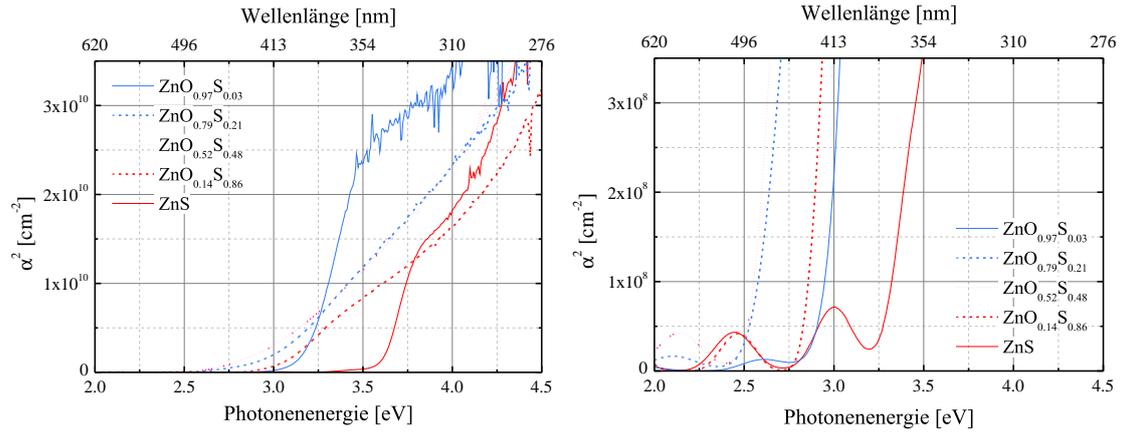


Abbildung 4.17.: Auftragung von α^2 gegen die Photonenenergie in zwei unterschiedlichen Skalierungen zur Verdeutlichung möglicher Fehlerquellen bei der Bestimmung der Bandlückenenergie. Es sind jeweils die selben 5 Schichten wie in Abbildung 4.15 gezeigt.

ist.

Die in Abbildung 4.16 aufgetragenen Werte wurden daher alle im Bereich, bevor die Transmission soweit abgenommen hat, dass das Messsignal ins Rauschen übergeht, angepasst. Dies entspricht dem im linken Graph in Abbildung 4.17 dargestellten Ausschnitt, in dem der linear verlaufende Abschnitt gut zu erkennen ist. Eine Anpassung in diesem Bereich ist sinnvoll, da der Beginn der Fundamentalabsorption zunächst primär von den, durch die schon erwähnten Defektzuständen hervorgerufenen, Bandausläufern dominiert wird. Dies entspricht noch nicht dem eigentlichen Band-zu-Band-Übergang im Material, der erst bei höheren Energien einsetzt und zu dem erwarteten linearen Anstieg führen sollte.

Inwiefern die Anpassung in den jeweiligen Veröffentlichungen erfolgte, kann nicht immer nachvollzogen werden. Es lässt sich allerdings zusammenfassend feststellen, dass der durch die hohe Defektdichte im Mischbereich hervorgerufene flache Anstieg der Fundamentalabsorptionskante und die damit verbundenen Schwierigkeiten bzw. möglichen Fehlinterpretationen bei der Anpassung der Absorptionskurven eine mögliche Ursache für die unterschiedlich ausfallenden Werte sein kann. Im direkten Vergleich mit den Ergebnissen von Meyer et al. ist noch hervorzuheben, dass dort die Bestimmung anhand der gemessenen optischen Dichte durchgeführt wurde, wodurch der Einfluss der Schichtdicke vernachlässigt wird. Dies kann zusätzlich zum Unterschied der Messergebnisse beitragen und kann auch erklären, wieso in diesem Fall die ermittelte Energie der Bandlücke bei kleinerer Schichtdicke größer ausfällt (Vergleiche dazu Seite 86 der Dissertation von Dr. Thorsten Krämer, aus der die Daten von Meyer et al. stammen) [9, 38].

Persson et al. stellten an ihren Schichten im mittleren Kompositionsbereich fest, dass eine Anpassung nach dem Verfahren von Tauc et al., das für amorphe Schichten gilt, den Verlauf der Fundamentalabsorption besser beschreibt [43, 46, 72]. Ähnliches konnte an den im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten nicht beobachtet werden, was sich durch die wesentlich bessere Kristallqualität im gesamten Kompositionsbereich begründen lässt.

Elektrische Eigenschaften

Die Analyse der elektrischen Eigenschaften der nominell undotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten zeigte, dass bei Verwendung des Zinkoxid-Targets im Bereich $0 < x < 0.11$ und bei der Abscheidung vom Zinksulfid-Target nur für $0 < x < 0.05$ eine messbare Leitfähigkeit zu finden ist. In Tabelle 4.5 sind die bei Raumtemperatur mittels HALL-Effekt-Messungen ermittelten elektrischen Kenngrößen aufgelistet. Dass bei Verwendung des Zinkoxid-Targets unter Zugabe von Schwefelwasserstoff für höhere Schwefelkonzentrationen noch leitfähiges Material abgeschieden wird, lässt sich aller Voraussicht nach durch den zusätzlichen Einbau von Wasserstoff aus dem Reaktivgas (H_2S) erklären (siehe Abschnitt 4.2 zur Dotierung mit Wasserstoff, ab Seite 70). Während die Dichte der freien Ladungsträger bis $x \approx 0.11$ im Vergleich zur Zinkoxid-Ausgangsschicht um etwas mehr als eine Größenordnung abnimmt, bleibt deren HALL-Beweglichkeit annähernd unverändert. Für die nächste Schicht aus dieser Serie mit $x \approx 0.34$ war es nicht mehr möglich, elektrische Messungen durchzuführen, da das Material zu hochohmig war.

Unter Zugabe von Sauerstoff bei der Abscheidung vom Zinksulfid-Target ist nur für Reaktivgasflüsse, bei denen das Schichtmaterial kurz vor der vollständigen Oxidation steht, eine messbare Leitfähigkeit zu beobachten. Zunächst kann allerdings, bedingt durch den hohen spezifischen Widerstand und die damit verbundenen Messschwierigkeiten (siehe Abschnitt A.1.4, ab Seite 139), die freie Ladungsträgerdichte und HALL-Beweglichkeit nicht eindeutig bestimmt werden. Bei weiterer Erhöhung des Sauerstoffflusses ergibt sich eine n -Typ-Leitfähigkeit mit Ladungsträgerdichten von $n \approx 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und einer HALL-Beweglichkeit, wie bei den Schichten vom Zinkoxid-Target, von ca. $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Wird der Sauerstofffluss weiter erhöht, ist ein erneuter Anstieg des spezifischen Schichtwiderstandes festzustellen, so dass Dichte und HALL-Beweglichkeit der freien Ladungsträger wiederum nicht mehr eindeutig gemessen werden können. Der Übergang korreliert hier mit der in den Röntgenbeugungsexperimenten gefundenen Verschlechterung der Kristallqualität für hohe Sauerstoffflüsse. Zusätzlich ist bekannt, dass der spezifische Widerstand von Zinkoxidschichten, die mittels Kathodenzerstäubung abgeschieden werden, stark ansteigt, wenn ein gewisses Übermaß an Sauerstoff während des Beschichtungsprozess angeboten wird [52, 73].

Target	x	ρ [Ωcm]	n [cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]	Typ
ZnO	0	0.46	$6.20 \times 10^{18} \pm 5 \times 10^{16}$	2.18 ± 0.02	n
ZnO	0.11	7.02	$2.74 \times 10^{17} \pm 3 \times 10^{15}$	3.25 ± 0.30	n
ZnS	0.05	101.03	nicht eindeutig	nicht eindeutig	?
ZnS	0.022	59.96	$3.6 \times 10^{16} \pm 5.7 \times 10^{15}$	2.87 ± 0.45	n
ZnS	0.019	57.70	$3.8 \times 10^{16} \pm 1.7 \times 10^{16}$	2.76 ± 0.93	n
ZnS	0.015	152.22	nicht eindeutig	nicht eindeutig	?

Tabelle 4.5.: Elektrische Kenngrößen der bei 350°C auf c -Saphir abgeschiedenen, undotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten. Die Daten wurden mit HALL-Effekt-Messungen bei Raumtemperatur bestimmt. Für den spezifischen Widerstand ρ ist kein statistischer Fehler angegeben, da dieser erst in der vierten Nachkommastelle liegt.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Aufgrund der für die minimale Bandlückenenergie beobachteten leichten Abweichungen zu den Ergebnissen von Meyer et al. wurde die über das VEGARDSche Gesetz berechnete Materialzusammensetzung für einige Schichten mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. x-ray photoelectron spectroscopy) überprüft [9, 39]. Dazu wurden abermals die 5 Schichten untersucht, die schon in den Abbildungen 4.15 und 4.17 repräsentativ für den gesamten Mischbereich ausgewählt wurden. Daher ist auch eine Schicht mit $x \approx 0.84$ enthalten, die in den Bereich zwischen $0.50 < x < 1$ fällt, für den Meyer et al. keine Messwerte veröffentlicht haben [9, 38, 39]. Zur Quantifizierung der Elementverteilung wurden aus den aufgenommenen Übersichtsmessungen die Bindungsenergien der Zn $2p_{3/2}$ -, S $2p_{3/2}$ - und O $1s$ -Orbitale bestimmt und eine detaillierte Aufnahme des zugehörigen Signalabschnitts erstellt. Um die auf der Oberfläche adsorbierten Verunreinigungen zu beseitigen, wurde durch den Beschuss mit Argonionen die Oberfläche in 2 Schritten abgetragen und danach jeweils eine neuerliche Messung durchgeführt.

Die Ergebnisse der Elementquantifizierung sind im linken Graph in Abbildung 4.18 gegen die aus dem Gitterparameter c bestimmte Komposition aufgetragen. Der Parameter x wurde dabei aus dem Verhältnis des metallisch gebundenen Sauerstoff- und Schwefelanteils bestimmt. Auf diese Weise lässt sich bereits mit Hilfe der an der Oberfläche aufgenommenen Spektren eine Quantifizierung durchführen, da sich der in Verunreinigungen hauptsächlich an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffanteil von dem an Zink gebundenen Anteil separieren lässt. In den Messdaten aus tieferen Schichtregionen ist, je nach Verunreinigungsgrad der Oberfläche, nach dem ersten oder zweiten Abtragen kein Kohlenstoffsignal mehr zu finden, so dass sich die Analyse des Sauerstoffsignals einfacher gestaltet. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Zerstäubung der Oberfläche einzelne Elemente bevorzugt abgetragen werden und daraus resultierend Abweichungen von der ursprünglichen Elementkonzentration erzeugt werden. Dies ist z. B. bei Untersuchungen an Kupferoxid-Dünnschichten ein bekanntes Problem [66].

Im Mittel zeigt sich für die in den verschiedenen Tiefen berechnete Materialzusammensetzung eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Strukturanalyse, so dass die Gültigkeit des VEGARDSchen Gesetzes für mittels Kathodenzerstäubung abgeschiedenes $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ bestätigt werden kann. Generell nimmt der Schwefelgehalt nach jeder Abtragung durch den Ionenbeschuss etwas ab, was entweder durch präferentielles Auslösen von Schwefelatomen oder eine inhomogene Schichtzusammensetzung hervorgerufen wird. Da aufgrund der verwendeten Beschussparameter alle Aufnahmen noch in den obersten 100 nm der Schicht erfolgten, ist eine stark inhomogene Materialzusammensetzung jedoch nicht zu erwarten. Selbst nach unzureichender Targetkonditionierung auftretende, anfängliche Kompositionsgradienten, sollten in dieser Region schon in ein Aufwachsen mit gleichmäßiger Elementzusammensetzung übergegangen sein.

Anhand der gemessenen Bindungsenergie eines Orbitals lassen sich Rückschlüsse auf die chemische Umgebung des zugehörigen Elements und die vorhandenen Bindungen ziehen. He et al. fanden für ihre mit PLD abgeschiedenen Schichten ($x < 0.23$ und $0.94 < x$) eine entsprechende Verschiebung des Zn $2p_{3/2}$ -Photoelektronensignals [37]. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die in den XPS-Messungen gefundene Bindungsenergie zusätzlich durch eine elektrische Aufladung der Probe verschoben sein kann. Eine Methode, die nicht durch Aufladungseffekte beeinflusst wird, ist die Analyse des Abstandes zwischen der Energieposition eines Photoelektronensignals und der des zugehörigen AU-

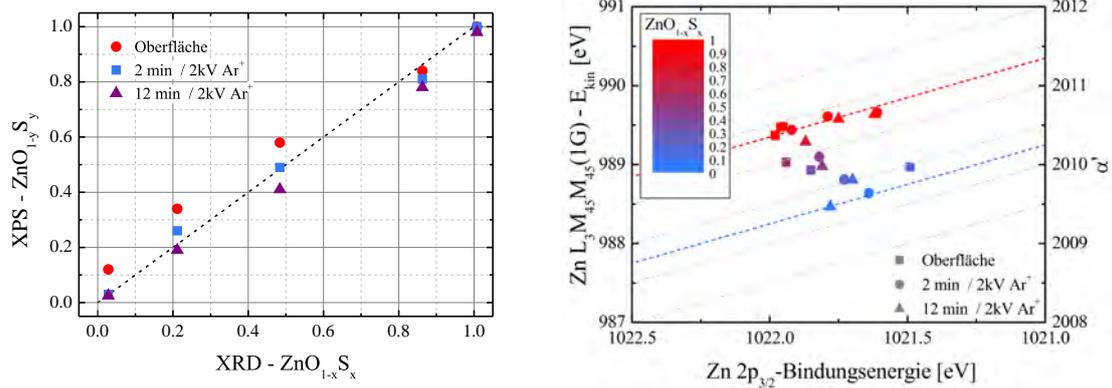


Abbildung 4.18.: Ergebnisse der Untersuchungen von 5 ausgewählten undotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie.

Links: Aus der durchgeführten Quantifizierung berechnete Materialzusammensetzung aufgetragen gegen die Ergebnisse gemäß VEGARDS-Gesetz aus der Strukturanalyse. Die gestrichelte Linie markiert die $x = y$ Werte.

Rechts: Auftragung des modifizierten AUGER-Parameters α' nach Wagner zur Analyse der chemischen Umgebung der Zinkatome. Die gestrichelten Linien markieren die Literaturwerte von Zinkoxid (blau) und Zinksulfid (rot) [74–76].

GERelektronensignals, da beide durch eine Probenaufladung gleichermaßen verschoben würden. Dies wurde für das $\text{Zn } 2p_{3/2}$ -Orbital und das zugehörige $\text{Zn } L_3M_{45}M_{45}(1G)$ -AUGERelektronensignal ausgewertet.

Die Auftragung der Ergebnisse nach Wagner ist im rechten Graphen der Abbildung 4.18 zu sehen, wobei abermals die Ergebnisse sowohl aus den Oberflächenaufnahmen als auch jeweils nach den Abtragungsschritten eingezeichnet sind [74]. Da der für die Analyse der chemischen Umgebung relevante AUGER-Parameter ursprünglich von Wagner durch die Addition der kinetischen Energie von Photoelektron und AUGERelektron definiert wurde, erstere jedoch von der verwendeten Anregungsenergie abhängt, ist der modifizierte AUGER-Parameter α' aufgetragen, der sich durch Addition der Bindungsenergie des untersuchten Orbitals und der kinetischen Energie des AUGERelektrons berechnet. Zusätzlich zu den Datenpunkten sind die Literaturwerte für den modifizierten AUGER-Parameter von Zinkoxid ($\alpha' = 2010.25$, blaue gestrichelte Linie) und Zinksulfid ($\alpha' = 2011.35$, rote gestrichelte Linie) eingezeichnet [75, 76]. Es zeigt sich, dass α' relativ gleichmäßig mit der Materialzusammensetzung verschiebt und auch die Literaturwerte der binären Materialien gut getroffen werden. Dies bestätigt, wie es durch die Anwendbarkeit des VEGARDSchen Gesetzes schon verdeutlicht wird, dass sich die Anionen im ternären Mischsystem gleichmäßig durchmischen und keine einzelnen Anhäufungen von Zinkoxid- und Zinsulfidphasen ausgebildet werden.

4.1.3. Schichtdickenbestimmung und Dispersion des Brechungsindex

Die in den bisher gezeigten Transmissions- und Reflexionsspektren stets präsente Abfolge von lokalen Hoch- und Tiefpunkten entsteht, wie schon in Abschnitt 4.1.1 (ab Seite 27) beschrieben, durch Interferenz der an der Schichtoberfläche und der Schicht-Substrat-Grenze reflektierten Strahlungsanteile. Über den Gangunterschied einzelner Strahlen, die verschiedene optische Wege in der Schicht durchlaufen, lassen sich die Wellenlängenlagen der Intensitätsmaxima bei Betrachtung einer Reflexionsgeometrie über

$$2d\sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2 \alpha} = (m + \frac{1}{2})\lambda \quad (m \in \mathbb{N}) \quad (4.6)$$

berechnen, wobei d die Schichtdicke, λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, $n(\lambda)$ die Dispersion des Brechungsindex, α der Einfallswinkel der Primärstrahlung zur Oberflächennormalen und m die Ordnung der konstruktiven Interferenz ist. Gleichung (4.6) berücksichtigt bereits, dass bei der Reflexion an der Schichtoberfläche ein Phasensprung von $\lambda/2$ auftritt, da diese am Übergang von einem optisch dünneren zu einem optisch dichteren Material erfolgt. Bei der Reflexion an der Schicht-Substrat-Grenze erfolgt dieser Phasensprung nicht, da sowohl Saphir ($n \approx 1.77$ bei 600 nm) als auch Kalk-Natron-Glas ($n \approx 1.51$ bei 600 nm) gegenüber Zinkoxid und Zinksulfid und dem ternären Mischsystem, wie im Folgenden bestätigt wird, die optisch dünneren Medien sind. Die Lage der Intensitätsminima ist entsprechend durch

$$2d\sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2 \alpha} = m\lambda \quad (m \in \mathbb{N}) \quad (4.7)$$

gegeben. Bei Untersuchungen in Transmissionsgeometrie sind die Gleichungen (4.6) und (4.7) zu vertauschen, da in diesem Fall kein Phasensprung berücksichtigt werden muss. Eine ausführliche Herleitung von Gleichung (4.6) und (4.7) kann den gängigen Experimentalphysikbüchern entnommen werden [77].

Ist $n(\lambda)$ bekannt, kann über

$$d = \frac{\Delta m}{2} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 \sqrt{n(\lambda_2)^2 - \sin^2 \alpha} - \lambda_2 \sqrt{n(\lambda_1)^2 - \sin^2 \alpha}} \quad (4.8)$$

die Schichtdicke d berechnet werden, wobei λ_1 und λ_2 die Positionen zweier Hoch- oder Tiefpunkte sind und $n(\lambda_1)$ und $n(\lambda_2)$ die Brechungsindexe für diese beiden Wellenlängen. Für die Berechnung wird die exakte Ordnung der verwendeten Extremstellen nicht benötigt, sondern lediglich deren Differenz Δm , die leicht aus der Anzahl der dazwischen befindlichen Extrema abgelesen werden kann. Der Einfallswinkel ist durch die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Reflexionsmessbühne mit $\alpha = 6^\circ$ fest vorgegeben. Im Falle einer Transmissionsmessung trifft der Strahl hingegen senkrecht auf die Oberfläche ($\alpha = 0^\circ$), so dass Gleichung (4.8) zu

$$d = \frac{\Delta m}{2} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 n(\lambda_2) - \lambda_2 n(\lambda_1)} \quad (4.9)$$

vereinfacht werden kann.

Um das beschriebene Verfahren zur Bestimmung von Schichtdicken einzusetzen, muss, wie bereits erwähnt, $n(\lambda)$ bekannt sein. Allerdings lässt sich das Prinzip auch umkehren,

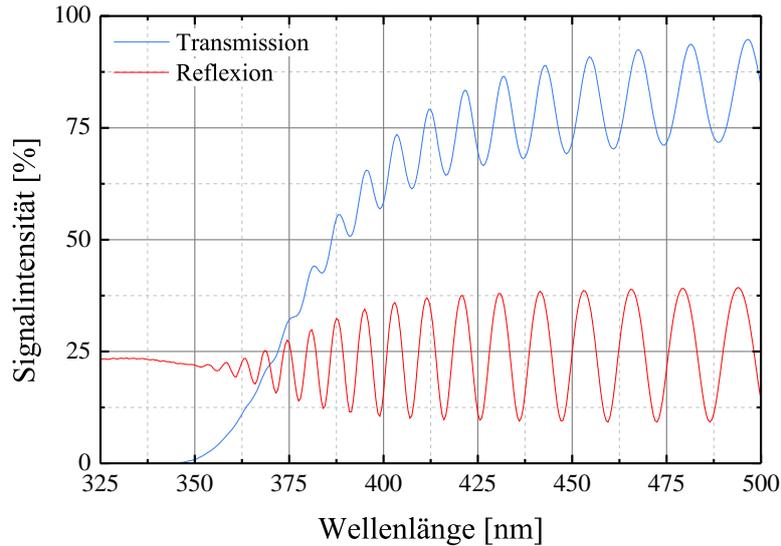


Abbildung 4.19.: *Transmissions- und Reflexionsspektrum einer ca. 1.3 μm dicken Zinksulfidschicht im Wellenlängenbereich um den Einsatzpunkt der Fundamentalabsorption.*

so dass bei bekannter Dicke d der Brechungsindex über Gleichung (4.6) und (4.7) an einzelnen Wellenlängenpositionen berechnet werden kann. Die auf diese Weise gewonnenen Daten können anschließend mit entsprechenden Dispersionsmodellen angepasst werden, um fehlende Werte zu inter- und extrapolieren. Zu diesem Zweck wurden für die binären Materialien und eine Komposition aus dem Mischbereich, die unter Verwendung des Zinksulfid-Targets hergestellt wurde, jeweils Probenreihen mit verschiedenen Schichtdicken abgeschieden. Alle Schichten wurden gezielt nichtleitend synthetisiert, um Einflüsse der freien Ladungsträgerdichte auf die optischen Eigenschaften zu verhindern. Für die Zinkoxidschichten, die auch undotiert eine messbare Leitfähigkeit besitzen, wurde dies durch die Zugabe von Sauerstoff während der Abscheidung erreicht. Die Komposition für die Untersuchung des Mischbereichs wurde ursprünglich mit $x \approx 0.50$ anvisiert, allerdings zeigten Untersuchungen mittels Röntgenbeugung, dass sich für alle Schichten eine Komposition mit $x = 0.37 \pm 0.02$ ergab. Die Abweichung vom erwarteten Wert ist dabei auf die Verwendung eines neuen Targets zurückzuführen, das vor der Herstellung installiert wurde. Dadurch ergab sich eine minimale Verschiebung des Parameterraums, was sich besonders im mittleren Kompositionsbereich bemerkbar macht, in dem sich kleine Änderungen des Sauerstoffflusses merkbar auf die abgeschiedene Materialzusammensetzung auswirken (vergleiche Abbildung 4.12 auf Seite 42).

Um die Schichtdicke möglichst exakt bestimmen zu können, wurde die Methode der Röntgenreflektometrie genutzt, mit der eine Genauigkeit von $\Delta d \approx 1 \text{ nm}$ und weniger erreicht werden kann. Allerdings können nur Schichten unterhalb von 150 bis 200 nm Dicke untersucht werden, wobei die Obergrenze stark durch die Rauheit der Materialoberfläche bestimmt wird. Infolgedessen existiert nur ein schmaler Bereich, in dem die Dicke akkurat bestimmt werden kann und schon erste Interferenzen in den optischen Messungen zu beobachten sind. Für die Berechnung des Brechungsindex nach den Gleichungen (4.6) und (4.7) wurde die Lage der Hoch- und Tiefpunkte sowohl in den

4. Ergebnisse und Diskussion

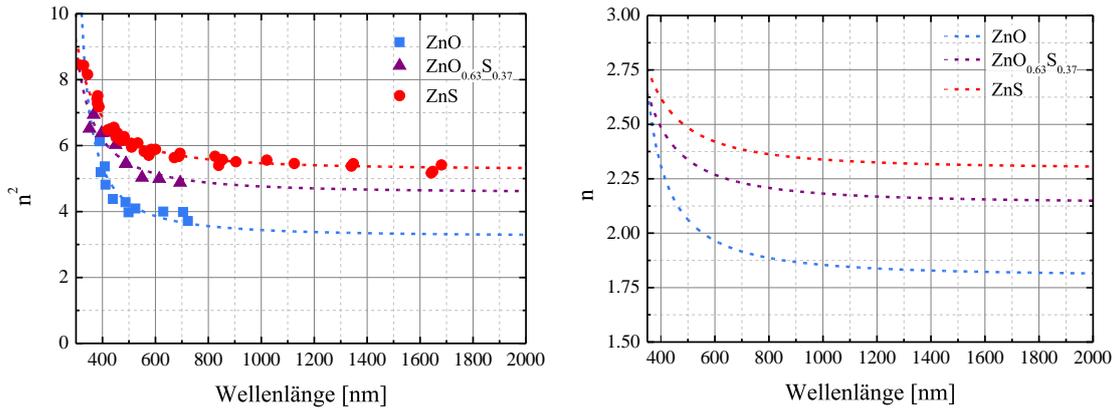


Abbildung 4.20.: Dispersion des Brechungsindex für Zinkoxid, $\text{ZnO}_{0.63}\text{S}_{0.37}$ und Zinksulfid.

Links: Auftragung von $n(\lambda)^2$ gegen die Wellenlänge. Die Symbole markieren die aus den optischen Messungen berechneten Datenpunkte und die gestrichelten Linien zeigen Anpassungskurven nach Gleichung (4.10).

Rechts: Darstellung der aus den Anpassungen ermittelten Verläufe von $n(\lambda)$ für die drei untersuchten Materialkompositionen.

aufgenommenen Transmissions- als auch in den Reflexionsspektren ermittelt. Letztere bieten den Vorteil, dass im Bereich der Fundamentalabsorption die Lage der Extrema genauer bestimmt werden kann, da sie nicht durch den einsetzenden Intensitätsabfall überlagert werden, sondern sich lediglich die Amplitude zwischen Hoch- und Tiefpunkten verringert. Dies ist in Abbildung 4.19 gut zu erkennen, die exemplarisch Transmissions- und Reflexionsspektrum einer ca. $1.3\ \mu\text{m}$ dicken Zinksulfidschicht zeigt. An diesem Beispiel ist ferner gut zu sehen, dass die Wellenlängenpositionen der lokalen Hoch- und Tiefpunkte, wie schon in Abschnitt 4.1.1 erwähnt, bedingt durch den unterschiedlichen Einfallswinkel der Primärstrahlung gegeneinander verschoben sind. Anders als bei der Berechnung der Schichtdicke nach Gleichung (4.8) bzw. (4.9) wird für die Berechnung von $n(\lambda)$ die exakte Ordnung m des verwendeten Hoch- oder Tiefpunkts benötigt. Diese lässt sich für die untersuchten Schichten mit $d < 200\ \text{nm}$ jedoch gut bestimmen, da von langen Wellenlängen kommend die erste lokale Extremstelle, die im Spektrum auftritt, der 1. Ordnung entspricht. Zusätzlich führt selbst bei Unklarheit nur eine der möglichen Zuordnungen zu einer physikalisch sinnvollen Dispersion.

In Abbildung 4.20 sind im linken Graphen die für die drei Kompositionen berechneten Werte von $n(\lambda)$ quadratisch gegen die Wellenlänge aufgetragen. Der Anstieg zu kürzeren Wellenlängen hin zeigt, dass in allen Fällen normale Dispersion vorliegt. Für die Zinksulfidschicht konnten für Wellenlängen bis ca. $1700\ \text{nm}$ noch Werte ermittelt werden, während für Zinkoxid und $\text{ZnO}_{0.63}\text{S}_{0.37}$ eine Berechnung nur bis ca. $750\ \text{nm}$ möglich war. Dies liegt zum einen daran, dass für Zinksulfid der Brechungsindex generell höher ist, wodurch bei gleichbleibender Dicke die Extremstelle 1. Ordnung zu längeren Wellenlängen verschiebt und zum anderen daran, dass sich für die Zinksulfidschichten höhere Schichtdicken noch mittels XRR bestimmen ließen.

Um die Dispersion des Brechungsindex für ein Festkörpermaterial zu beschreiben, gibt

es verschiedene empirische Anpassungsmodelle, wie die nach CAUCHY, GLADSTONE-DALE, WEMPLE-DI DOMINICO und SELLMEIER [62, 78–80]. Für die Anpassung der experimentellen Daten wurde die SELLMEIER-Gleichung in 1. Ordnung verwendet (gestrichelte Linien im linken Graph in Abbildung 4.20), die durch

$$n(\lambda)^2 = A + B \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - C^2} \quad (4.10)$$

gegeben ist, wobei B und C Anpassungskoeffizienten sind und $A = 1$ gesetzt wird. Die aus den Anpassung der Messdaten ermittelten Dispersionen sind im rechten Graph der Abbildung 4.20 dargestellt. Es zeigt sich, dass beim Kompositionsübergang von $x = 0$ nach $x \approx 0.37$ schon ein großer Teil der Lücke zwischen dem Brechungsindex von Zinkoxid und Zinksulfid überbrückt wird, was sich auch in der Größenänderung der Anpassungskoeffizienten B und C niederschlägt, die in Tabelle 4.6 aufgelistet sind. Dieses Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen von Platzer-Björkman et al., die den Brechungsindex ihrer mittels ALD abgeschiedenen Materialien für eine Photonenenergie von 1.7 eV bestimmt haben und dabei ebenfalls beobachteten, dass die auftretende Verschiebung hauptsächlich im Bereich $x < 0.60$ stattfindet [43]. Die Ergebnisse aus dieser Veröffentlichung sind zusammen mit den über die gefundenen Anpassungskoeffizienten für eine Photonenenergie von 1.7 eV berechneten Werte von n , die in guter Übereinstimmung sind, ebenfalls in Tabelle 4.6 aufgelistet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Berechnung der Schichtdicke aus den aufgenommenen Transmissions- und Reflektionsspektren in der Regel die Dispersion der Materialkomposition verwendet, die der Zusammensetzung der untersuchten Schicht am nächsten kam. Der Fehler, der sich durch diese Vorgehensweise ergibt, liegt im tolerierbaren Bereich, da selbst die Verwendung der Dispersion von Zinksulfid bei der Berechnung der Dicke einer Zinkoxidschicht und umgekehrt nur zu einem Fehler führt, der unter 20 % liegt. Für die meisten Analyseverfahren ist diese Genauigkeit völlig ausreichend und in den Fällen, wo eine höhere Genauigkeit gefordert wurde, was in der Regel für besonders dünne Schichten der Fall war, wurden zusätzliche XRR-Messungen durchgeführt.

x	n bei 1.7 eV [43]	n bei 1.7 eV	B	C [nm]
0	1.99	1.91	2.25 ± 0.15	277 ± 12
0.10	2.04			
0.20	2.10			
0.28	2.16			
0.37		2.22	3.57 ± 0.15	223 ± 11
0.40	2.22			
0.66	2.30			
1	2.35	2.38	4.27 ± 0.03	208.4 ± 2.5

Tabelle 4.6.: Aus den Anpassungen des Brechungsindex mit Gleichung (4.10) gefundene Koeffizienten B und C sowie Vergleich der damit berechneten Werte für $n(\lambda)$ bei einer Photonenenergie von 1.7 eV (ca. 730 nm) mit den Daten von Platzer-Björkman et al. [43].

4.1.4. Thermische Stabilität des Materialsystems

Um die Rahmenbedingungen für den Einsatz von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten in Halbleiterbauelementen und Mehrschichtstrukturen abzustecken, ist eine Kenntnis der thermischen Stabilität des Materialsystems erforderlich. So muss z. B. bekannt sein, welche Temperaturen bei der Verwendung in thermoelektrischen Systemen auftreten dürfen, ohne dass es zu einer Oxidation oder Phasenseparation des Materials kommt.

Um zunächst die Temperaturbeständigkeit an Luftatmosphäre zu untersuchen, wurde eine Serie von Zinksulfidschichten in einem Rohröfen für jeweils eine Stunde Temperaturen zwischen 400 und 800 °C ausgesetzt. In Abbildung 4.21 sind im linken Graph die nach der Temperaturbehandlung aufgenommenen Θ - 2Θ -Diffraktogramme im Winkelbereich von 26 bis 37° dargestellt. Bis zu einer Temperatur von 500 °C ist keine Veränderung zu beobachten und der (0002)-Reflex behält die Winkelposition der unbehandelten Zinksulfidschicht bei. Bei einer Erhöhung auf 600 °C ist nach einer Stunde das gesamte Schichtmaterial oxidiert und der (0002)-Reflex ist an der Literaturposition für Zinkoxid zu finden. Zusätzlich sind mit schwacher Intensität die Reflexe (10 $\bar{1}$ 0) und (10 $\bar{1}$ 1) zu erkennen. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 700 und 800 °C führt zu einer Verschlechterung der Kristallqualität, die sich im verringerten Signal-Rausch-Verhältnis widerspiegelt. Diese geht mit einer Abnahme der bevorzugten Ausrichtung der [0001]-Richtung senkrecht zur Substratoberfläche einher, so dass die Reflexe (0002), (10 $\bar{1}$ 0) und (10 $\bar{1}$ 1) nun vergleichbare Intensitäten aufweisen.

Um den Oxidationsprozess von Zinksulfid detaillierter zu beleuchten, wurde die Probe, die bei 500 °C ausgeheilt wurde, weiteren thermischen Behandlungen unterzogen. Die nach jeder Temperaturbehandlung aufgenommenen Θ - 2Θ -Diffraktogramme sind in Abbildung 4.21 (rechts) halblogarithmisch für den gleichen Winkelbereich wie im linken Graph aufgetragen. Das Diffraktogramm der unbehandelten Probe ist zum direkten Vergleich nochmals abgebildet. Zunächst wurde untersucht, ob sich erste Indizien für eine beginnende Oxidation schon bei 500 °C finden lassen, wenn die Probe der Temperatur länger ausgesetzt ist. Es zeigte sich allerdings, dass selbst nach einer Gesamtdauer von fünf Stunden noch keine Anzeichen dafür zu erkennen waren. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 550 °C ist nach einer Stunde bereits ein schwaches Signal an der Literaturposition des (0002)-Reflexes von Zinkoxid zu erkennen, während der Zinksulfid (0002)-Reflex weiterhin an seiner Ausgangsposition zu beobachten ist. Nach einer weiteren Stunde nimmt der Zinkoxid (0002)-Reflex an Intensität zu und erste Ansätze der (10 $\bar{1}$ 0)- und (10 $\bar{1}$ 1)-Reflexe sind erkennbar. Es zeigt sich daher, dass bei der Oxidation der abgeschiedenen Zinksulfidschichten an Luft keine Mischphase auftritt, sondern das Material direkt von Zinksulfid in Zinkoxid übergeht.

Optischen Transmissionsmessungen, die in Abbildung 4.22 dargestellt sind, zeigen, dass für die bei 550 °C teilweise oxidierte Schicht zunächst ein Intensitätsabfall im Bereich der Bandlückenenergie von Zinkoxid auftritt. Allerdings sinkt die Intensität aufgrund der geringen Dicke der Oxidschicht nur auf ca. 10 % ab. Erst bei Erreichen der Bandlückenenergie von Zinksulfid wird der verbleibende Strahlungsanteil vollständig absorbiert. Für die auf 500 °C und 600 °C geheizten Schichten ist der Einsatzpunkt der Fundamentalarabsorption jeweils in Übereinstimmung mit den Röntgenbeugungsuntersuchungen an den für Zinksulfid bzw. Zinkoxid erwarteten Positionen zu finden.

Um die Temperaturbeständigkeit des Materialsystems in einer inerten Atmosphäre zu untersuchen, wurden eine Zinksulfidschicht und 2 Schichten aus dem ternären Mischbe-

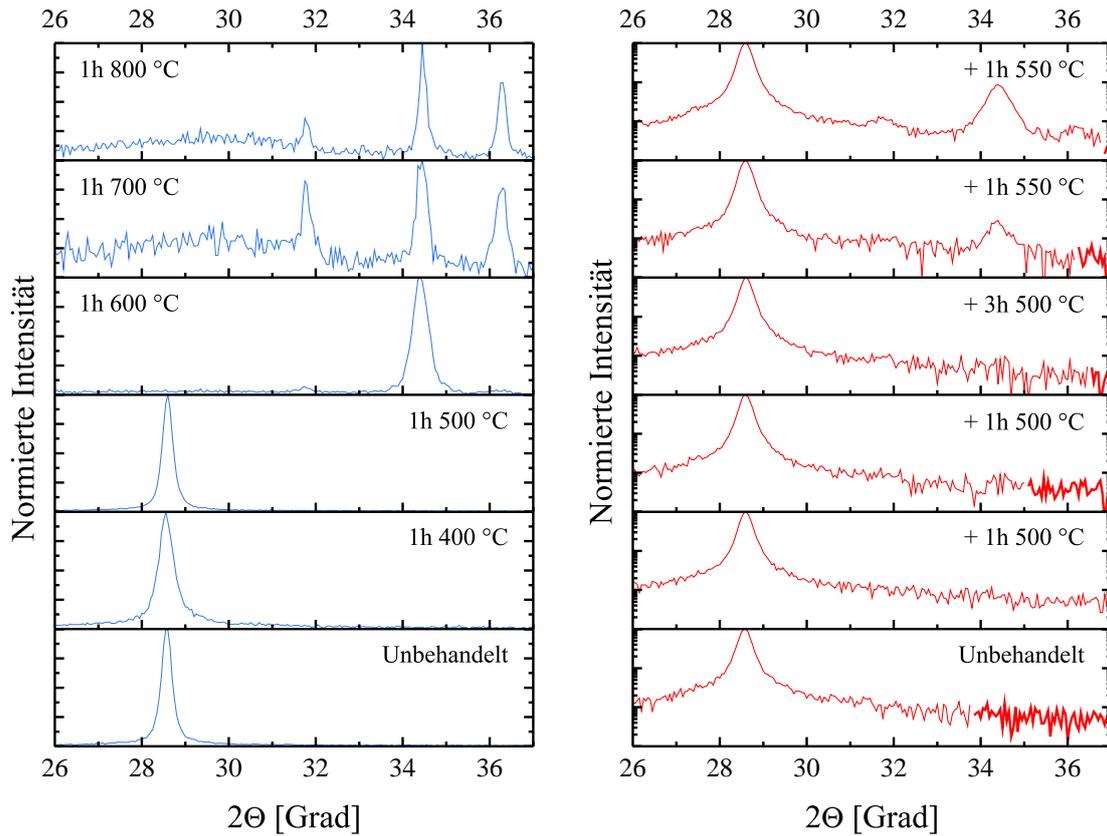


Abbildung 4.21.: Θ - 2Θ -Diffraktogramme der an Luft auf verschiedene Temperaturen geheizte Zinksulfidschichten im Winkelbereich von 26 bis 37°.

Links: Aufnahmen einer unbehandelten Schicht und der auf Temperaturen von 400 bis 800°C geheizten Proben (lineare Darstellung).

Rechts: Detaillierte Analyse des Temperaturbereiches zwischen 500 und 600°C in dem der Beginn der Oxidation beobachtet wurde (halblogarithmische Darstellung).

reich mit $x \approx 0.77$ und $x \approx 0.34$ in einem mit Stickstoff (N_2) gefüllten Rohrofen bei 1 bar Überdruck verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Dabei wurde zunächst untersucht, ob sich durch die Schutzgasatmosphäre die Oxidation der Zinksulfidschichten unterdrücken lässt. In Abbildung 4.23 sind die Θ - 2Θ -Diffraktogramme im Winkelbereich von 26 bis 36° einer unbehandelten und einer für 1 h auf 700°C in Stickstoff geheizten Probe dargestellt. Der (0002)-Reflex von Zinksulfid verschiebt durch den Tempervorgang leicht zu höheren 2Θ -Winkeln. Dies könnte auf den Einbau von Sauerstoff zurückzuführen sein und entspräche noch dem von Locmelis et al. gefundenen Bereich mit $x > 0.95$, für den dies auch im thermischen Gleichgewicht möglich ist [10]. Allerdings ist die Positionsänderung so gering, dass sie ebenfalls durch veränderte Spannungsverhältnisse des Kristallsystems aufgrund der Temperaturbehandlung hervorgerufen worden sein könnte. Weiterhin ist an der Literaturposition des Zinkoxid (0002)-Reflexes ein, allerdings sehr intensitätsschwaches, Beugungsmaximum entstanden. Eine Oxidation der Zinksulfidschicht konnte folglich nicht vollständig unterbunden werden. Allerdings scheinen nur

4. Ergebnisse und Diskussion

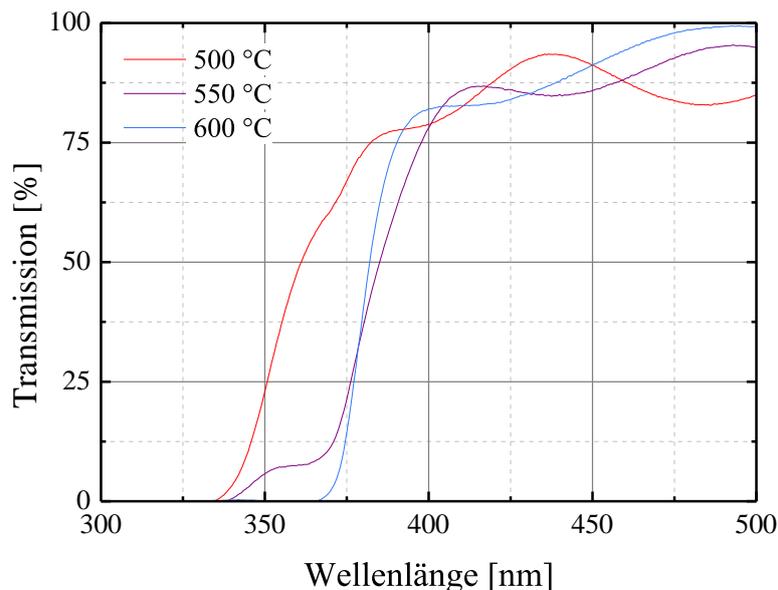


Abbildung 4.22.: Transmissionspektren der für 1 h auf 500, 550 und 600 °C an Luftatmosphäre geheizten Zinksulfidschichten im Wellenlängenbereich um den Einsatzpunkt der Fundamentalabsorption.

geringe Mengen an Sauerstoff in der Schicht eingebaut worden zu sein, die eventuell auf Restgasverunreinigungen im Rohrofen zurückzuführen sind oder aus Oberflächenadsorbaten in Form von Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen, wie sie in den XPS-Messungen gefunden wurden, stammen. Elektrische Messungen zeigten, dass die Schicht nach der Temperaturbehandlung eine messbare Leitfähigkeit besitzt. Um zu überprüfen, ob diese auf eine oberflächliche Oxidschicht zurückzuführen ist, wurde die Schichtoberfläche mittels Ionenstrahl-Ätzens abgetragen. Anschließend konnte keine messbare elektrische Leitfähigkeit mehr festgestellt werden.

Die beiden Schichten mit Zusammensetzungen aus dem mittleren Kompositionsbereich wurden sukzessive bei 400 °C startend in 100 °C-Erhöpfungsschritten ausgeheilt und nach jedem Prozess mit Röntgenbeugung und Transmissionsmessungen charakterisiert. Die Ergebnisse der Θ -2 Θ -Messungen sind in Abbildung 4.24 dargestellt (links für $x \approx 0.77$ und rechts für $x \approx 0.34$). Bis zu einer Temperatur von 500 °C ist keine Änderung der Kristallstruktur zu beobachten, nur für die Schicht mit $x \approx 0.34$ zeigt sich eine leichte Intensitätsabnahme des (0002)-Reflexes, die allerdings auch auf eine nicht für jede Messung exakt gleiche Positionierung des relativ kleinen Probenstückes im Diffraktometer zurückzuführen sein könnte. Bei Erhöhung der Temperatur auf 600 °C sind schließlich erste Änderungen in der Struktur beider Schichten zu erkennen, wobei für das Material mit $x \approx 0.77$ der (0002)-Reflex leicht zu kleineren 2 Θ -Winkeln verschiebt, während für die Schicht mit $x \approx 0.34$ ein zusätzliches Beugungsmaximum an der Winkelposition des Zinkoxid-(0002)-Reflexes entsteht. Nach der Behandlung mit 700 °C tritt für beide Kompositionen schließlich eine Phasenseparation in sulfidische und oxidische Phase auf. Die Winkellagen der beiden (0002)-Reflexe liegen nahe an der Literaturposition der binären Materialien, wobei sie tendenziell etwas zum Mischsystem hin verschoben sind.

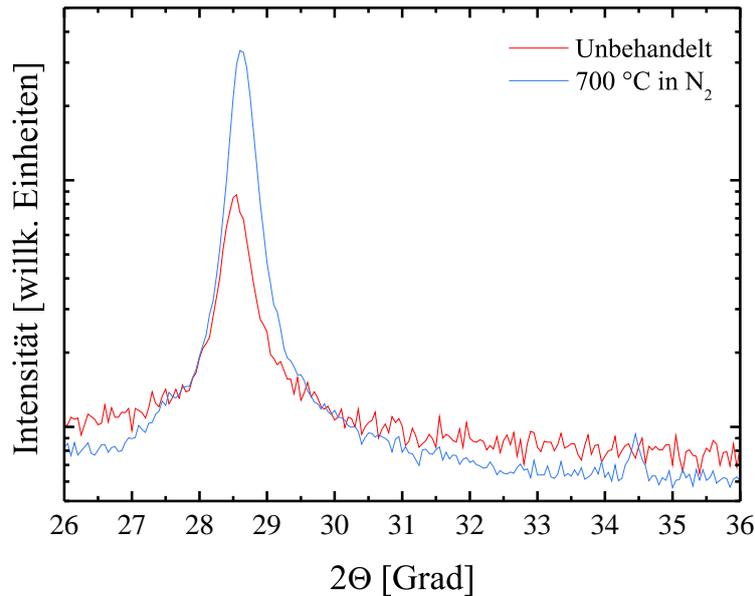


Abbildung 4.23.: Θ - 2Θ -Diffraktogramme einer unbehandelten und einer in Stickstoffatmosphäre für eine Stunde auf 700°C geheizten Zinksulfidschicht im Winkelbereich von 26 bis 36° .

Allerdings ist auch hier die Verschiebung so gering, dass nicht eindeutig entschieden werden kann, ob sich die von Locmelis et al. für thermische Gleichgewichtsprozesse gefundenen Zusammensetzungen mit $x \approx 0.05$ und $x \approx 0.95$ ergeben, oder lediglich eine Verspannung des Materials vorliegt [10].

Optische Transmissionsmessungen zeigten, dass die Energie der Bandlücke, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung, bis zu 500°C unverändert bleibt (beide etwa. 2.87 eV , vergleiche Abbildung 4.16 auf Seite 48). Nach dem Ausheilen bei 600°C ist für beide Materialien eine Erhöhung der Bandlückenenergie auf ca. 2.99 eV und nach der Behandlung mit 700°C schließlich auf ca. 3.23 eV festzustellen. Letztere liegt im Wertebereich der für reine Zinkoxidschichten bestimmten Bandlückenenergie, was der Erwartung entspricht, dass der Materialanteil mit der kleineren Bandlücke das Verhalten im Bereich der Fundamentalabsorption bestimmt. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die für das phasenseparierte Material ermittelten Bandlückenenergien nur eine grobe Abschätzung darstellen, da die verwendete Methodik im Prinzip nur für homogene Materialien geeignet ist.

Der Vergleich zwischen den Temperaturbehandlungen in Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre zeigt, dass Oxidation und Phasenseparation im gleichen Temperaturbereich zwischen 500 und 700°C auftreten. Oberhalb dieser Temperatur ist das ternäre $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Mischsystem nicht stabil. Die Oxidationsbeständigkeit des Mischbereichs wurde zwar nicht explizit untersucht, allerdings sind keine Abweichungen zu dem an reinen Zinksulfidschichten gefundenen Verhalten zu erwarten. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Einklang mit den Beobachtungen von Locmelis et al., Yoo et al. und He et al., die bei Temperaturen von 900 bzw. 750°C das Materialsystem nicht über den gesamten Kompositionsbereich hinweg synthetisieren konnten [10, 36, 37].

4. Ergebnisse und Diskussion

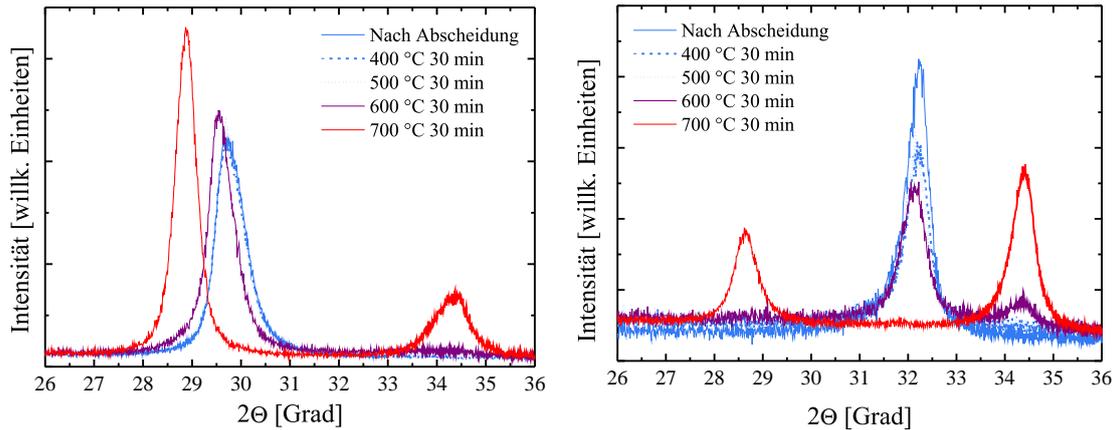


Abbildung 4.24.: Θ - 2Θ -Diffraktogramme zweier $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten mit $x \approx 0.77$ (links) und $x \approx 0.34$ (rechts) im unbehandelten Zustand und nach dem Ausheilen in Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen von 400 bis 700 °C.

4.1.5. Einfluss der Substrattemperatur

Um einen auf Laboranlagen entwickelten Beschichtungsprozess für industrielle Anwendungen attraktiv zu machen, ist es stets erstrebenswert, die gewünschten Eigenschaften bei möglichst niedrigen Temperaturen oder im Idealfall sogar ohne Heizen des Substrats zu erreichen. Dr. Thorsten Krämer konnte letzteres, wie schon erwähnt, innerhalb seiner Dissertation und den zugehörigen Publikationen umsetzen, wobei allerdings durch den vergleichsweise schlechten Wärmekontakt des Substrattellers mit der restlichen Anlage dieser während der Abscheidung stark aufgeheizt wurde [9, 11, 38, 39]. Auf einer Kathodenzerstäubungsanlage für großflächige Beschichtungen, wie sie in der Industrie eingesetzt wird, ist in der Regel allerdings nicht davon auszugehen, dass sich das Substrat im Laufe der Materialabscheidung ähnlich stark erhitzt.

In Abbildung 4.25 sind ausgewählte Θ - 2Θ -Diffraktogramme von bei Raumtemperatur (ungeheiztes Substrat: $T \leq 100^\circ\text{C}$, siehe Abschnitt 3.4, ab Seite 22) mit verschiedenen Sauerstoffflüssen unter Verwendung des Zinksulfid-Targets auf *c*-Saphir abgeschiedenen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten dargestellt. Es ist jeweils der Winkelbereich von 26 bis 36° gezeigt in dem alle sichtbaren Reflexe liegen, die dem Schichtmaterial zugeordnet werden können. Im Diffraktogramm der reinen Zinksulfidschicht (0 sccm O_2) ist, wie für die bei 350 °C abgeschiedenen Schichten, der (0002)-Reflex dominierend, wobei dessen Intensität deutlich geringer ausfällt. Bei Zugabe von Sauerstoff ist zunächst die erwartete Verschiebung der Reflexe zu höheren Winkellagen zu beobachten, wobei die Vorzugsorientierung mit der [0001]-Richtung senkrecht zur Substratoberfläche verloren geht. Daher ist bei einem Sauerstofffluss von 2.5 und 3.5 sccm zusätzlich der (10 $\bar{1}$ 0)-Reflex zu erkennen. Die aus den Winkellagen berechnete Materialzusammensetzung ergibt sich zu $x \approx 0.87$ (2.5 sccm O_2) und $x \approx 0.75$ (3.5 sccm O_2), was im Vergleich zu den für die Abscheidung bei 350 °C gefundenen Werten etwas zur sulfidischen Seite hin verschoben ist. Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffflusses führt schließlich zu einem röntgenamorphen Verhalten, so dass keine Reflexe des Schichtmaterials mehr in den Diffraktogrammen zu erkennen sind, obwohl die Aufnahmen mit großer Spaltbreite und hohem Anodenstrom

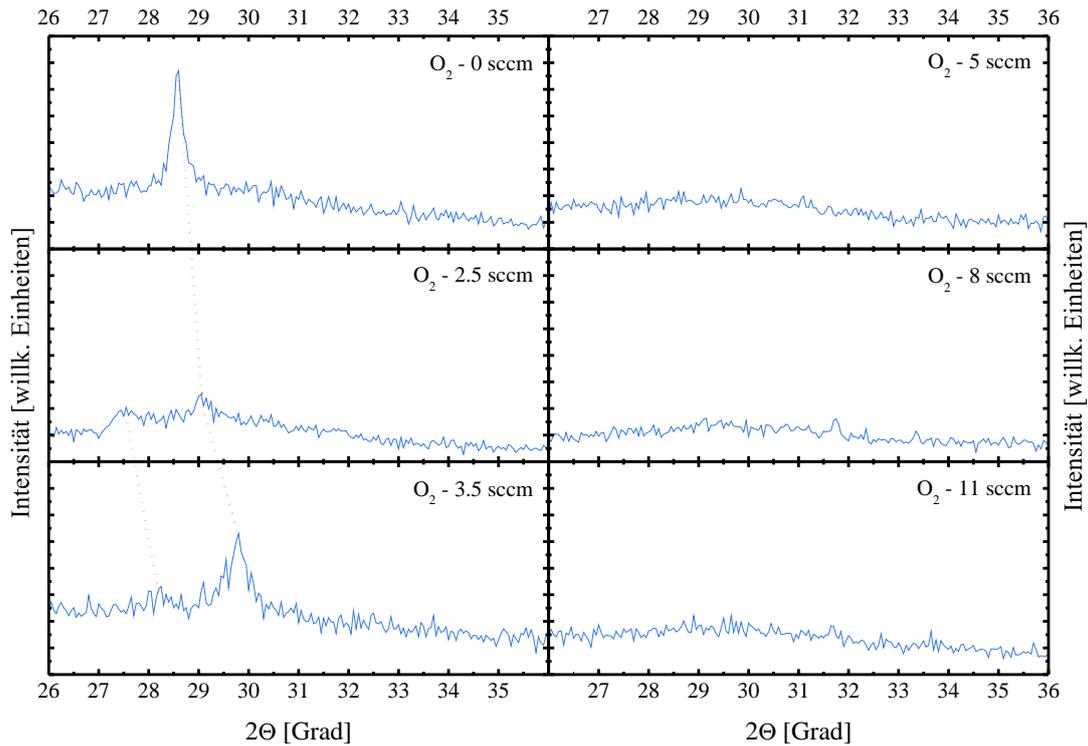


Abbildung 4.25.: Θ - 2Θ -Diffraktogramme der ohne Heizung des Probenellers auf *c*-Saphir abgeschiedenen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten im Winkelbereich von 26 bis 36°. Der Sauerstofffluss während der Beschichtung ist jeweils angegeben.

durchgeführt wurden. Lediglich in einzelnen Fällen, wie z. B. für die mit einem Fluss von 8 sccm abgeschiedene Schicht, ist eine minimale Signalerhöhung an der Position des $(10\bar{1}0)$ -Reflexes von Zinkoxid ($2\Theta \approx 31.8^\circ$) zu erahnen.

Einhergehend mit der röntgenamorphen Struktur ist ein verändertes Transmissionsverhalten dieser Schichten zu beobachten, das in Abbildung 4.26 für den sichtbaren und nahen UV-Spektralbereich für die gleichen Proben wie in Abbildung 4.25 dargestellt ist. Zunächst verschiebt der Einsatz der Fundamentalabsorption mit steigendem Sauerstofffluss zu längeren Wellenlängen, wie es aufgrund der Materialkomposition zu erwarten ist. Für das röntgenamorphe Material ist schließlich eine starke Blauverschiebung des Einsatzpunktes der Fundamentalabsorption festzustellen, die deutlich über den für Zinksulfid, das im Mischsystem die größte Bandlückenenergie besitzt, typischerweise gefundenen Bereich hinausgeht. Eine naheliegende Ursache für die hohe UV-Transparenz könnte in einer sehr geringe Schichtdicke zu finden sein. Diese konnte aus den optischen Spektren für die Abscheidung bei hohen Sauerstoffflüssen nicht bestimmt werden, da die durch Interferenz entstehenden Hoch- und Tiefpunkte nur schwach bis gar nicht ausgeprägt sind. Es konnte allerdings durch Extrapolierung der für dünnere Schichten durch Röntgenreflektometrie bestimmten Dicke bestätigt werden, dass die Schichtdicke im Bereich der für die Serie angestrebten 400 nm liegt.

Die Bestimmung der Bandlückenenergie erwies sich für das röntgenamorphe Material als schwierig, da sich bei Auftragung von α^2 gegen die Photonenergie kein eindeutig

4. Ergebnisse und Diskussion

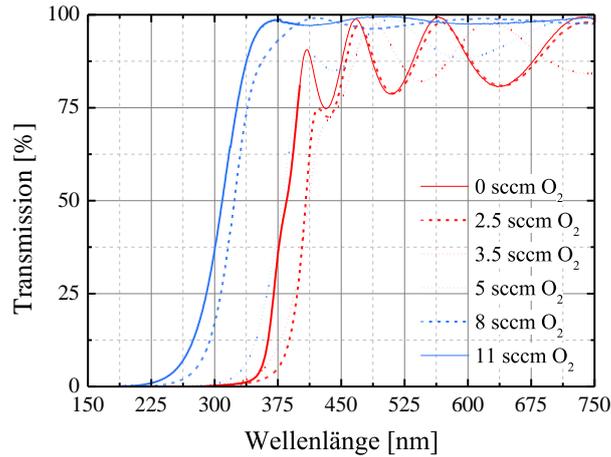


Abbildung 4.26.: Exemplarisch ausgewählte Transmissionsspektren von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten, die mit verschiedenen Sauerstoffflüssen ohne Heizung des Substrats auf *c*-Saphir abgeschiedenen wurden.

linear verlaufender Abschnitt mehr ausbildet. Für amorphes Germanium zeigten Tauc et al., dass der Anstieg der Fundamentalabsorption proportional zu $\alpha^{1/2}$ verläuft, eine Methode, die zum Teil ebenfalls von Persson et al. an ihren röntgenamorphen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten im mittleren Kompositionsbereich angewendet wurde [46, 72]. In einer derartige Auftragung ließ sich allerdings ebenfalls kein eindeutig linearer Verlauf ausmachen, der für eine Anpassung genutzt werden könnte. Eine starke Blauverschiebung der Bandlückenenergie von Zinkoxid wurde ebenfalls von Tan et al. an ihren mittels MOCVD (Metallorganische Gasphasenepitaxie, engl. metal organic chemical vapor deposition) hergestellten Schichten gefunden, deren Struktur sie als amorph mit nanokristallinen Einschlüssen interpretierten [81]. Eine Quantifizierung der Bandlückenenergie erfolgte über eine $(\alpha h\nu)^2$ -Auftragung und ergab Werte bis zu 4.06 eV. Die zur Berechnung verwendeten Transmissionsspektren zeigten dabei einen ähnlichen Verlauf wie die in Abbildung 4.26 dargestellten.

Um festzustellen, ab welcher Temperatur polykristallines $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ abgeschieden werden kann, wurden die Schichteigenschaften für verschiedene Substrattemperaturen bestimmt. Dabei wurde sowohl die reine Zinksulfid-Ausgangsschicht, als auch die Abscheidung bei einem Sauerstofffluss von 8 sccm, für den die Abscheidung bei 350 °C zu den besten Kristalleigenschaften im oxidischen Bereich führte (siehe Abschnitt 4.1.2, ab Seite 40), untersucht. Abbildung 4.27 zeigt die normierten Θ -2 Θ -Diffraktogramme der bei Temperaturen bis 450 °C abgeschiedenen Zinksulfid- (links) und nominellen Zinkoxid-schichten (rechts) im Winkelbereich um den (0002)-Reflex.

Für Zinksulfid führt eine Temperaturerhöhung zunächst zu einer leichten Verbesserung der Kristallqualität, die sich in den in Tabelle 4.7 aufgelisteten Halbwertsbreiten des (0002)-Reflexes und der der zugehörigen Rocking-Kurve widerspiegelt. Bei weiterer Temperaturerhöhung über ca. 300 °C verschlechtert sich die Kristallqualität abermals, so dass eine optimale Wachstumstemperatur im Bereich zwischen 100 und 300 °C zu liegen scheint.

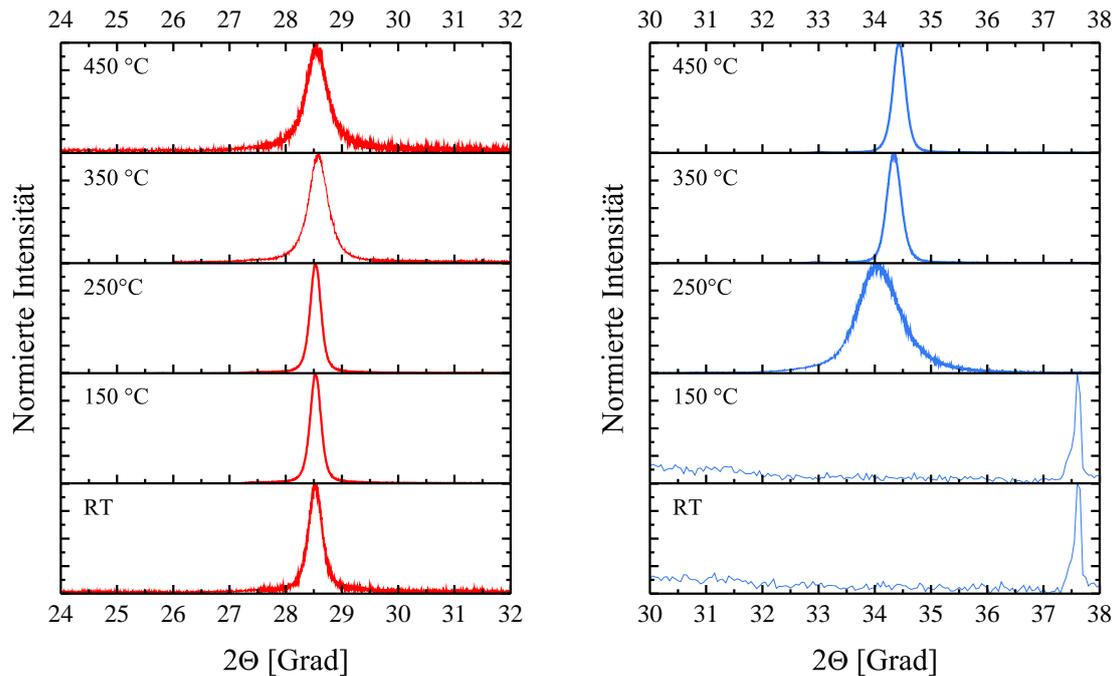


Abbildung 4.27.: Θ - 2Θ -Diffraktogramme von Zinksulfid- (links) und Zinkoxidschichten (rechts), die von einem Zinksulfid-Target bei unterschiedlichen Substrattemperaturen auf *c*-Saphir abgeschieden wurden. Gezeigt ist jeweils der Winkelbereich um die Lage des (0002)-Reflexes.

Für die Zinkoxidschichten ist das abgeschiedene Material für Temperaturen unter ca. 200 °C, wie bereits beschrieben, röntgenamorph. Im gezeigten Ausschnitt des Diffraktogramms ist lediglich der durch die K_{β} -Strahlung entstehende (0006)-Reflex des *c*-Saphir-Substrats ($2\theta \approx 37.6^\circ$) zu erkennen. Mit steigender Temperatur ist der (0002)-Reflex des Schichtmaterials zunächst mit großer Halbwertsbreite zu beobachten, die sich bei weiterer Temperaturerhöhung immer weiter verschmälert. Im oxidischen Bereich zeigt sich dementsprechend, dass eine möglichst hohe Temperatur zu einem guten Kristallwachstum führt, was sich mit den Ergebnissen deckt, die bei der Abscheidung von keramischen Zinkoxid-Targets gefunden wurden [52, 82].

Die von Dr. Thorsten Krämer und Meyer et al. aufgrund der Anlagengeometrie eher zufällig eingestellte Substrattemperatur von ca. 350 °C, die auch im Rahmen dieser Arbeit bei einer temperaturkontrollierten Abscheidung mittels RF-Kathodenzerstäubung zu sehr guten Ergebnissen führte, erweist sich als guter Kompromiss, um eine gute Kristallqualität der beiden binären Eckpunkte des ternären Mischsystems zu erzielen [9, 11, 38, 39]. Zusätzlich liegt sie tief genug, um eine Separation in sulfidische und oxidische Phase zu unterdrücken.

Abscheidung bei 750 °C

Um die thermoelektrischen Eigenschaften von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten mit geringem Schwefelgehalt zu untersuchen, wurden in Rücksprache mit der Arbeitsgruppe Klar Abschei-

4. Ergebnisse und Diskussion

Temperatur [°C]	Material	2Θ -(0002) [Grad]	FWHM-(0002) [Grad]	FWHM-(0002) Rockingkurve [Grad]
RT	ZnS	28.53	0.30	4.0
150	ZnS	28.53	0.24	2.5
250	ZnS	28.54	0.27	2.5
350	ZnS	28.58	0.40	3.4
450	ZnS	28.55	0.47	4.5
RT	ZnO			
150	ZnO			
250	ZnO	34.07	0.87	4.5
350	ZnO	34.34	0.30	3.8
450	ZnO	34.43	0.26	3.4

Tabelle 4.7.: Auflistung der Ergebnisse der 2-Kreis-Röntgenbeugungsuntersuchungen an den bei unterschiedlichen Substrattemperaturen von einem Zinksulfid-Target auf *c*-Saphir abgeschiedenen Zinksulfid- und Zinkoxidschichten.

dungen von einem Zinkoxid-Target unter Zugabe von Schwefelwasserstoff bei 750 °C auf *c*-Saphir durchgeführt. Die Temperatur des Probenhalters wurde dabei bewusst hoch gewählt, um den Einbau von Wasserstoff in den Schichten und die damit verbundene Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften möglichst gering zu halten (siehe hierzu die an den Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten gefundenen Ergebnisse Abschnitt 4.2 ab Seite 70). Zusätzlich zu den für die Messungen der thermischen Leitfähigkeit benötigten Proben wurde die Schwefelkonzentration innerhalb einer Probenserie weiter erhöht, um die Mischbarkeit im gewählten Temperaturfenster zu untersuchen.

Abbildung 4.28 zeigt die für das abgeschiedene Material aus der Lage des (0002)-Reflexes berechnete Komposition in Abhängigkeit vom Schwefelwasserstofffluss. Während der (0002)-Reflex für kleine Flüsse zunächst wie erwartet aufgrund des Schwefeleinbaus zu kleineren Winkellagen verschiebt, tritt im Flussbereich zwischen 3.5 und 4 sccm eine Separation in oxidische und sulfidische Phase auf, so dass die (0002)-Reflexe beider Phasen im Diffraktogramm sichtbar sind. Für höhere Flüsse kristallisiert das Material schließlich in einer einzelnen sulfidischen Phase, die ab ca. 8 sccm Schwefelwasserstoff vollständig sulfidiert ist.

Die erreichbaren Materialzusammensetzungen liegen im oxidischen Bereich bei $x < 0.07$ und im sulfidischen bei $x > 0.60$. Dass He et al. bei gleicher Temperatur mittels PLD Schichtzusammensetzungen mit $x < 0.23$ und $x > 0.94$ erreichen konnten, könnte darin begründet sein, dass sie die Abtragung eines Zinksulfid-Targets unter Zugabe von Sauerstoff zur Materialherstellung nutzten [37]. In beiden Fällen ist zu überlegen, weshalb das Material bei der hohen Temperatur von 750 °C nicht in zwei Phasen, die annähernd den binären Materialien entsprechen, ausscheidet, wie es die Ergebnisse der Temperaturbehandlungen im vorherigen Abschnitt nahelegen. Eine mögliche Ursache könnte ein Unterschied zwischen der Temperatur des Probenhalters und der tatsächlichen Oberflächentemperatur des Substrats sein, wie er für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kathodenzerstäubungsanlage gefunden wurde (siehe in Abschnitt 3.4, ab Seite 22). Im vorliegenden Fall scheint dies daher die offenkundige Erklärung zu sein. Inwiefern dies

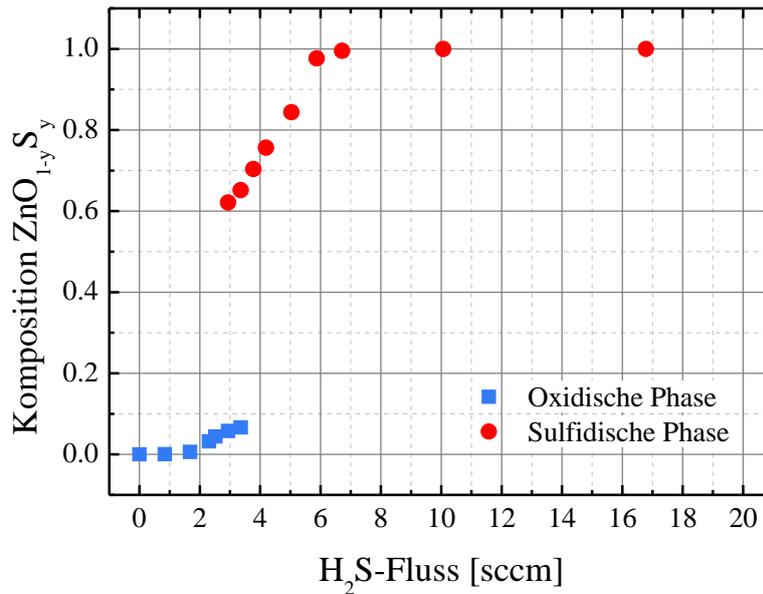


Abbildung 4.28.: Aus der Winkellage des (0002) -Reflexes berechnete Komposition der bei 750°C von einem Zinkoxid-Target auf *c*-Saphir abgeschiedenen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten in Abhängigkeit vom Schwefelwasserstofffluss.

auf die Versuche von He et al. zutrifft, lässt sich nicht nachvollziehen [37].

Während an den vom Zinkoxid-Target bei 350°C abgeschiedenen Zinksulfidschichten aufgrund der unzureichenden Beugungsintensität keine Messungen mit dem 4-Kreis-Diffraktometer durchgeführt werden konnten, war dies für die bei 750°C gewachsenen Materialien möglich. In Abbildung 4.29 ist links die zusammengesetzte Polfigur der Zinkoxidschicht (0 sccm H_2S) und rechts die einer vollständig sulfidierten Schicht (17 sccm H_2S) dargestellt. In beiden Fällen wurden Aufnahmen erstellt, bei denen der 2Θ -Winkel auf den (0002) - ($X = 0^\circ$), $(10\bar{1}3)$ - ($X \approx 32^\circ$) und $(11\bar{2}2)$ -Reflex ($X \approx 57^\circ$) eingestellt wurde. Für die Zinkoxidschicht zeigt sich eine sehr gute *in-plane*-Orientierung, so dass die Reflexe $(10\bar{1}3)$ und $(11\bar{2}2)$ jeweils als 6 einzelne, scharfe Intensitätsmaxima zu erkennen sind, die entsprechend um 30° gegeneinander verdreht sind. Im Gegensatz zur Abscheidung bei 350°C , wo die $[10\bar{1}0]$ - und die $[11\bar{2}0]$ -Richtungen der Zinkoxidschicht mit denen des Saphir-Substrats übereinstimmen, sind diese für die Abscheidung bei 750°C um 30° gegeneinander verdreht, so dass die $[10\bar{1}0]$ -Richtung von Zinkoxid mit der $[11\bar{2}0]$ -Richtung des Substrats und andersherum übereinstimmt. In der abgebildeten Polfigur ist dies an den Winkellagen des 3 zähligen $(10\bar{1}7)$ -Reflexes ($X \approx 24.2^\circ$) und des 6 zähligen $(11\bar{2}6)$ -Reflexes ($X \approx 42.3^\circ$) zu erkennen, die bedingt durch die große Spaltbreite bei der Vermessung des Zinkoxid $(10\bar{1}3)$ -Reflexes mit erfasst wurden. Die beobachtete *in-plane*-Ausrichtung wurde ebenfalls bei der Abscheidung von Zinkoxid mittels MBE auf *c*-Saphir festgestellt und basiert auf einer Reduzierung der Gitterfehlانpassung von etwa 31.8% (ZnO - $[10\bar{1}0] \parallel \text{Saphir}$ - $[10\bar{1}0]$) auf etwa 18.3% (ZnO - $[10\bar{1}0] \parallel \text{Saphir}$ - $[11\bar{2}0]$) [83].

In der Polfigur der vollständig sulfidierten Schicht (rechter Graph in Abbildung 4.29) sind die Reflexe $(10\bar{1}3)$ und $(11\bar{2}2)$ ebenfalls jeweils als 6 einzelne Intensitätsmaxima

4. Ergebnisse und Diskussion

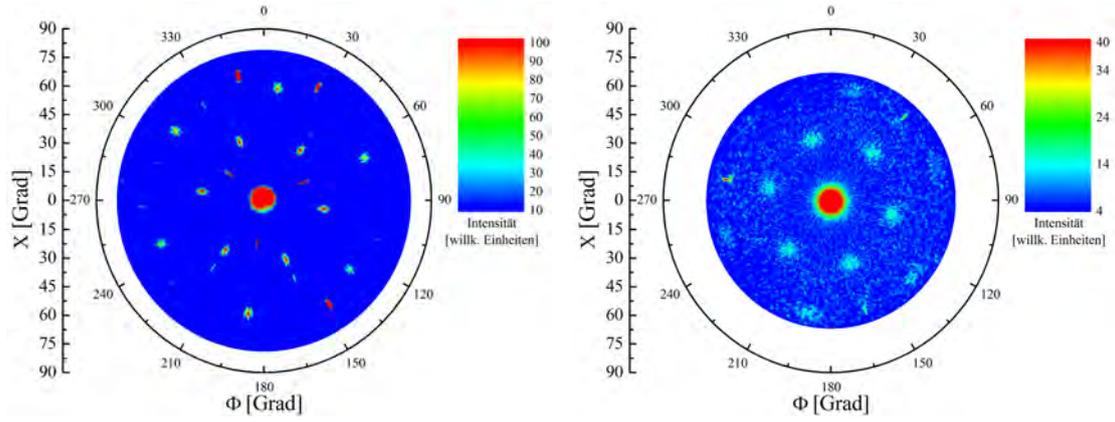


Abbildung 4.29.: Zusammengesetzte Polfiguraufnahmen von bei 750°C von einem Zinkoxid-Target auf *c*-Saphir abgeschiedenen Zinkoxid- (links) und Zinksulfidschichten (rechts). Der 2Θ -Winkel wurde jeweils auf den (0002) - ($X = 0^{\circ}$), $(10\bar{1}3)$ - ($X \approx 32^{\circ}$) und $(11\bar{2}2)$ -Reflex ($X \approx 57^{\circ}$) eingestellt.

zu erkennen, wodurch gezeigt wird, dass auch die Zinksulfidschichten, die von einem Zinkoxid-Target unter Zugabe von Schwefelwasserstoff abgeschieden werden, einen primär hexagonalen Charakter besitzen. Kubische Anteile, wie sie für die bei 350°C vom Zinksulfid-Target abgeschiedenen Schichten zu beobachten sind, konnten nicht nachgewiesen werden, was allerdings durch die geringere Signalintensität erschwert wird. Die *in-plane*-Ausrichtung der Kristallite ist analog zu der Abscheidung bei 350°C vom Zinksulfid-Target mit $\text{ZnS-[}10\bar{1}0\text{]} \parallel \text{Saphir-[}10\bar{1}0\text{]}$ gegeben, was der Vergleiche mit der Winkellage des 3 zähligen Saphir $(20\bar{2}4)$ -Reflexes ($X \approx 57.6^{\circ}$) zeigt.

Die Ergebnisse der HALL-Effekt-Messungen bei Raumtemperatur, die in Tabelle 4.8 aufgelistet sind, zeigen, dass eine Dotierung mit Wasserstoff wohl nicht völlig unterdrückt werden konnte, da die Ladungsträgerdichte unter Zugabe von Schwefelwasserstoff zunächst etwa um einen Faktor 4 im Vergleich zu der Zinkoxid-Ausgangsschicht zunimmt. Eine weitere Erhöhung des Flusses führt schließlich zu einer Abnahme der Ladungs-

H_2S -Fluss [sccm]	x	ρ [Ωcm]	n [cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]
0	0	0.15	$5.9 \times 10^{18} \pm 9 \times 10^{17}$	5.2 ± 0.8
1.7	0.006	0.08	$1.4 \times 10^{19} \pm 2 \times 10^{18}$	5.4 ± 0.9
2.3	0.032	0.07	$2.4 \times 10^{19} \pm 1 \times 10^{18}$	3.7 ± 0.2
2.5	0.044	0.24	$1.2 \times 10^{19} \pm 8 \times 10^{17}$	2.2 ± 0.2
2.9	0.057	0.80	$7.7 \times 10^{18} \pm 6.7 \times 10^{18}$	1.0 ± 0.9
3.6	0.066	38.3	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar

Tabelle 4.8.: Auflistung der mittels HALL-Effekt-Messungen bei Raumtemperatur ermittelten elektrischen Kenngrößen der bei 750°C von einem Zinkoxid-Target auf *c*-Saphir abgeschiedenen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten. Für den spezifischen Widerstand ρ ist kein statistischer Fehler angegeben, da dieser erst in der vierten Nachkommastelle liegt.

trägerdichte bis keine weiteren Messungen mehr möglich sind. Generell ist eine messbare Leitfähigkeit nur für Proben zu finden, bei denen die oxidische Phase bzw. noch Anteile dieser zu beobachtet sind ($x < 0.07$). Die HALL-Beweglichkeit nimmt dabei mit steigendem Schwefelwasserstoff und der damit verbundenen Kompositionsänderung kontinuierlich ab.

4.2. Dotierung mit Wasserstoff

Die Möglichkeit eine n -Typ-Leitfähigkeit durch den Einbau von Wasserstoff zu erzielen, ist eine Besonderheit von Zinkoxid, die zunächst der intuitiven Auswahl von erfolgversprechenden Dotierstoffen trotz. Üblicherweise wären die Elemente der Hauptgruppe III auf einem Zinkgitterplatz und die der Hauptgruppe VII auf einem Sauerstoffplatz die naheliegenden Kandidaten, die auch, wie schon in Abschnitt 2.1 (ab Seite 5) beschrieben, zum gewünschten Ergebnis führen. Die Dotierung mit Wasserstoff besitzt den großen Vorteil, dass dieser während der Abscheidung gasförmig in kontrollierbaren Mengen zugegeben werden kann, wohingegen z. B. bei der Dotierung mit Aluminium das Material schon bei der Herstellung des Targets eingebracht werden muss und die Dotierkonzentration später nicht mehr variiert werden kann.

Im Folgenden wird zunächst auf die besondere Rolle von Wasserstoff in Zinkoxid eingegangen. Anschließend werden, nach einem kurzen Einblick in die für polykristalline Materialien relevante Streuung von Ladungsträgern an Korngrenzen, die an reinen Zinkoxid- und an $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten durch Wasserstoffdotierung erzielten Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Da ein großer Teil der für Wasserstoff-dotiertes Zinkoxid ermittelten Daten bereits in den, während der Erstellung dieser Arbeit betreuten, Bachelorarbeiten von Steve Petznick, der Diplomarbeit von Marc K. Dietrich sowie zwei Veröffentlichungen niedergeschrieben wurde, werden diese großteils zusammenfassend wiedergegeben und an den entsprechenden Stellen ergänzt [56, 57, 84, 85].

4.2.1. Die Rolle von Wasserstoff in Zinkoxid

In den fünfziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts waren Mollwo und Thomas et al. die ersten, die bemerkten, dass der spezifische Widerstand von Zinkoxid-Einkristallen durch die Eindiffusion von Wasserstoff beträchtlich verringert werden kann [86, 87]. Ca. 50 Jahre später wurde die Ausbildung von flachen donatorartigen Störstellen durch interstitiell eingebauten Wasserstoff schließlich theoretisch von Van de Walle beschrieben und von verschiedenen Arbeitsgruppen experimentell bestätigt [88–90]. Dieses Verhalten von Wasserstoff in Zinkoxid, der unabhängig von der Lage des FERMI-Niveaus als Donator wirkt, ist eine Besonderheit im Vergleich zu Silizium und vielen anderen Halbleitern, in denen Wasserstoff in der Regel als kompensierender Defekt einer vorhandenen Leitfähigkeit entgegenwirkt [18, 23]. Rechnungen von Robertson et al. und Kiliç et al. zeigten allerdings, dass neben Zinkoxid auch in anderen Materialien wie z. B. Zinn(IV)-oxid (SnO_2), Strontiumtitanat (SrTiO_3) oder Cadmiumoxid (CdO) eine n -Typ-Dotierung durch interstitiellen Wasserstoff erreicht werden kann [91, 92].

Aktuell sind zwei Modifikationen des Wasserstoffeinbaus bekannt, die über *ab-initio*-Rechnungen als flache Donatoren identifiziert wurden. Eine Variante ist der interstitielle Einbau entlang der Bindungsachsen von Zink- und Sauerstoffatomen (H_{BC}), wobei dieser zwischen den Atomen (BC_{\parallel} und BC_{\perp}) oder in der verlängerten Bindungsachse ($\text{AB}_{\text{Zn},\perp}$, $\text{AB}_{\text{O},\perp}$ und $\text{AB}_{\text{O},\parallel}$) erfolgen kann. Der Einbau auf der in Abbildung 4.30 im linken Bild mit BC_{\perp} gekennzeichneten Position ist in diesem Fall der energetisch favorisierte. Eine zweite Form entsteht durch die Besetzung einer Sauerstoffleerstelle mit einem Wasserstoffatom (H_{O}) (rechtes Bild in Abbildung 4.30) [88, 93].

Lavrov et al. untersuchten diese beiden Konfigurationen in Volumenkristallen und fanden Aktivierungsenergien von 53 meV für H_{BC} und 47 meV für H_{O} [94]. Zusätzlich kann-

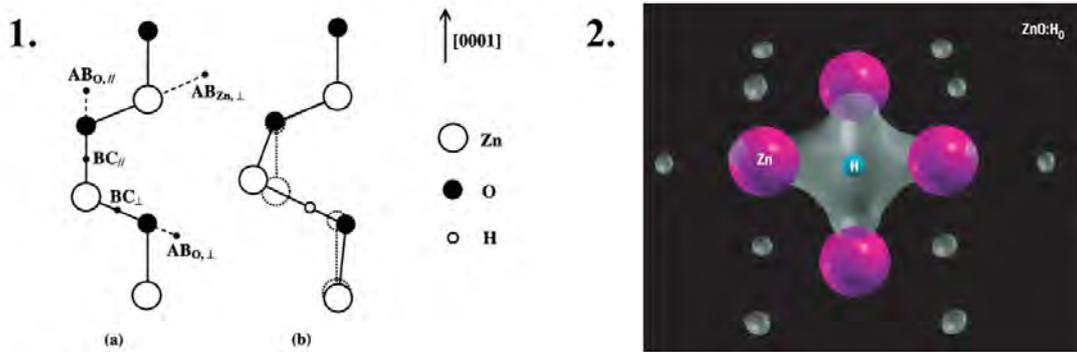


Abbildung 4.30.: Schematische Darstellung der beiden nach theoretischen Berechnungen zur Ausbildung von flachen Donatorniveaus führenden Modifikationen, in denen Wasserstoff in Zinkoxid eingebaut werden kann.

1. Einbau auf Zwischengitterplätzen, die sich zwischen Zink- und Sauerstoffatomen (BC) oder in der verlängerten Bindungsachse (AB) befinden (a) und relaxierte Struktur nach Einbau auf der energetisch favorisierten BC_{\perp} -Position (b). Grafik aus [88].

2. Substitutioneller Einbau in einer Sauerstofflücke. Grafik aus [93].

ten sie zeigen, dass der H_{BC} -Defekt nur bis ca. 190 °C thermisch stabil ist und fanden Hinweise darauf, dass dessen Vernichtung durch die Kombination zu im Kristall elektrisch inaktiven H_2 -Molekülen bestimmt wird. Die thermische Stabilität von H_O wurde hauptsächlich über Photolumineszenzmessungen untersucht, da dieser Defekt für die als I_4 bekannte Rekombinationslinie des Donator-gebundenen Exzitons bei 3362.8 meV verantwortlich ist. Es konnte gezeigt werden, dass der Defekt instabil gegen thermische Behandlungen über 500 °C ist [15, 95]. Zusätzlich zu den zwei durch theoretische Rechnungen beschriebenen Konfigurationen gibt es Hinweise auf weitere durch Wasserstoffeinbau erzeugte flache donatorartige Defekte. Nach Behandlung mit Wasserstoff konnten in Einkristallen zwei neue Donatorniveaus mit Aktivierungsenergien von 35 und 42 meV nachgewiesen werden [90, 94]. Die mikroskopische Struktur dieser Defekte ist bisher nicht geklärt, allerdings zeigen theoretische Berechnungen, dass Komplexe aus Wasserstoffatomen und Zinkleerstellen als Donator wirken könnten [96].

Die Verunreinigung mit Wasserstoff wird mittlerweile als eine der Hauptursachen für die häufig beobachtete n -Typ-Leitfähigkeit von nominell undotierten Zinkoxidkristallen angesehen, da sowohl in den meisten Herstellungsverfahren als auch in vielen Nachbehandlungsschritten Wasserstoffquellen zu lokalisieren sind. Neben den Untersuchungen an Volumenkristallen wurde auch die gezielte Herstellung von leitfähigen Zinkoxidschichten mittels reaktiver Kathodenzerstäubung unter Zugabe von Wasserstoffgas und die Erhöhung der Leitfähigkeit von bereits mit Aluminium oder Gallium dotierten Schichten durch die thermische Nachbehandlung in Wasserstoffatmosphäre berichtet [57, 97–104].

4.2.2. Streuung an Korngrenzen in polykristallinen Materialien

Neben den Streuprozessen, die im Volumenmaterial die Bewegung der durch elektrische Felder beschleunigten freien Ladungsträger einschränken, kann in polykristallinen Ma-

4. Ergebnisse und Diskussion

terialien die Überwindung von Korngrenzen die resultierende Gesamtbeweglichkeit und damit den entstehenden Stromfluss massiv beeinflussen. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da bei lateralen Korngrößen von einigen 10 bis einigen 100 nm die Anzahl der zu überwindenden Korngrenzen zwischen zwei Kontakten, die sich in der Regel einige mm bis cm voneinander entfernt befinden, große Werte annimmt.

Die erste umfassende Beschreibung eines durch Streuung an Korngrenzen limitierten Transportverhaltens lieferte Seto 1975 im Zusammenhang mit der Interpretation von an Bor-dotiertem Silizium durchgeführten HALL-Effekt-Messungen [68]. Seto nahm an, dass sich an den Korngrenzen eine δ -förmige Verteilung von Oberflächendefektzuständen mit der Dichte Q_T innerhalb der Bandlücke befindet, die freie Ladungsträger aus dem Kristallitvolumen einfangen und infolgedessen eine COULOMB-Barriere ausbilden. Diese Potentialbarriere, deren Höhe Φ_B von der freien Ladungsträgerdichte abhängt, muss durch thermionische Prozesse im Verlauf des Ladungstransports überwunden werden. Das einfache Modell von Seto wurde später von Baccarani et al. erweitert, die eine kontinuierliche Verteilung der Defektzustände in Betracht zogen [105]. In beiden Varianten lässt sich die resultierende effektive HALL-Beweglichkeit über

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B T}\right) \quad (4.11)$$

berechnen, wobei T die Temperatur und k_B die BOLTZMANN-Konstante ist. Der Vorfaktor μ_0 wird als die Beweglichkeit innerhalb der Körner angesehen und ist durch

$$\mu_0 = \frac{eL}{\sqrt{2\pi m^* k_B T}} \quad (4.12)$$

gegeben. Dabei ist e die Elementarladung, L die Korngröße und m^* die effektive Masse der freien Ladungsträger, daher entsprechend m_e^* , wenn den Stromfluss durch Elektronen getragen wird und m_h^* , falls dies durch Löcher erfolgt. Gleichung (4.12) führt für Zinkoxid zu wesentlich höheren HALL-Beweglichkeiten (z. B. $\mu_0 \approx 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für $L = 100 \text{ nm}$ bei $T = 300 \text{ K}$), als sie für polykristallines Material beobachtet werden. Daher wird μ_0 bei der Anpassung von experimentell ermittelten Daten in der Regel als freier Anpassungsparameter behandelt [18, 106, 107].

Um die Höhe der COULOMB-Barriere zu berechnen, müssen die Fälle $nL < Q_T$ und $nL > Q_T$ einzeln betrachtet werden, wobei n die Dichte der freien Ladungsträger ist. Der erste Fall beschreibt die Situation, wenn alle freien Ladungsträger in den Defektzuständen eingefangen wurden und das Kornvolumen völlig verarmt ist, während im zweiten Fall die Defektzustände vollständig besetzt sind und die übrigen Ladungsträger im Kornvolumen verbleiben. Die resultierende Barrierenhöhe lässt sich durch

$$\Phi_B = \frac{e^2 L^2 n}{8\epsilon_f \epsilon_0}, \quad \text{für } nL < Q_T \quad (4.13)$$

und

$$\Phi_B = \frac{e^2 Q_T^2}{8\epsilon_f \epsilon_0 n}, \quad \text{für } nL > Q_T \quad (4.14)$$

berechnen, wobei $\epsilon_f \epsilon_0$ die statische Dielektrizitätskonstante des Materials ist.

In Abbildung 4.31 ist Φ_B in Abhängigkeit der freien Ladungsträgerdichte n exemplarisch für 100 nm große Körner unter Verwendung des für Zinkoxid gegebenen Wertes

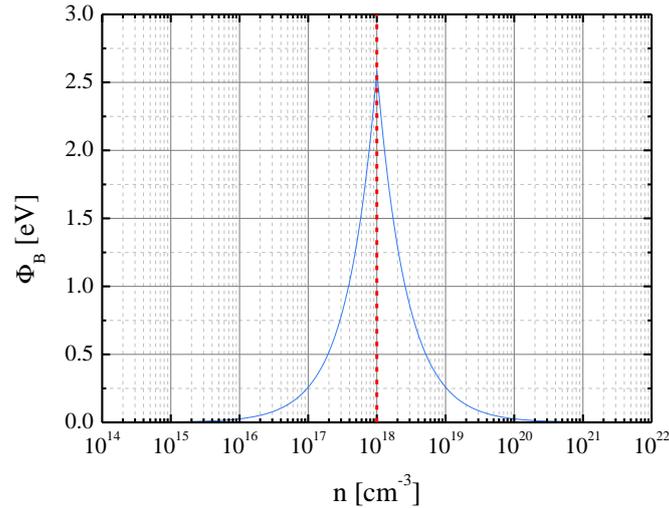


Abbildung 4.31.: Nach Gleichung (4.13) und (4.14) berechnete Höhe der COULOMB-Barriere Φ_B in Abhängigkeit von der freien Ladungsträgerdichte n . Die Berechnung erfolgte exemplarisch für eine Korngröße von $L = 100$ nm und einer Oberflächendefektdichte von $Q_T = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ unter Verwendung der Materialparameter von Zinkoxid. Die gestrichelte rote Linie markiert den Fall $nL = Q_T$, für den Φ_B maximal wird.

von $\epsilon_{\text{f}} = 8.75$ aufgetragen. Die Defektdichte wurde dabei mit $Q_T = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ gewählt, was im Bereich der typischerweise für Aluminium-dotiertes Zinkoxid ermittelten Werte liegt [18]. Für $nL = Q_T$ (gestrichelte rote Linie in Abbildung 4.31) nimmt Φ_B einen Maximalwert an, was sich entsprechend in einer minimalen HALL-Beweglichkeit niederschlägt.

4.2.3. Wasserstoffdotierung von Zinkoxid

In ersten Untersuchungen wurde zunächst der Einfluss der Wasserstoffdotierung auf die Eigenschaften von Zinkoxidschichten betrachtet, deren Abscheidung ohne Heizung des Substrats erfolgte. Zu diesem Zweck wurden Beschichtungen mit Dicken von 500 ± 250 nm auf *c*-Saphir und Kalk-Natron-Glas aufgebracht, wobei das Flussverhältnis aus Argon und molekularem Wasserstoff variiert wurde [57, 84]. Generell zeigten die Schichten auf beiden Substraten das gleiche Verhalten, weshalb im Folgenden nicht explizit zwischen diesen unterschieden wird.

Während die bei Raumtemperatur abgeschiedenen undotierten Zinkoxidschichten in der Regel eine leicht gelbliche Färbung besitzen, hellt sich diese bei Zugabe kleiner Mengen Wasserstoffs zu einer farblosen Transparenz auf. Die Verfärbung der undotierten Schichten wird aller Voraussicht nach durch eine Kombination von, aufgrund der geringen Kristallqualität auftretenden, Bandausläufern und der Verunreinigung mit Stickstoff, der aus dem Restgas eingebaut wird, hervorgerufen. Letzteres konnte durch RAMAN-Messungen gezeigt werden und deckt sich mit den Ergebnissen von Eisermann et al. und Lautenschläger et al., die nachwiesen, dass der Stickstoffeinbau bevorzugt bei niedrigen Temperaturen erfolgt [52, 57, 108].

HALL-Effekt-Messungen bei Raumtemperatur zeigten, dass sich durch die Zugabe von

4. Ergebnisse und Diskussion

Wasserstoff der spezifische Schichtwiderstand, der für das undotierte Material im einstelligen Ωcm -Bereich liegt, um knapp drei Größenordnungen verringern lässt. Die niedrigsten erzielten Werte lagen zwischen 5×10^{-4} bis $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Die Abnahme des spezifischen Widerstands wird dabei durch eine Kombination aus Erhöhung der freien Ladungsträgerdichte in den mittleren 10^{20}cm^{-3} -Bereich (undotiert ca. $0.5 - 2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) und einer verbesserten HALL-Beweglichkeit mit Werten bis ca. $30 \text{cm}^2/\text{Vs}$ (undotiert $< 5 \text{cm}^2/\text{Vs}$) hervorgerufen. Dass eine höherer freie Ladungsträgerdichte zu einer größeren HALL-Beweglichkeit führt, ist ein erstes Indiz dafür, dass der Ladungstransport offensichtlich nicht durch die Streuung an ionisierten Störstellen dominiert wird, was in Abschnitt 4.1.1 (ab Seite 27) noch als eine der Möglichkeiten aufgelistet wurde. Hingegen würde die Limitierung der HALL-Beweglichkeit durch die Streuung an Korngrenzen, wie es das Model von Seto beschreibt, ein solches Verhalten erklären. Zusätzlich ist denkbar, dass die Oberflächendefektzustände teilweise durch Wasserstoffatome abgesättigt werden, wodurch die HALL-Beweglichkeit weiter erhöht würde. Untersuchungen mittels SIMS zeigten, dass durch das reaktive Abscheiden mit Wasserstoff dessen Konzentration von ca. $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ für undotiertes Zinkoxid auf 1 bis $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ansteigt. In beiden Fällen ist die gefundene Konzentration hoch genug, um die ermittelte freie Ladungsträgerdichte zu erklären.

Die Analyse der Transmissionsmessungen ergab, dass bedingt durch die hohe Ladungsträgerdichte eine Blauverschiebung des Einsatzzpunktes der Fundamentalabsorption infolge des BURSTEIN-MOSS-Effektes auftritt, die für die beobachtete Aufhellung der Schichttransparenz verantwortlich ist [109, 110]. Diese Verschiebung entsteht, wenn infolge einer starken n -Typ-Dotierung das FERMI-Niveau in Leitungsband hinein angehoben wird (bei einer p -Typ-Dotierung entsprechend ins Valenzband abgesenkt). Auf optischem Wege können nun keine Elektronen mehr vom Valenzbandmaximum zum Leitungsbandminimum angeregt werden, da die tiefsten Zustände des Leitungsbands bereits gefüllt sind. Die Anregung muss demzufolge über diese besetzten Zustände hinweg erfolgen, wodurch die beschriebene Blauverschiebung hervorgerufen wird. Weiterhin ist in den optischen Messungen eine im nahen Infrarot einsetzende Absorption durch freie Ladungsträger zu beobachten, da die Plasmafrequenz bedingt durch die erhöhte Ladungsträgerdichte zu kürzeren Wellenlängen verschiebt.

Eine Erhöhung des Wasserstoffanteils des zur Abscheidung verwendeten Gasgemischs über 10% hinaus ($\text{H}_2/(\text{H}_2+\text{Ar})$) führt zu einem erneuten Anstieg des spezifischen Widerstands, der vor allem durch eine verminderte HALL-Beweglichkeit hervorgerufen wird. Dies geht mit einer deutlichen Verschlechterung der Kristallqualität einher, die sich in den Θ - 2Θ -Diffraktogrammen sowohl in einer generellen Abnahme der Beugungsintensität als auch, für sehr hohe Wasserstoffanteile ($> 25\%$), im Verlust der ansonsten durchgehend vorhandenen Vorzugsorientierung, mit der $[0001]$ -Richtung senkrecht zur Substratoberfläche, niederschlägt. Mittels Rasterkraftmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie erstellte Oberflächenaufnahmen zeigen, dass in diesem Flussbereich eine Art Blasenbildung stattfindet, wodurch einzelne Schichtteile nach oben gewölbt und zum Teil sogar aufgerissen werden.

Im Allgemeinen war für die bei Raumtemperatur abgeschiedenen Wasserstoff-dotierten Schichten eine gute Reproduzierbarkeit festzustellen. Zusätzlich zeigte sich im untersuchten Bereich keine Abhängigkeit der Materialeigenschaften von der Schichtdicke, so dass eine Verdopplung dieser von 500 auf 1000 nm die gleichen Ergebnisse lieferte. Als störender Nebeneffekt konnte lediglich festgestellt werden, dass sich nach längerer Ab-

scheidung mit Wasserstoff auf dem Substratteller ein grülicher Niederschlag bildete, der aller Voraussicht nach elementares Zink war. Dieser übertrug sich in nachfolgenden Beschichtungen teilweise auf die Rückseite der Substrate. Eine Untersuchung des Zinkoxidtargets zeigte, dass dies ebenfalls zum Teil eine leicht grüliche Färbung aufwies, die den reduzierenden Eigenschaften von Wasserstoff zugeschrieben wurde. Allerdings ließ sich dieses Problem beheben, indem nach jeder Abscheidung das Target unter Zugabe von Sauerstoff für einige Minuten abgetragen und zusätzlich der Probeneller aufgeheizt wurde, um darauf befindliches überschüssiges Zink zu oxidieren. Als Gesamtergebnis ergab sich aus diesen ersten Untersuchungen, dass die Abscheidung mit ca. 6.5% Wasserstoff zu den besten elektrischen Eigenschaften führt, weshalb dieses Gasgemisch in den nachfolgenden Experimenten stets als Ausgangspunkt verwendet wurde.

In weiterführenden Experimenten wurde der Einfluss der Substrattemperatur auf den Einbau von Wasserstoff und die resultierenden Schichteigenschaften untersucht [56, 57]. Zu diesem Zweck wurde die Temperatur des Probenellers in einer Beschichtungsserie schrittweise bis 750 °C erhöht, wobei ebenfalls eine undotierte Referenzserie angefertigt wurde. Alle Schichten wurden auf *c*-Saphir abgeschieden, da Kalk-Natron-Glas nicht über die benötigte Temperaturbeständigkeit verfügt.

Die Analyse der elektrischen Eigenschaften zeigte, dass mit steigender Temperatur die freie Ladungsträgerdichte der dotierten Schichten von ca. $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ aus, für die Abscheidung bei Raumtemperatur, kontinuierlich abnimmt. Oberhalb von 700 °C stimmt sie mit der einer undotierten Referenzschicht überein, die bei ca. $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ liegt. Gleichsam nimmt auch die HALL-Beweglichkeit von den zuvor beschriebenen Werten um $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aus in den einstelligen cm^2/Vs -Bereich ab. Trotz der in den Röntgenbeugungsuntersuchungen feststellbaren massiven Verbesserung der Kristallqualität mit steigender Substrattemperatur ist im undotierten Fall nur eine minimale Erhöhung der Beweglichkeit zu beobachten, was den schon zuvor beschriebenen Trend fortsetzt, dass nur für hohe Ladungsträgerdichten gute Beweglichkeiten zu finden sind.

Unabhängig von der gewählten Temperatur ist wiederum stets eine ausgeprägte Vorzugsorientierung mit der [000 1]-Richtung senkrecht zur Substratoberfläche zu erkennen. Allerdings zeigt sich, dass die Lage des (000 2)-Reflexes unter Wasserstoffdotierung zu kleineren Winkeln verschiebt, was einer Aufweitung des Gitterparameters *c* entspricht. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der von Van de Walle berechneten Konfiguration von interstitiell eingebautem Wasserstoff und konnte auch von Chen et al. beobachtet werden [88, 97]. Für höhere Substrattemperaturen verkleinert sich der Gitterparameter *c* kontinuierlich, bis er mit dem einer undotierten, im gleichen Temperaturbereich abgeschiedenen, Zinkoxidschicht übereinstimmt. Die mittels SIMS angefertigten Tiefenprofile zeigen eine gleichmäßige Wasserstoffverteilung innerhalb der abgeschiedenen Schichten. In Übereinstimmung mit den elektrischen Daten nimmt die Wasserstoffkonzentration mit steigender Temperatur kontinuierlich ab, liegt allerdings auch für die Abscheidung bei 700 °C noch leicht über der in der undotierten Referenzschicht.

Nachdem festgestellt wurde, dass sich durch Erhöhung der Substrattemperaturen während der Beschichtung die elektrischen Eigenschaften der Wasserstoff-dotierten Schichten verschlechtern, wurde die Temperaturbeständigkeit der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Proben untersucht. Dazu wurden diese zunächst bei unterschiedlichen Temperaturen für 15 min in Stickstoffgas ausgeheilt. Die Temperaturbehandlung erfolgte unter Schutzgasatmosphäre, um Oxidationseffekte zu unterdrücken. Es zeigte sich, dass

4. Ergebnisse und Diskussion

mit steigender Ausheiltemperatur die freie Ladungsträgerdichte kontinuierlich abnimmt, wobei die Steilheit des Abfalls für Temperaturen oberhalb von 200 bis 300 °C stark zunimmt. Abermals konnte eine Korrelation mit der HALL-Beweglichkeit beobachtet werden. Eine gute Übereinstimmung der mittels SIMS bestimmten Wasserstoffkonzentration mit den elektrischen Kenngrößen ist weiterhin gegeben, so dass ebenfalls für die bei 200 °C ausgeheilte Schicht nur eine geringe Abnahme gegenüber der Referenzschicht festzustellen ist. Oberhalb dieser Temperatur fällt die Konzentration stetig ab und erreicht bei 700 °C die einer undotierten Schicht. Dieses Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen von Thomas und Lander, die ebenfalls keine Wasserstoffdiffusion unterhalb von 150 °C beobachteten [87].

Die Analyse der Röntgenbeugungsuntersuchungen ergab, dass sich die Kristallqualität, wie erwartet, mit steigender Ausheiltemperatur stetig verbessert. Die gefundene Aufweitung des Gitterparameters c verschwindet für Ausheiltemperaturen über 300 °C, für die er anschließend leicht oberhalb des Literaturwertes für ein unverspanntes Gitter liegt. Dies könnte durch die Vernichtung von H_{BC} -Defekten erklärt werden, die, wie bereits erwähnt, die Ursache der ursprünglichen Gitteraufweitung sein könnten. Die zugehörige Ausheiltemperatur liegt dabei in guter Übereinstimmung mit der von Lavrov et al. gefundenen [94]. Dass Ladungsträgerdichte und Wasserstoffkonzentration mit steigender Temperatur weiter abfallen, lässt vermuten, dass weitere Wasserstoff-basierte Defekt-konfigurationen im Kristall eingebaut wurden, wie z. B. der H_O -Defekt, die erst bei höheren Temperaturen ausgeheilt werden. Für Ausheiltemperaturen über 400 °C wurde, wie für die Abscheidung mit hohem Wasserstoffgehalt, eine Blasenbildung in den Oberflächen aufnahmen der Schichten beobachtet.

Weiterhin wurde der zeitliche Verlauf des Ausheilvorgangs untersucht, indem bei 400 und 300 °C verschieden lange Temperaturbehandlungen durchgeführt wurden. Es zeigte sich, dass der Ausheilvorgang sehr schnell abläuft (in den ersten 2 bis 3 min) und durch längere Ausheilzeiten bei gleicher Temperatur kein verstärkter Effekt erreicht wird. Selbst nach einer Stunde ist in den Schichten die gleiche Wasserstoffkonzentration wie nach den 15-minütigen Temperaturbehandlungen zu finden. Dass die Menge des ausdiffundierten Wasserstoffs primär durch die Temperatur bestimmt wird, ist ebenfalls ein starkes Indiz dafür, dass mehrere Wasserstoffdonatoren zur gefundenen Leitfähigkeit beitragen.

Im Allgemeinen konnte für alle Schichten, an denen SIMS- und HALL-Effekt-Messungen durchgeführt wurden, eine eindeutige Korrelation zwischen Wasserstoffgehalt und freier Ladungsträgerdichte beobachtet werden. Quantitativ liegt die Konzentration an Wasserstoff in etwa eine Größenordnung oberhalb der gefundenen Elektronendichte, wenn diese deutlich über die der undotierten Schichten hinausgeht. Im Bereich der Ladungsträgerdichte des undotierten Materials ist die Wasserstoffkonzentration in der Regel in der gleichen Größenordnung wie diese. Allerdings sind entsprechende Verunreinigungen durch Aluminium etc. (siehe Abschnitt 4.1.1, ab Seite 27) vorhanden, die zusammen mit dem verbleibenden Wasserstoffgehalt die Leitfähigkeit erklären können.

Zusätzlich zur bisher beschriebenen Abscheidung von hochleitfähigen Schichten wurde ebenfalls untersucht, ob sich durch geeignete Prozessparameter die freie Ladungsträgerdichte kontrolliert einstellen lässt [85]. Zu diesem Zweck wurde Sauerstoff als weiteres Reaktivgas dem Beschichtungsprozess zugeführt, da bekannt ist, dass dieser die freie Elektronendichte von Zinkoxidschichten reduziert. Für nominell undotierte und ebenfalls für mit Elementen der Hauptgruppe III dotierte Schichten führt die Zugabe selbst

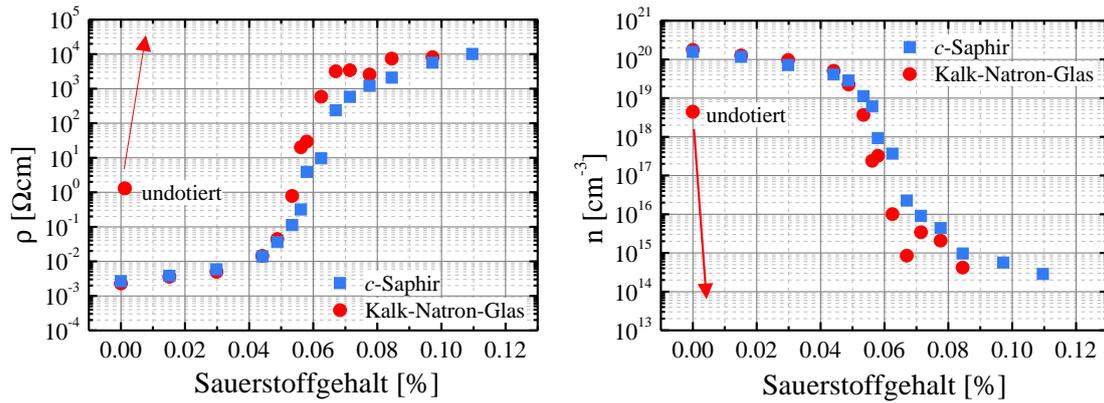


Abbildung 4.32.: Spezifischer Widerstand (rechts) und freie Ladungsträgerdichte (links) der bei Raumtemperatur auf *c*-Saphir und Kalk-Natron-Glas abgeschiedenen Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten aufgetragen gegen den Sauerstoffgehalt des zur Abscheidung verwendeten Gasgemischs. Zusätzlich ist das Verhalten für undotierte Zinkoxidschichten angedeutet. Gleicher Datensatz wie von Kronenberger et al. veröffentlicht [85].

kleinster Mengen Sauerstoff fast direkt zu einem elektrisch isolierenden Verhalten, wenn die Abscheidung bei Raumtemperatur erfolgt [73, 111]. Somit gestaltet sich die gezielte Einstellung auf einen gewünschten Wert zum Teil sehr schwierig. Für die Wasserstoff-dotierten Schichten wurde auf gleichem Wege eine kontinuierliche Reduktion der freien Ladungsträgerdichte erreicht, so dass diese in einem weiten Bereich von $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bis hinunter in den 10^{14} cm^{-3} -Bereich eingestellt werden kann (siehe Abbildung 4.32). Die Abscheidung erfolgte dabei abermals auf *c*-Saphir und zusätzlich auf amorphem Quarzglas, wobei wiederum annähernd die gleichen Schichteigenschaften auf den beiden Substraten beobachtet wurden, wodurch eine explizite Unterscheidung im Folgenden überflüssig wird. Um Effekte der Materialdicke auszuschließen, wurden alle Schichten mit $500 \pm 50 \text{ nm}$ aufgebracht.

Für alle abgeschiedenen Schichten konnte in den Strukturunteranalyse mittels Röntgenbeugung die gewohnte Vorzugsorientierung der aufgewachsenen Kristallite beobachtet werden. Die mit dem Rasterelektronenmikroskop erstellten Aufnahmen der Schichtoberfläche zeigen, dass oberhalb eines kritischen Sauerstoffgehalts des zur Abscheidung verwendeten Gasgemischs von 4,5% ($\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2+\text{H}_2)$) eine deutliche Änderung des Kristallwachstums auftritt. Während die laterale Korngröße für niedrigere Sauerstoffanteile ca. 100 bis 200 nm beträgt (Abbildung 4.33 (a)), nimmt sie für höhere Anteile auf ca. 30 nm ab, wobei nun eine sehr homogene Größenverteilung zu erkennen ist (Abbildung 4.33 (b)). Die Abbildungen der Bruchkanten verschiedener Schichten zeigen, dass die mit über 4,5% Sauerstoffanteil abgeschiedenen Materialien durch sehr homogene säulenartige Kristallite gebildet werden, deren Größe senkrecht zur Oberfläche annähernd der Schichtdicke entspricht (Abbildung 4.33 (d)). Im Vergleich dazu bilden sich bei der Abscheidung mit Sauerstoffanteilen unter 4,5% zunächst kleinere Kristallite auf der Substratoberfläche, die mit wachsender Schichtdicke zu größeren Körnern zusammenwachsen (Abbildung 4.33 (c)). Diese Beobachtung wurde durch Oberflächenaufnahmen

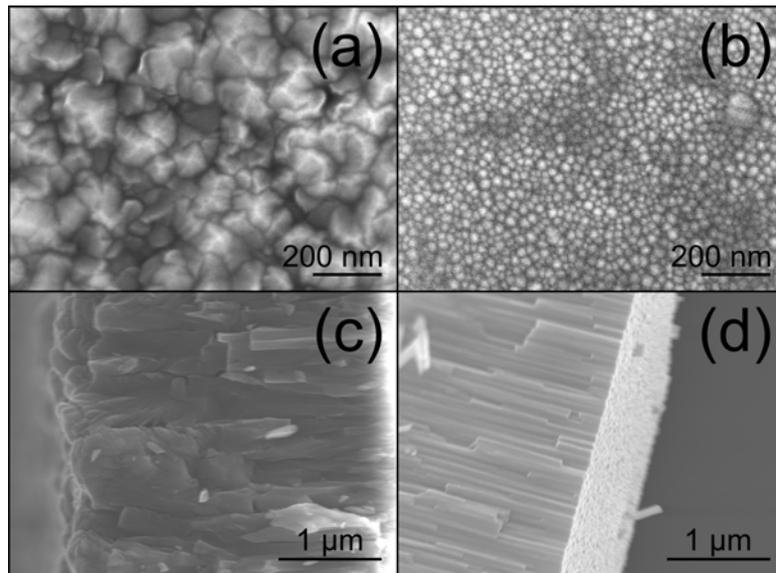


Abbildung 4.33.: Mit dem Rasterelektronenmikroskop erstellte Aufnahmen der Schichtoberfläche und Bruchkante von Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten, die mit Sauerstoffanteilen unter ((a) und (c)) und über 4.5% ((b) und (d)) des zur Abscheidung bei Raumtemperatur verwendeten Gasgemischs hergestellt wurden. Grafik aus [85].

an Schichten, die mit steigender Dicke von 10 bis 3000 nm hergestellt wurden, bestätigt. Die Ergebnisse der durchgeführten HALL-Effekt-Messungen zeigten, dass unter Zugabe von Sauerstoff die Ladungsträgerdichte zunächst nur leicht sinkt und oberhalb von 4.5% Sauerstoffanteil schließlich, korrelierend mit der Veränderung des Wachstumsprozesses, eine stärkere Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt festzustellen ist. Fällt die Ladungsträgerdichte bei ca. 7% Sauerstoffanteil schließlich unter 10^{16} cm^{-3} , lässt der Einfluss des Sauerstoffanteils neuerlich nach und die Ladungsträgerdichte sinkt allmählich weiter, bis der Schichtwiderstand zu hoch ist, um weitere Messungen durchzuführen (siehe Abbildung 4.32).

Durch den weiten Bereich an erzeugbaren freien Ladungsträgerdichten von 1×10^{14} bis $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ konnte die, sich bereits angedeutete, Abhängigkeit der HALL-Beweglichkeit von der freien Elektronendichte genauer untersucht werden. Es zeigte sich, dass für den Fall $nL > Q_T$ die Ergebnisse gut durch das Modell von Seto nach Gleichung (4.11) beschrieben werden können, wenn die Anpassung für die beiden Wachstumsmodi getrennt durchgeführt wird (siehe Abbildung 4.34) [68]. Unterhalb von 4.5% Sauerstoffanteil führt eine Anpassung der Daten mit $\mu_0 \approx 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $Q_T \approx 9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und oberhalb die mit $\mu_0 \approx 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $Q_T \approx 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ zu den besten Übereinstimmungen. Die ermittelten Defektdichten an den Kristallitoberflächen liegen dabei in dem typischerweise für polykristallines, Aluminium-dotiertes Zinkoxid gefundenen Wertebereich von 1×10^{12} bis $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ [18]. Für den Fall $nL < Q_T$ zeigt die ermittelte HALL-Beweglichkeit allerdings nicht den erwarteten Verlauf. Weder ist ein Einbruch der Mobilität für $nL \approx Q_T$ zu beobachten, noch steigt diese für niedrige Ladungsträgerdichten auf den, aus den Anpassungen ermittelte, Wert von $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an, wie es aufgrund der Verringerung der Barrierenhöhe erfolgen sollte.

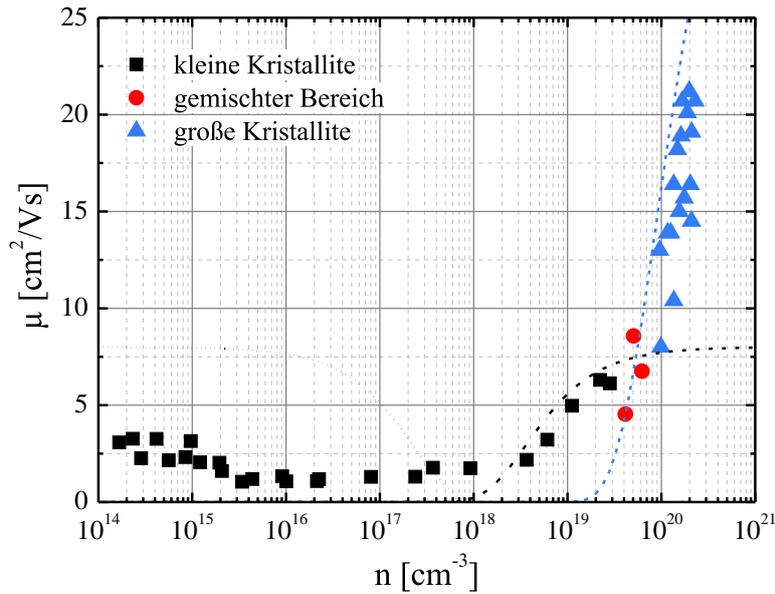


Abbildung 4.34.: HALL-Beweglichkeit der freien Ladungsträger in Abhängigkeit von deren Dichte für die bei Raumtemperatur abgeschiedenen Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten. Die gestrichelten Linien zeigen Anpassungen nach Gleichung (4.11), wobei die Anpassung für die Schichten, die aus großen bzw. kleinen Kristalliten bestehen, separat durchgeführt wurde. Gleicher Datensatz wie von Kronenberger et al. veröffentlicht [85].

Um den Ladungsträgertransport weiter zu beleuchten, wurden temperaturabhängige HALL-Effekt-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 4.35). Für Ladungsträgerdichten oberhalb von ca. $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ besitzt das Material ein metallisch entartetes Verhalten, so dass die freie Ladungsträgerdichte temperaturunabhängig wird. Dieser Übergang wird, wie bereits in Abschnitt 4.1.1 (ab Seite 27) beschrieben, durch die kritische MOTT-Dichte bestimmt, wenn aufgrund der hohen Dotierkonzentration das FERMI-Niveau ins Leitungsband schiebt [67]. Der gefundene Wert im mittleren 10^{18} cm^{-3} -Bereich entspricht dem typischerweise für Zinkoxid beobachteten. Unterhalb der MOTT-Dichte „frieren“ die freien Elektronen mit sinkender Temperatur aus und fallen in die lokalen Donatorzustände zurück. Aus der Auftragung in der ARRHENIUS-Form konnte in diesem Fall eine Aktivierungsenergie von ca. 43 meV abgeschätzt werden, die in guter Übereinstimmung mit den für Wasserstoff-induzierte Donatoren erwarteten Energien liegt [90, 94]. Allerdings kann diese nicht auf einen einzelnen Defekt zurückgeführt werden, da in HALL-Effekt-Messungen stets das Zusammenspiel aller im Material vorhandenen Donatoren erfasst wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit zeigt, dass die Annahme einer thermischen Anregung über die Korngrenzenbarrieren hinweg alleine nicht den Gesamtverlauf beschreiben kann (siehe Abbildung 4.35). Zwar ist im Temperaturbereich um die Raumtemperatur ein aktiviertes Verhalten zu beobachten, das auch wie vorhergesagt mit fallender Ladungsträgerdichte stärker hervortritt, allerdings weicht für tiefere Temperaturen der Verlauf deutlich vom exponentiellen Verhalten ab. Es wird

4. Ergebnisse und Diskussion

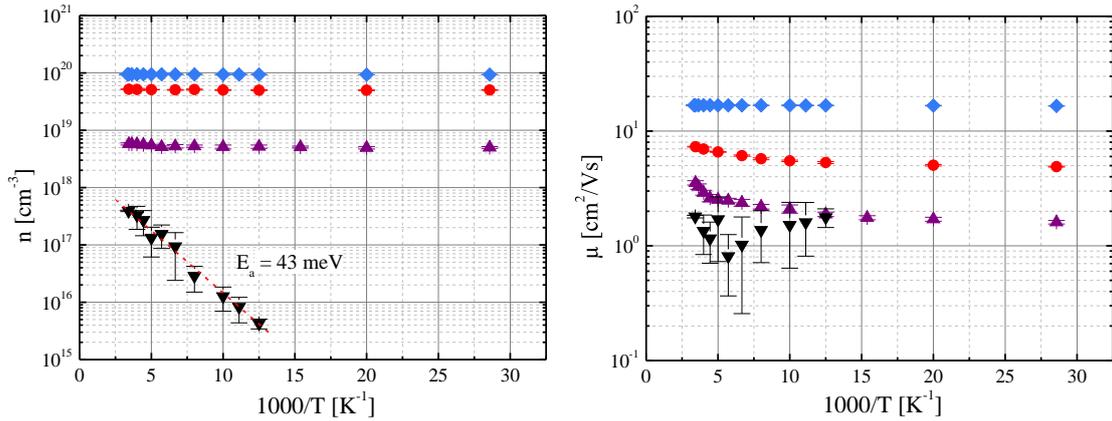


Abbildung 4.35.: Temperaturabhängigkeit der freien Ladungsträgerdichte und deren HALL-Beweglichkeit aufgetragen gegen die reziproke Temperatur in der ARRHENIUS-Darstellung für die bei Raumtemperatur abgeschiedenen Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten. Die gestrichelten Linien zeigt eine exponentielle Anpassung zur Abschätzung der Donatoraktivierungsenergie. Gleicher Datensatz wie von Kronenberger et al. veröffentlicht [85].

daher vermutet, dass zusätzlich das Tunneln von Ladungsträgern durch die COULOMB-Barrieren einen entscheidenden Einfluss haben könnte. Dieser sollte verstärkt bei hohen freien Ladungsträgerdichten auftreten, da hier die Breite der Barriere stark abnimmt, was sich mit den Messergebnissen deckt. Im Fall einer Ladungsträgerdichte unterhalb der MOTT-Dichte konnte die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit nicht zufriedenstellend untersucht werden, da durch das Ausfrieren der Elektronen der Schichtwiderstand stark ansteigt, wodurch die Messungenauigkeit enorm zunimmt. Die in den Messungen bei Raumtemperatur gefundene Diskrepanz zum nach dem SETO-Modell für diesen Bereich erwarteten Verhalten konnte daher nicht näher beleuchtet werden.

Aufgrund des durch die abgeschiedenen Schichten abgedeckten breiten Bereichs der freien Ladungsträgerdichte, bot sich ebenfalls die Möglichkeit, deren Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften quantitativ zu untersuchen. Dazu wurde zunächst versucht, die Blauverschiebung des Einsatzpunktes der Fundamentalabsorption über verschiedene empirische Ansätze zu beschreiben. Solche Anpassungen wurden schon häufiger für Aluminium- und Gallium-dotiertes Zinkoxid durchgeführt, wobei dort in der Regel nur experimentelle Werte für sehr hohe freie Elektronendichten betrachtet wurden [112–116]. Es ist bekannt, dass für Zinkoxid durch die Näherung eines im k -Raum parabolförmig verlaufenden Leitungsbands die realen Gegebenheiten nicht hinreichend genau beschrieben werden. Daher wird zur Berechnung der BURSTEIN-MOSS-Verschiebung in der Regel ein nicht parabolisches Band nach dem von Pisarkiewicz et al. vorgeschlagenen Modell angenommen [117]. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass oberhalb der MOTT-Dichte aufgrund der hohen Anzahl freier Ladungsträger die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander und mit den ionisierten Störstellen zu einer energetischen Verkleinerung der Bandlücke führen, die als Bandlückenrenormalisierung bezeichnet wird. In einfachsten Ansätzen wird die Abhängigkeit von der Elektronendichte über $E_{\text{BGR}} \sim n^{1/3}$ beschrieben, gleichwohl werden allerdings auch komplexere Ansätze verfolgt [118–122].

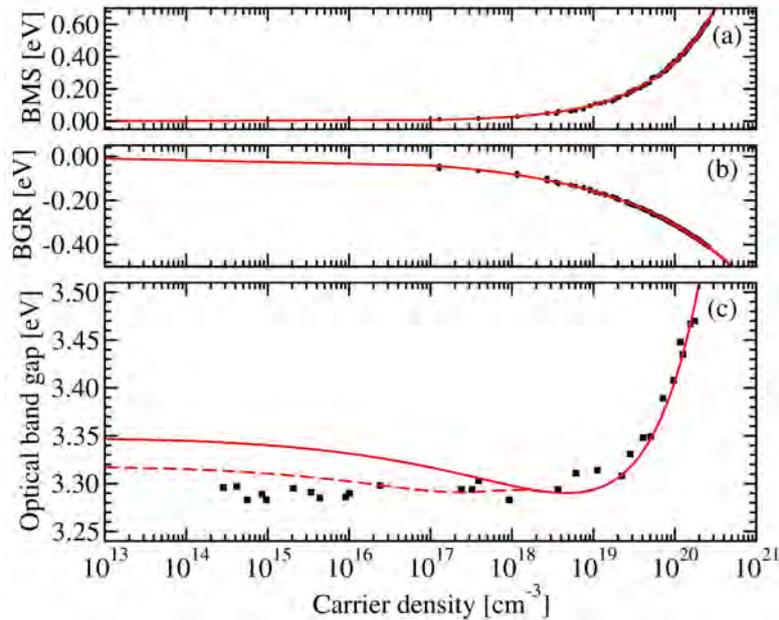


Abbildung 4.36.: Mittels *ab-initio*-Methoden berechneter Einfluss der BURSTEIN-MOSS-Verschiebung (BMS) (a) und der Bandlückenrenormalisierungseffekte (BGR) (b) auf die optische Bandlücke (c) von Zinkoxid in Abhängigkeit von der freien Ladungsträgerdichte. Die Datenpunkte in (c) kennzeichnen die an den bei Raumtemperatur abgeschiedenen Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten experimentell ermittelten Werte. Die gestrichelte rote Linie zeigt im Vergleich zur durchgezogenen roten Linie den Verlauf unter Berücksichtigung exzitonischer Effekte. Grafik aus [85].

Eine zufriedenstellende Anpassung der experimentellen Daten konnte allerdings über die empirischen Gleichungen nicht gefunden werden, ohne in physikalisch unsinnige Regionen abzurutschen, die beispielsweise zu einer zu hohen effektiven Elektronenmasse am FERMI-Niveau führen würden. Daher wurde eine Zusammenarbeit mit Dr. André Schleife vom Lawrence Livermore National Laboratory und seinem früheren Doktorvater Prof. Dr. Friedhelm Bechstedt vom Institut für Festkörpertheorie und -optik in Jena initiiert, deren Expertenkenntnisse bei der Beschreibung optischer Materialeigenschaften mittels Methoden der Festkörpertheorie sich in zahlreichen, vielfach zitierten Veröffentlichungen widerspiegelt.

Für ihre *ab-initio*-Berechnungen nutzten sie Verfahren der Dichtefunktionaltheorie (konkret: LDA+ U + Δ), um die Abhängigkeit der BURSTEIN-MOSS-Verschiebung und der Bandlückenrenormalisierung von der freien Elektronendichte zu bestimmen, wobei für letzteres die Beschreibung von Berggren und Sernelius verwendet wurde [123]. In Kombination mit dem Einfluss von exzitonischen Effekten, die vor allem für die Anpassung bei niedrigen Ladungsträgerdichten entscheidend ist, konnte der Verlauf der experimentellen Daten außerordentlich gut beschrieben werden (siehe Abbildung 4.36). Die Berechnungen zeigten ferner, dass im Falle von Wasserstoff-dotiertem Zinkoxid der Einfluss der freien Elektronen auf die Bandlückenrenormalisierung dominierend ist und die Effekte, die durch die ionisierten Störstellen hervorgerufen werden, vernachlässigbar sind.

4. Ergebnisse und Diskussion

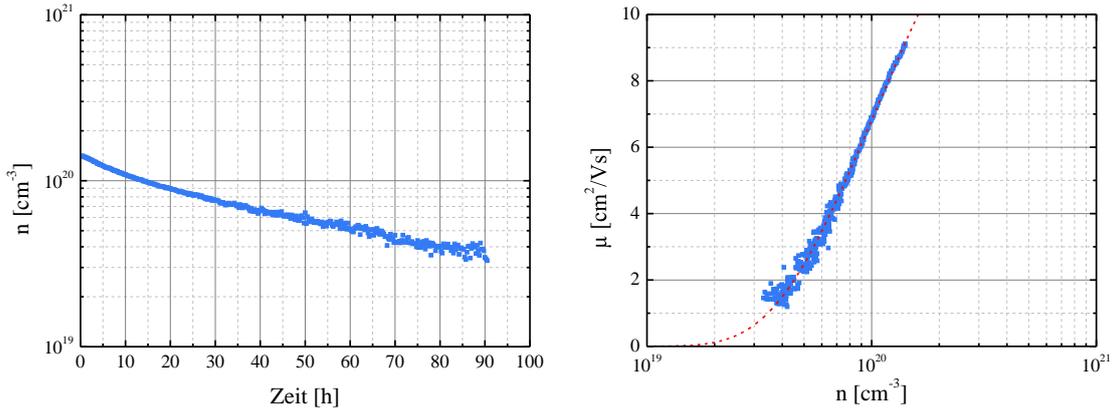


Abbildung 4.37.: HALL-Effekt-Messungen an einer 50 nm dicken Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschicht bei Raumtemperatur an Luft.

Links: Zeitliche Zerfallskurve der freien Ladungsträgerdichte.

Rechts: Abhängigkeit der HALL-Beweglichkeit von der Elektronendichte. Die gestrichelte rote Kurve repräsentiert die Anpassung der Daten nach dem Modell von Seto über Gleichung (4.11) und (4.14) [68].

Im Folgenden werden, ergänzend zu der bisherigen Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse aus den betreuten Arbeiten und geschriebenen Veröffentlichungen, einige weiterführende Untersuchungen bezüglich der Langzeitstabilität der Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten dargestellt. Während eine Erhöhung der Schichtdicke auf ca. $1 \mu\text{m}$, wie bereits beschrieben, zu gleichbleibenden elektrischen Eigenschaften führte, zeigte eine Probenserie mit Dicken zwischen 25 und 500 nm, dass die HALL-Beweglichkeit in dieser Region tendenziell mit steigender Schichtdicke zunimmt, was sich mit der in den Oberflächenaufnahmen gefundenen Vergrößerung der lateralen Kornausdehnung deckt. Für Schichtdicken unterhalb von ca. 150 nm nimmt die freie Ladungsträgerdichte innerhalb einiger Stunden nach der Abscheidung massiv ab. In Abbildung 4.37 (links) ist dies exemplarisch für eine 50 nm dicke Schicht aufgetragen, wobei die freie Elektronendichte nach ca. 90 h von den initialen $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf etwa $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ abgesunken ist. Für sehr dünne Schichten ist somit keine Langzeitstabilität der Wasserstoffdotierung gegeben.

Im rechten Graph in Abbildung 4.37 ist die während des Zerfalls gemessene HALL-Beweglichkeit der freien Ladungsträger gegen deren Dichte aufgetragen. Diese fällt, wie gehabt, mit der Ladungsträgerdichte ab und beschreibt dabei einen Verlauf, der sehr gut mit dem Modell von Seto über Gleichung (4.11) und (4.14) angepasst werden kann, wobei sich $Q_T = 9.53 \pm 0.03 \text{ cm}^{-2}$ und $\mu_0 = 18.7 \pm 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ergeben. Dies verdeutlicht noch einmal, dass die Beschreibung über einen durch Streuung an Korngrenzen dominierten Transport die physikalische Realität bei Raumtemperatur gut widerspiegelt, obwohl für tiefe Temperaturen deutliche Abweichungen vom erwarteten Verhalten zu finden sind.

Für Schichten mit Dicken über 150 nm wurde ebenfalls die Langzeit-Stabilität für die Lagerung an Luft bei Raumtemperatur (engl. *shelf-lifetime*) untersucht, indem HALL-

Probe	Zeitpunkt der Messung	ρ [Ωcm]	n [cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]
A	nach Herstellung	2.41×10^{-3}	2.39×10^{20}	10.8
	4 Monate später	6.05×10^{-3}	1.25×10^{20}	8.3
	18 Monate später	2.02×10^{-2}	8.48×10^{19}	3.7
B	nach Herstellung	1.07×10^{-3}	2.64×10^{20}	22.0
	4 Monate später	1.10×10^{-3}	2.61×10^{20}	21.2
	18 Monate später	1.27×10^{-3}	2.41×10^{20}	20.4
C	nach Herstellung	1.36×10^{-3}	2.31×10^{20}	19.9
	4 Monate später	1.79×10^{-3}	1.78×10^{20}	19.7
	18 Monate später	3.85×10^{-3}	1.61×10^{20}	10.1
D	nach Herstellung	9.10×10^{-3}	1.15×10^{20}	5.9
	4 Monate später	2.59×10^{-2}	6.79×10^{19}	3.5
	18 Monate später	1.04×10^{-1}	4.75×10^{19}	1.3

Tabelle 4.9.: Auflistung der über HALL-Effekt-Messungen ermittelten elektrischen Kenngrößen von vier Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten direkt nach der Herstellung und nach 4 bzw. 18 Monaten Lagerung an Luft bei Raumtemperatur.

Effekt-Messungen direkt nach der Herstellung, 4 und 18 Monate später durchgeführt wurden. Die ermittelten elektrischen Kenngrößen sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Für alle untersuchten Schichten stieg der spezifische Widerstand mit der Zeit kontinuierlich an, was durch eine Verringerung der Dichte an freien Ladungsträgern und deren HALL-Beweglichkeit verursacht wird. Zwar fällt die quantitative Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit für die verschiedenen Schichten deutlich unterschiedlich aus, so dass z. B. Probe D den größten und Probe B den geringsten Effekt zeigt, dennoch ist qualitativ stets das gleiche Verhalten zu beobachten.

Zunächst wurde als Ursache die Diffusion von Wasserstoff aus den Schichten in Betracht gezogen, die sich nach entsprechender Zeit auch bei Raumtemperatur bemerkbar machen könnte. Es zeigte sich allerdings, dass durch Erwärmung der Proben im Vakuum auf 400 K die elektrischen Eigenschaften nach knapp 150 Stunden vollständig regeneriert werden konnten, wobei dies in der Messkammer des HALL-Effekt-Aufbaus durchgeführt wurde, um einen *in-situ* Messzugang zu ermöglichen. Der linke Graph in Abbildung 4.38 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf der freien Ladungsträgerdichte der Probe D, die von ca. $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (Wert nach 18 Monaten Lagerung an Luft) zurück auf den ursprünglichen Wert nach der Herstellung steigt.

Weitere Messungen zeigten, dass die umgebende Atmosphäre den entscheidende Einfluss hat, während die Temperatur nur die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Dies verdeutlicht der zeitliche Verlauf des spezifischen Widerstands der im rechten Graph in Abbildung 4.38 aufgetragen ist, wobei die Messungen bei 420 K durchgeführt wurde, um eine Verkürzung der Gesamtmesszeit zu ermöglichen. Während der spezifische Materialwiderstand im Vakuum kontinuierlich abnimmt, kehrt sich dies um, sobald die Vakuumpumpe ausgeschaltet wird und Luft in die Messkammer strömt. Dieses Verhalten tritt reproduzierbar mit jedem Ein- und Ausschaltvorgang der Vakuumpumpe auf. Aller Voraussicht nach ist daher die Wechselwirkung mit Sauerstoffmolekülen die trei-

4. Ergebnisse und Diskussion

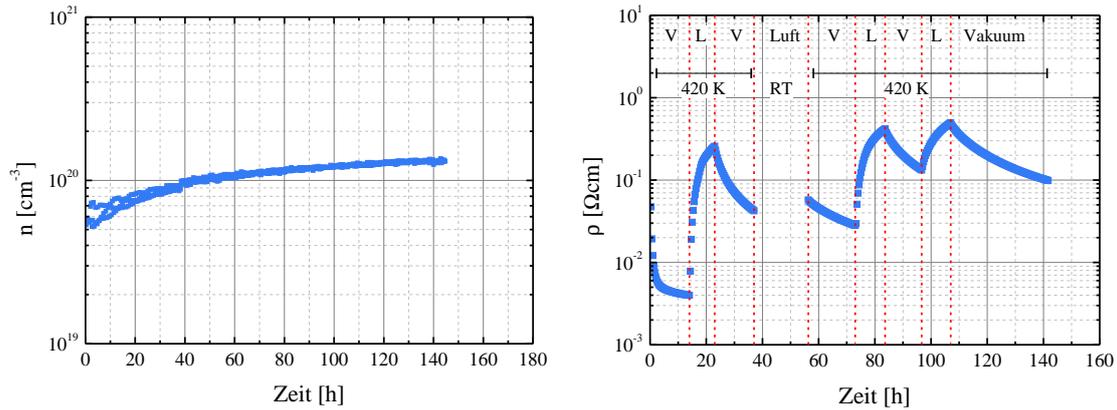


Abbildung 4.38.: Einfluss der umgebenden Gasatmosphäre auf die elektrischen Eigenschaften der Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten.

Links: Zeitliche Entwicklung der über HALL-Effekt-Messungen bestimmten freien Ladungsträgerdichte bei 400 K im Vakuum.

Rechts: Einfluss der Atmosphäre (alternierend Luft (L) und Vakuum (V)) auf den spezifischen Schichtwiderstand bei 420 K. Zwischenzeitlich wurde die Probe einige Tage bei Raumtemperatur an Luft gelagert.

bende Kraft. Es ist bekannt, dass für Zinkoxid die Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche und an den Korngrenzen zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes führt [124]. Die Anlagerung erfolgt dabei als Chemisorption von O_2^- , O^- oder O^{2-} , wobei in jedem der drei Fälle ein Elektron aus dem Leitungsband eingefangen wird [125, 126]. Zinkoxid wird daher auch als Sauerstoffsensoren auf elektrischer Basis eingesetzt, wobei das Konzept der Verwendbarkeit des Materials als Gassensoren ursprünglich von Seiyama et al. vorgeschlagen wurde [127].

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Langzeitstabilität der Wasserstoff-dotierten Schichten gegeben ist, sofern die Temperatur nicht über ca. 200 bis 300 °C erhöht wird, da sonst der eingebaute Wasserstoff ausdiffundiert. Allerdings kann die Anlagerung von Sauerstoff zu einer reduzierten Leitfähigkeit führen, da Elektronen aus dem Material an den Adsorbaten gebunden werden. Dieser Effekt kann in reduzierender Atmosphäre umgekehrt werden, wobei eine Erhöhung der Temperatur den Prozess in beiden Richtungen zeitlich beschleunigt.

4.2.4. Wasserstoffdotierung von $ZnO_{1-x}S_x$

Da die n -Typ-Dotierung von Zinkoxid mit Wasserstoff zu guten Ergebnissen führte, wurde dieser Ansatz ebenfalls für das ternäre Mischsystem $ZnO_{1-x}S_x$ untersucht. Dabei erfolgte die Abscheidung, wie gehabt, bei 350 °C von einem Zinksulfidtarget unter Zugabe von Sauerstoff und Wasserstoff als Reaktivgase. Zunächst wurde der Wasserstoffgehalt des Gasgemischs während der Abscheidung durch einen Fluss von 6.3 sccm auf den, in den Ergebnissen für reines Zinkoxid gefundenen, optimalen Bereich um 6.5% eingestellt und die Materialkomposition über den Sauerstofffluss variiert.

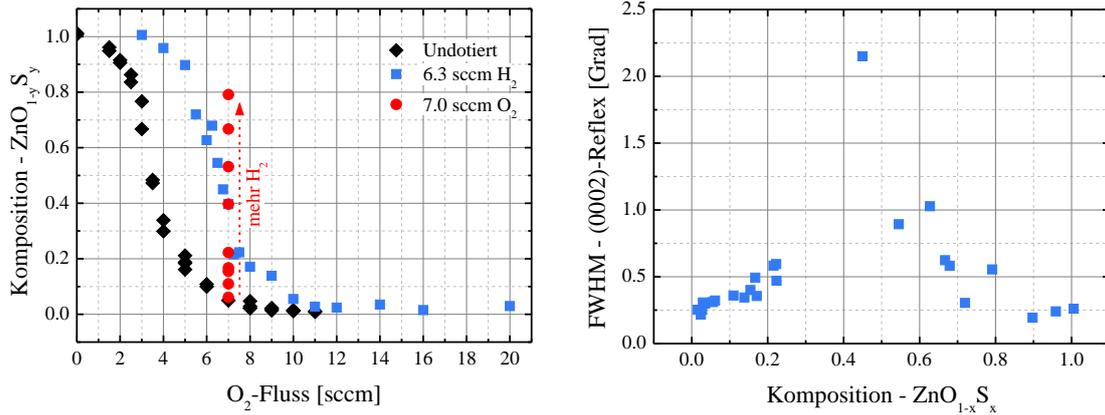


Abbildung 4.39.: Ergebnisse der Untersuchungen mittels Röntgenbeugung an den Wasserstoff-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten.

Links: Aus der Winkellage des (0002)-Reflexes berechnete Materialkomposition für die mit konstantem Wasserstoff- bzw. Sauerstofffluss abgeschiedenen Schichten. Zum Vergleich sind die Werte für das undotierten Material zusätzlich eingezeichnet.

Rechts: Abhängigkeit der Halbwertsbreite des (0002)-Reflexes von der Schichtkomposition.

Strukturelle Eigenschaften und Materialzusammensetzung

Die Strukturanalyse mittels Röntgenbeugung zeigte, dass unter Zugabe von Wasserstoff die zuvor beobachtete Vorzugsorientierung der Schichtkristallite mit der [0001]-Richtung senkrecht zur Substratoberfläche erhalten bleibt, so dass der (0002)-Reflex der einzig sichtbare in den Θ - 2Θ -Diffraktogrammen ist. Lediglich im mittleren Kompositionsbereich mit $0.30 < x < 0.50$ nimmt die Halbwertsbreite des Reflexes stark zu, so dass in Einzelfällen dessen Winkellage nur erschwert bestimmt werden konnte. Dennoch waren nur in einem einzelnen Fall Reflexe anderer Netzebenen im Diffraktogramm sichtbar.

In Abbildung 4.39 ist die, analog zu den undotierten Schichten, aus dem Gitterparameter c über VEGARDS-Gesetz berechnete Materialkomposition in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss aufgetragen (blaue Quadrate). Der Vergleich mit der für den undotierten Fall bestimmten Abhängigkeit (schwarze Rauten) zeigt, dass durch den zusätzlichen Wasserstofffluss die bei gleichem Sauerstofffluss abgeschiedene Materialkomposition stark zur sulfidischen Seite hin verschiebt. So wird z. B. bei einem Fluss von 4 sccm O_2 , der undotiert zu $x \approx 0.30$ führt, nun fast reines Zinksulfid abgeschieden. Die prinzipielle Verlaufsform der Kompositionsabhängigkeit vom Sauerstofffluss bleibt jedoch erhalten. Die Ursache für die beobachtete Verschiebung ist aller Voraussicht nach eine Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff im Entladungsplasma oder auf den beschichteten Oberflächen zu beispielsweise H_2O , das aufgrund des Unterdrucks in der Beschichtungskammer und der Temperatur des Probenhalters gasförmig bleibt und von den Vakuumpumpen abgesaugt wird. Es war daher zu erwarten, dass durch eine Änderung des Wasserstoffflusses bei festem Sauerstofffluss ebenfalls die Materialkomposition beeinflusst wird. Dies wurde für einen O_2 -Fluss von 7 sccm (undotiert fast reines Zinkoxid) untersucht und be-

4. Ergebnisse und Diskussion

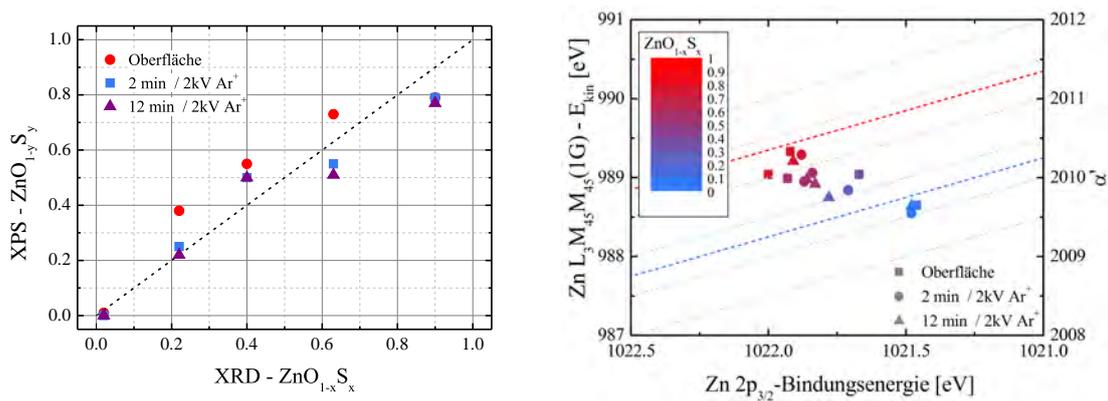


Abbildung 4.40.: Ergebnisse der Untersuchungen von 5 ausgewählten Wasserstoff-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie.

Links: Aus der durchgeführten Quantifizierung berechnete Materialzusammensetzung aufgetragen gegen die Ergebnisse gemäß VEGARDS-Gesetz aus der Strukturanalyse. Die gestrichelte Linie markiert die $x = y$ Werte.

Rechts: Auftragung des modifizierten AUGER-Parameters nach Wagner zur Analyse der chemischen Umgebung der Zinkatome. Die blaue gestrichelte Linie markiert den Literaturwerte von Zinkoxid und die rote den von Zinksulfid [74–76].

stätig, wobei die Ergebnisse für die Materialzusammensetzung ebenfalls in Abbildung 4.39 dargestellt sind (rote Punkte).

Wie bei der Abscheidung von undotiertem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ unter Verwendung eines Zinkoxid-targets ist auch bei den Wasserstoff-dotierten Schichten für Abscheidparameter, die zu Schichtkompositionen nahe der von reinem Zinksulfid führen, ein Zerreißen der Schichtoberfläche nach der Abscheidung zu beobachten. Für Sauerstoffflüsse unter 3 sccm hatte sich demzufolge die Schicht beim Ausschleusen aus der Beschichtungsanlage schon vollständig vom Substrat gelöst. Im Bereich bis 4 sccm zeigte sich zunächst eine geschlossene Oberfläche, so dass die entsprechenden Charakterisierungsverfahren angewendet werden konnten, allerdings zerriss diese einige Tage nach der Abscheidung vollständig.

Im rechten Graph in Abbildung 4.39 ist die Halbwertsbreite des (0002)-Reflexes gegen die Schichtzusammensetzung aufgetragen. Wie bereits erwähnt, ist im mittleren Kompositionsbereich eine deutliche Verschlechterung der Kristallqualität in Form großer Halbwertsbreiten zu beobachten, was allerdings ebenfalls dem für die undotierten Schichten gefundenen Verhalten entspricht. Für einige Proben aus dem mittleren Kompositionsbereich konnte zwar, wie zuvor beschrieben, die Lage des Reflexes noch in etwa bestimmt werden, eine genauere Reflexanalyse allerdings nicht durchgeführt werden, weshalb hier einige Datenpunkte offen bleiben. Generell zeigte sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Schichten, die mit konstantem Wasserstoff- oder Sauerstofffluss abgeschieden wurden, weswegen diese nicht unterschieden sind.

Da, wie bei den Wasserstoff-dotierten reinen Zinkoxidschichten gezeigt, der Einbau von Wasserstoff eine Aufweitung des Gitterparameters c nach sich ziehen kann, wurden 5 Schichten, deren berechnete Zusammensetzung sich gleichmäßig über den gesamten Kompositionsbereich verteilt, mittels XPS-Messungen untersucht, um zu überprüfen,

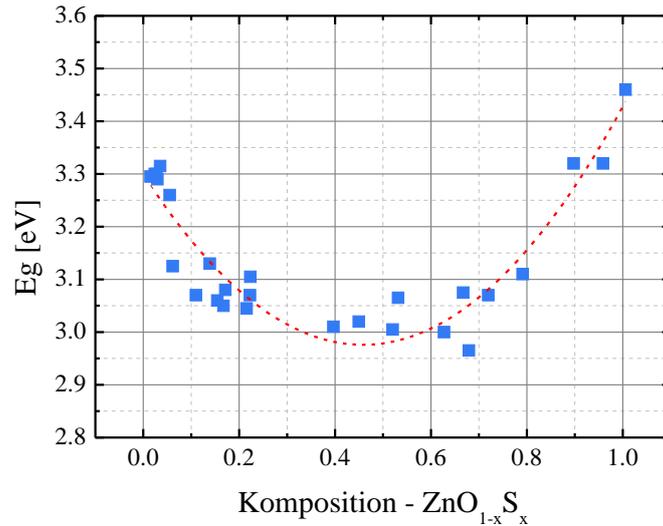


Abbildung 4.41.: Aus den optischen Transmissionsmessungen berechnete Energie der Bandlücke E_g aufgetragen gegen die Komposition der Wasserstoff-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten.

ob die Analyse der Röntgenbeugungsdaten weiterhin den korrekten Wert für x liefert. Der Mess- und Auswertevorgang erfolgte dabei analog zu den undotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten. In Abbildung 4.40 sind die Ergebnisse der Quantifizierung im Vergleich mit den Ergebnissen aus der Strukturanalyse dargestellt. Wie bei den Messungen an den undotierten Schichten verschiebt die ermittelte Materialzusammensetzung nach Zerstäubung der Oberfläche zur Abtragung von Verunreinigungen leicht zur sulfidischen Seite. Für einzelne Datenpunkte ist eine größere Abweichungen ($\Delta x < 0.20$) von der aus der Winkellage des (0002)-Reflexes berechneten Materialzusammensetzungen zu beobachten. Die Gesamtheit der Daten zeigt jedoch, dass die Kompositionsbestimmung über VEGARDS-Gesetz weiterhin die Schichtzusammensetzung gut widerspiegelt.

Auch die Auftragung des modifizierten AUGER-Parameters für den Zn $2p_{3/2}$ -Zustand nach Wagner (rechter Graph in Abbildung 4.40), der die chemische Umgebung der Zinkatome charakterisiert, zeigt abermals, wie bei den undotierten Schichten, eine kontinuierliche Verschiebung zwischen den Literaturwerten von Zinkoxid und Zinksulfid, was als starkes Indiz dafür zu sehen ist, dass auch in diesem Fall das abgeschiedene Material gleichmäßig durchmischt ist.

Optische und elektrische Eigenschaften

In Abbildung 4.41 ist die aus den Transmissionsmessungen ermittelte Bandlückenenergie E_g gegen die Materialzusammensetzung aufgetragen. Auch für die Wasserstoff-dotierten Schichten bleibt das ausgeprägte *bowing*-Verhalten von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ erhalten und eine Anpassung nach Gleichung (2.2) liefert $E_{\text{ZnS}} \approx 3.43$ eV, $E_{\text{ZnO}} \approx 3.3$ eV und $b \approx 1.5$ eV. Diese Werte liegen sehr nahe an denen, die auch für undotiertes Material gefunden wurden, das von einem Zinkoxidtarget unter Zugabe von Schwefelwasserstoff abgeschieden wurden, so dass ebenfalls Wasserstoff im Beschichtungsprozess vorhanden ist. Während

4. Ergebnisse und Diskussion

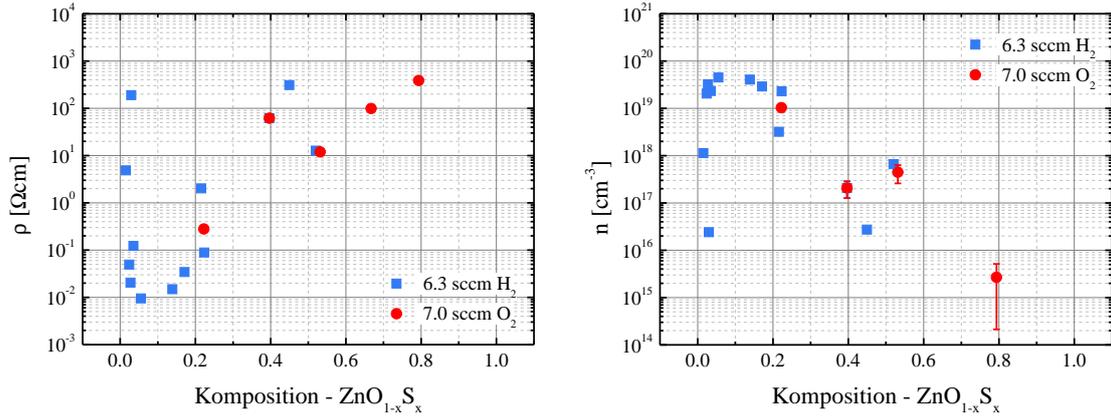


Abbildung 4.42.: Mittels HALL-Effekt-Messungen ermittelter spezifischer Widerstand und freie Ladungsträgerdichte der Wasserstoff-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten aufgetragen gegen die Materialkomposition. Die Werte für die mit konstantem Sauerstoff- bzw. Wasserstofffluss abgeschiedenen Schichten sind farblich getrennt dargestellt.

in diesem Fall allerdings nur für geringe Schwefelanteile leitfähiges Material abgeschieden wurde, zeigen die HALL-Effekt-Messungen an den Wasserstoff-dotierten Schichten bis zu $x \approx 0.80$ eine messbarer elektrische Leitfähigkeit.

Dies ist in Abbildung 4.42 anhand des spezifischen Widerstands und der freien Ladungsträgerdichte, beide aufgetragen gegen die Materialkomposition, zu erkennen. Die Werte der mit konstantem Wasserstoff- bzw. Sauerstofffluss abgeschiedenen Materialien sind noch einmal farblich getrennt aufgetragen, da im jeweiligen Fall unterschiedliche Mengen an Dotierstoff während der Beschichtung angeboten werden. Es zeigt sich allerdings, dass kein eindeutiger Unterschied zwischen den beiden Serien zu erkennen ist und sich ein höheres Wasserstoffangebot scheinbar primär auf die Komposition des Materials und weniger auf die elektrischen Eigenschaften auswirkt.

Die höchste gefundene Ladungsträgerdichte und der zugehörige geringste spezifische Widerstand liegen bei $n \approx 4.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $\rho \approx 1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ und sind im Bereich der vollständigen Materialoxidation zu finden. Wird über diesen Punkt hinaus noch mehr Sauerstoff während der Abscheidung angeboten, steigt der spezifische Widerstand aufgrund einer sinkenden Ladungsträgerdichte. Dieses schon im vorherigen Abschnitt diskutierte Verhalten ist typisch für n -Typ-dotiertes Zinkoxid. Wird weniger Sauerstoff angeboten und die Komposition schiebt vom oxidischen zum sulfidischen Bereich, so sinkt ebenfalls die Ladungsträgerdichte kontinuierlich, wodurch der spezifische Widerstand steigt, bis die Leitfähigkeit zu gering ist, um weitere Messungen durchführen zu können, was für $x > 0.80$ der Fall ist. Aufgrund der in Abschnitt A.1.4 (ab Seite 139) beschriebenen Schwierigkeiten bei der elektrischen Charakterisierung von hochohmigen Proben ist oberhalb von $x \approx 0.60$ nur noch der spezifische Widerstand eindeutig zu bestimmen, während der Fehler für die Messung der HALL-Spannungen zu groß wird. Für die Probe mit $x \approx 0.80$ ist daher nur eine grobe Abschätzung der Ladungsträgerdichte möglich, die sich allerdings gut in den erwarteten Verlauf einliedert.

Der Vergleich mit der für die Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten gefundenen Abhängigkeit der optischen Bandlückenenergie von der Ladungsträgerdichte zeigt, dass für

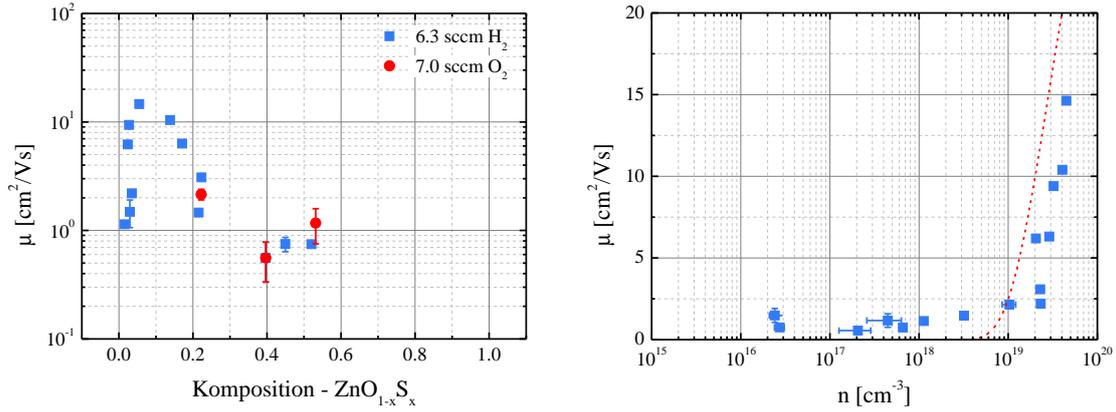


Abbildung 4.43.: HALL-Beweglichkeit der freien Ladungsträger für die Wasserstoff-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten aufgetragen gegen die Materialkomposition (links) und die Ladungsträgerdichte (rechts). Im ersten Fall sind die Werte für die mit konstantem Sauerstoff- bzw. Wasserstofffluss abgeschiedenen Schichten farblich getrennt. Die gestrichelte rote Linie ist eine Anpassung nach Gleichung (4.11) und (4.14).

die maximal gemessene Dichte von ca. $4.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ die Vergrößerung der Bandlücke gegenüber dem intrinsischen Wert noch recht klein sein sollte. Zusätzlich wirkt an diesem Punkt die noch vorhandene geringe Menge an Schwefel in der Schicht der BURSTEIN-MOSS-Verschiebung entgegen. Es ist daher nicht verwunderlich, dass die maximalen Bandlückenenergien im oxidischen Bereich ($E_g \approx 3.32 \text{ eV}$), nur minimal über die der undotierten Schichten ($E_g \approx 3.28 \text{ eV}$) hinausgehen (vergleiche Abbildung 4.41 und Abbildung 4.16 auf Seite 48).

Die HALL-Beweglichkeit der freien Ladungsträger ist in Abbildung 4.43 sowohl gegen die Materialkomposition als auch gegen die Ladungsträgerdichte aufgetragen. In ersterem Fall sind die Werte für die mit konstantem Wasserstoff- bzw. Sauerstofffluss abgeschiedenen Schichten noch einmal farblich getrennt dargestellt, wobei allerdings abermals kein systematischer Unterschied zu erkennen ist. Die Auftragung gegen die Ladungsträgerdichte zeigt wie bei den Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten, dass für hohe Dichten oberhalb von ca. $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ die HALL-Beweglichkeit stark ansteigt und Werte bis ca. $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ annimmt, während sie unterhalb dieser Grenze im niedrigen einstelligen cm^2/Vs -Bereich liegt. Es ist daher zu vermuten, dass für das Wasserstoff-dotierte Mischsystem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ der Transport bei Raumtemperatur ebenfalls durch die Streuung an Korngrenzen bestimmt wird. Allerdings sind hier zusätzliche Einflüsse der nicht gleichbleibenden Kristallqualität zu berücksichtigen, weshalb vor allem im mittleren Kompositionsbereich generell keine hohe HALL-Beweglichkeit der Ladungsträger zu erwarten ist. Da zumindest die laterale Korngröße, wie im Folgenden gezeigt wird, für die leitfähigen Schichten mit $x < 0.40$ in der gleichen Größenordnung liegt, wurde eine Abschätzung der Oberflächendefektdichte und der Beweglichkeit im Volumen der Kristallite über das SETO-Modell für den hochdotierten Bereich ($nL > Q_T$) über Gleichung (4.11) und (4.14) durchgeführt. Die gestrichelte rote Linie in Abbildung 4.43 zeigt den Verlauf für $Q_T = 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$ und $\mu_0 = 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, der die Begrenzung der experimentellen Daten recht gut widerspiegelt. Allerdings dürfen diese Werte aufgrund

4. Ergebnisse und Diskussion

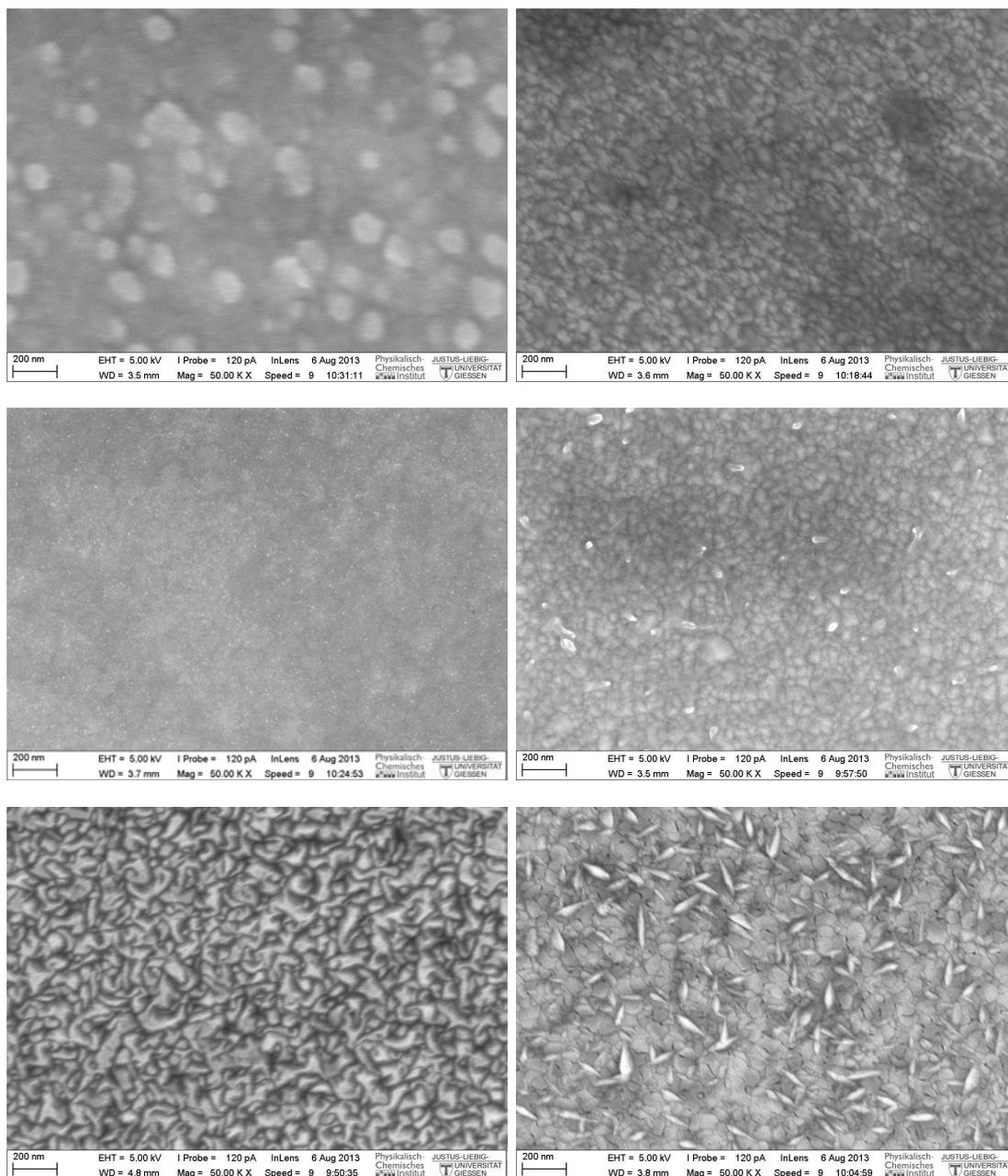


Abbildung 4.44.: Mit dem Rasterelektronenmikroskop erstellte Aufnahmen der Oberfläche der bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen Wasserstoff-dotierten ZnO_{1-x}S_x-Schichten mit verschiedenen Materialzusammensetzungen in 50 000-facher Vergrößerung. Von links oben zeilenweise nach rechts unten: $x \approx 0.90$, $x \approx 0.72$, $x \approx 0.45$, $x \approx 0.22$, $x \approx 0.03$ (11 sccm O₂) und $x \approx 0.03$ (20 sccm O₂).

der limitierten Datenlage nur als grobe Orientierungspunkte angesehen werden.

Morphologische Eigenschaften

In Abbildung 4.44 sind mit dem Rasterelektronenmikroskop erstellte Aufnahmen der Oberfläche von Schichten abgebildet, deren Zusammensetzung sich recht gleichmäßig über den Kompositionsbereich verteilt. Die isolierenden und sehr hochohmigen Materialien wurden zu diesem Zweck mit einer dünnen Platinschicht bedampft, um eine Aufladung durch den kontinuierlichen Beschuss mit Elektronen während der Messung zu unterbinden. Dennoch ist das maximale Auflösungsvermögen in diesen Fällen im Vergleich zu leitenden Materialien limitiert (siehe Abschnitt A.1.5, ab Seite 144).

Während für die Schicht mit $x \approx 0.90$ einzelne größere Kristallite, die etwas aus der Oberfläche herausstehen, zu erkennen sind, nimmt die laterale Korngröße für die Schicht mit $x \approx 0.72$ zunächst ab. Für die Schicht, die mit $x \approx 0.45$ in etwa den Mittelpunkt des Mischsystems repräsentiert und für die in den Röntgenbeugungsuntersuchungen ein beinahe röntgenamorphes Verhalten beobachtet werden konnte, sind diffus einzelne Bereiche in der Oberfläche zu erkennen, aus denen sich die Schicht zusammensetzt, während es sich bei den hellen punktförmigen Stellen um das aufgedampfte Platin handelt. Eine ausgeprägte Kornstruktur ist in diesem Fall nicht zu erkennen. Für $x \approx 0.22$ sind schließlich abermals einzelne Kristallite mit vergleichbarer lateraler Größe wie die für $x \approx 0.72$ zu erkennen. Bei Abscheidung mit hohen Sauerstoffflüssen, für die das Material mit $x \approx 0.03$ annähernd vollständig oxidiert ist, vergrößert sich die Größe der Kristallite noch etwas, allerdings ist deren Form in der Oberfläche deutlich undefinierter.

Die vorab mit dem Rasterkraftmikroskop erstellten, dreidimensionalen Abbildungen der Schichtoberflächen sind in Übereinstimmung mit den aus den mit dem Rasterelektronenmikroskop erstellten Oberflächenaufnahmen gewonnenen Erkenntnissen und zeigen weiterhin, dass die Oberflächenrauheit durchgehend im niedrigen einstelligen nm-Bereich liegt.

Neben der Abbildung der Schichtoberfläche wurden auch Aufnahmen der Bruchkanten mit dem Rasterelektronenmikroskop erstellt, um Einblicke in den Wachstumsprozess der schichtbildenden Kristallite zu erhalten. In Abbildung 4.45 ist dies exemplarisch für einige Schichten gezeigt. Wie bei der Abscheidung von Wasserstoff-dotiertem reinem Zinkoxid ist für $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ebenfalls ein säulenartiges Kristallwachstum zu erkennen. Auf der Substratoberfläche nukleieren zunächst kleinere Kristallite, die während des Schichtwachstums an lateraler Größe zunehmen. Dieses Verhalten ist für alle Schichten zu beobachten, was auch die mit hohen Sauerstoffflüssen abgeschiedenen Schichten einschließt, für die in den Oberflächenaufnahmen unregelmäßig geformte Kristallite zu erkennen waren. Eine Ausnahme bildet dabei nur die fast röntgenamorphe Schicht mit $x \approx 0.45$, für die aufgrund der vorhandenen, wenn auch nicht sehr hohen, Leitfähigkeit in Kombination mit der Bedampfung mit Platin ebenfalls adäquate Aufnahmen der Bruchkante erstellt werden konnten. Zwar sind in diesem Fall tendenziell ebenfalls säulenartig geformte Körner zu erkennen, allerdings sind diese wesentlich ungleichmäßiger geformt und weisen häufigere Unterbrechungen im Verlauf der Schichtdicke auf.

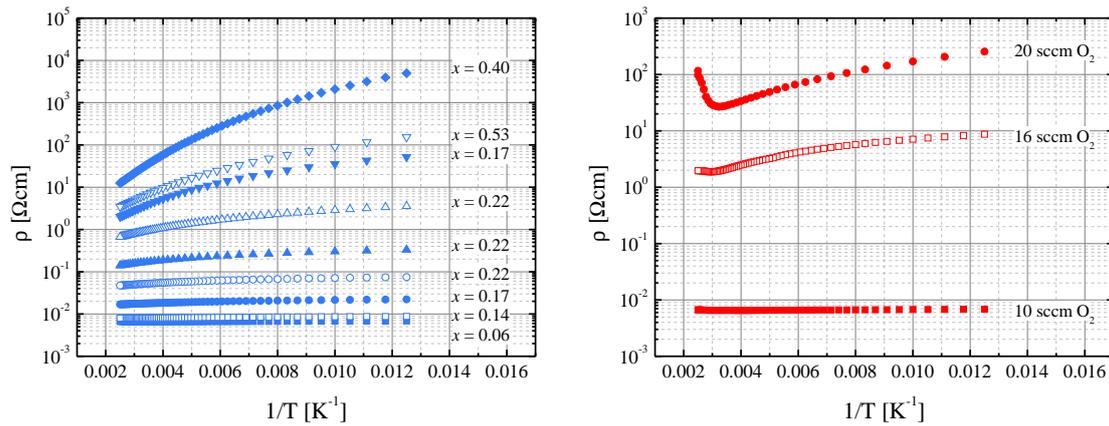


Abbildung 4.46.: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands der bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen Wasserstoff-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten.

Links: Proben mit $x > 0.06$, für die die Materialzusammensetzung die elektrischen Eigenschaften bestimmt.

Rechts: Mit hohem Sauerstofffluss abgeschiedenen Proben, wodurch die Leitfähigkeit der oxidischen Schichten reduziert wird.

Wenn die erste messbare Leitfähigkeit zeigt, und $x \approx 0.06$, wo die höchste Leitfähigkeit zu finden ist, liegen. Da, wie in Abbildung 4.42 gezeigt wurde, bei vergleichbarer Materialzusammensetzung der spezifische Widerstand unterschiedlich ausfallen kann, ist die zugehörige Komposition beim Verlauf von niedrigem zu hohem Schichtwiderstand für die gezeigten Proben nicht durchgehend fortlaufend. So weisen z. B. die drei Schichten mit $x \approx 0.22$ unterschiedliche elektrische Eigenschaften auf (Vergleiche Abbildung 4.42 auf Seite 88). Während für die Proben mit niedrigem spezifischen Widerstand unter ca. $1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ dieser keine Temperaturabhängigkeit zeigt, was einem metallisch entarteten Verhalten entspricht, nimmt diese mit steigendem Widerstand stetig zu, bis ein ausgeprägtes halbleitendes Verhalten mit einer Aktivierung über annähernd drei Größenordnungen zu beobachten ist.

Im rechten Graph in Abbildung 4.46 ist die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands für die Schichten gezeigt, bei denen die Leitfähigkeit vom Maximalpunkt ausgehend, aufgrund einer erhöhten Menge an während der Abscheidung angebotenen Sauerstoff abnimmt. Die einzelnen Proben sind hier über den verwendeten Sauerstofffluss gekennzeichnet, da die Schichtzusammensetzung nicht mehr den entscheidenden Einfluss liefert. Die Messungen an der Probe mit der höchsten Leitfähigkeit sind zum Vergleich nochmals mit eingezeichnet. Mit steigendem Sauerstofffluss und resultierender Erhöhung des spezifischen Widerstands ist abermals ein Übergang zu einem aktivierten, halbleitenden Verhalten zu beobachten. Zusätzlich zeigt sich allerdings der Effekt, dass für höhere Temperaturen der spezifische Widerstand, abweichend von dem für einen Halbleiter erwarteten Verlauf, von neuem ansteigt. Dieses Verhalten zeigt sich nur für Schichten, die mit hohen Sauerstoffflüssen abgeschieden wurden und ist umso stärker ausgeprägt, je höher der verwendete Fluss war.

Der Zusammenhang mit einem Übermaß an angebotenen Sauerstoff legt die Vermutung nahe, dass hier ebenfalls eine sensorische Reaktion durch angelagerten Sauerstoff ursäch-

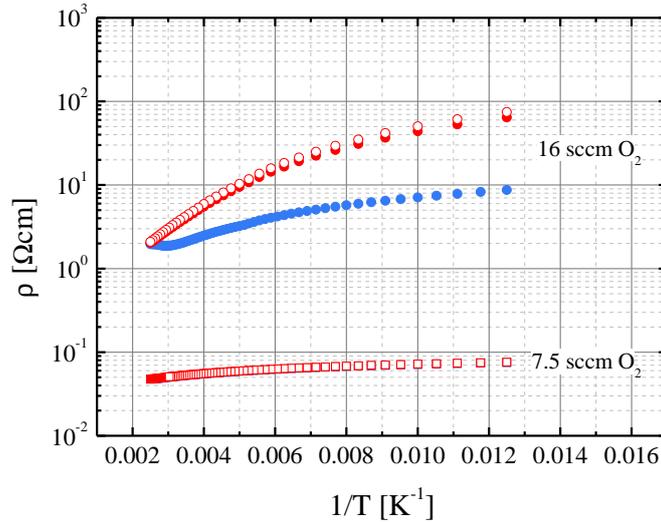


Abbildung 4.47.: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes einer mit hohem (Kreise) und einer mit niedrigem (Quadrate) Sauerstofffluss abgeschiedenen Wasserstoff-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schicht im oxidischen Bereich. Gezeigt sind jeweils drei Messdurchläufe (1. blaue Symbole, 2. rote Symbole, 3. offene rote Symbole).

lich sein könnte, wie es die beobachteten Alterungseffekte an den Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten zeigten. Allerdings müsste in diesem Fall der Schichtwiderstand sinken, da während des Messvorgangs im entlüfteten Kryostaten der adsorbierte Sauerstoff abdampfen sollte, wodurch die freie Ladungsträgerdichte steigen würde. Eventuell könnte jedoch die Kombination von Wasserstoff und Sauerstoffüberschuss zur Bildung von Wasser (H_2O) führen, das sich in den Schichten am ehesten an Korngrenzen anlagern würde und bei Erhöhung der Temperatur abgedampft werden könnte. Es ist bekannt, dass durch die Chemisorption von Wassermolekülen oberflächennahe Donator-Niveaus in Zinkoxid induziert werden können [128].

In Abbildung 4.47 ist zum Vergleich die Temperaturabhängigkeit einer mit hohem (16 sccm O_2 , 6.3 sccm H_2 , $x \approx 0.02$) und einer mit niedrigem (7.5 sccm O_2 , 6.3 sccm H_2 , $x \approx 0.22$) Sauerstofffluss abgeschiedenen Schicht dargestellt, wobei jeweils drei Messdurchläufe von tiefen (80 K) zu hohen (400 K) Temperaturen durchgeführt wurden. Während für die mit niedrigem Fluss abgeschiedene Schicht (Quadrate) alle drei Messdurchläufe exakt die gleichen Werte liefern, zeigt der erste Durchlauf für die mit hohem Fluss abgeschiedene Schicht (Kreise) das bereits beschriebene Verhalten mit einem Anstieg des spezifischen Widerstands für hohe Temperaturen. Für den folgenden Messdurchlauf ist eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes festzustellen, die bei der tiefsten gemessenen Temperatur etwa eine Größenordnung beträgt. Bei der höchsten Messtemperatur wird schließlich erneut der Wert des ersten Durchlaufs erreicht. Für die dritte Messung steigen die Werte des spezifischen Widerstands nur noch leicht an und folgen ansonsten denen des zweiten Durchlaufs. Es lässt sich somit feststellen, dass es sich nicht um einen reversiblen Prozess handelt, sondern eine permanente Veränderung des Schichtmaterials erfolgt, was mit der Idee vereinbar ist, dass es sich um Einflüsse von angelagerten Adsorbaten handelt. Dass die Messwerte des zweiten Durchlaufs nur

geringfügig über denen des ersten liegen, zeigt, dass die Höhe der Temperatur gegenüber der Verweildauer bei dieser den dominanten Einfluss ausübt.

Leider konnte für die zweite und dritte Messreihe die Dichte der freien Ladungsträger und deren HALL-Beweglichkeit nicht eindeutig ermittelt werden, da die Messspannungen zu gering ausfielen. Somit kann der beobachtete Effekt nicht eindeutig auf eine Reduzierung des einen oder anderen zurückgeführt werden, wobei die bisherigen Messungen zeigten, dass beide Größen für polycrystallines Zinkoxid und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ stets eng verknüpft sind.

Im Folgenden wird bei der Analyse der Temperaturabhängigkeit von freier Ladungsträgerdichte und HALL-Beweglichkeit stets der erste Messdurchlauf untersucht, wobei im primär interessanten Bereich, in dem die elektrischen Eigenschaften durch die Komposition des Schichtmaterials und nicht durch ein Überangebot an Sauerstoff während der Abscheidung bestimmt werden, die zuvor beschriebenen Effekte generell nicht auftreten. In Abbildung 4.48 sind die freie Ladungsträgerdichte, die HALL-Beweglichkeit und die spezifische Leitfähigkeit der Wasserstoff-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, wobei abermals, wie für den spezifischen Widerstand, die Messungen für die mit niedrigen (links) und hohen (rechts) Sauerstoffflüssen abgeschiedenen Schichten zur besseren Anschaulichkeit getrennt dargestellt sind. Für freie Ladungsträgerdichten im oberen 10^{18} cm^{-3} -Bereich und höher, oberhalb der kritischen MOTT-Dichte, zeigt sich das erwartete metallisch entartete Verhalten, was zu einer beinahe völligen Temperaturunabhängigkeit dieser führt, während unterhalb, bei ca. $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ein beginnendes, zunächst schwach aktiviertes, Verhalten in Erscheinung tritt. Für niedrigere Elektronendichten konnten diese aufgrund der damit verbundenen niedrigen HALL-Beweglichkeit (vergleiche Abbildung 4.43) in den temperaturabhängigen Messungen nicht mehr eindeutig ermittelt werden, so dass sich kein direkter Zugang auf die Donatoraktivierungsenergie ergibt, um diese als mögliche Ursache dafür, weshalb die Leitfähigkeit im Mischsystem beim Übergang von Zinkoxid zu Zinksulfid stetig abnimmt, untersuchen zu können.

Für die HALL-Beweglichkeit ist bei hoher Ladungsträgerdichte ebenfalls ein annähernd konstanter, temperaturunabhängiger Verlauf zu beobachten. Mit sinkender Ladungsträgerdichte tritt im höheren Temperaturbereich das für einen durch Streuung an Korngrenzen dominierten Transport erwartete, energetisch aktivierte Verhalten auf. Wie schon für die Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten zu beobachten, approximiert die Temperaturabhängigkeit allerdings für tiefere Temperaturen einen konstanten Wert, so dass auch hier festzustellen ist, dass die durch das SETO-Modell beschriebene Streuung an Korngrenzen alleine nicht den Transport über den gesamten gemessenen Temperaturbereich hinweg beschreiben kann. Erneut können für diese Abweichung Tunneleffekte in Betracht gezogen werden, die bei Verringerung der Barrierenbreite, was mit steigender freier Elektronendichte der Fall sein sollte, an Einfluss gewinnen müssten. Dies deckt sich soweit mit der experimentellen Datenlage.

Ellmer et al. verwendeten zur Beschreibung des Temperaturverhaltens der HALL-Beweglichkeit von Aluminium-dotierten Zinkoxidschichten einen Ansatz, der die durch Streuung an Korngrenzen gegebene Beweglichkeit μ_{gb} mit einem temperaturabhängigen Term μ_{k} nach der MATTHIESSEN-Regel kombiniert [129]. Ihre experimentellen Daten konnten mit dieser Anpassung gut beschrieben werden. Allerdings betrachteten Ellmer et al. nur Schichten mit sehr hohen Ladungsträgerdichten ($n \geq 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), so dass die Temperaturabhängigkeit der HALL-Beweglichkeit generell sehr schwach ausgeprägt

4. Ergebnisse und Diskussion

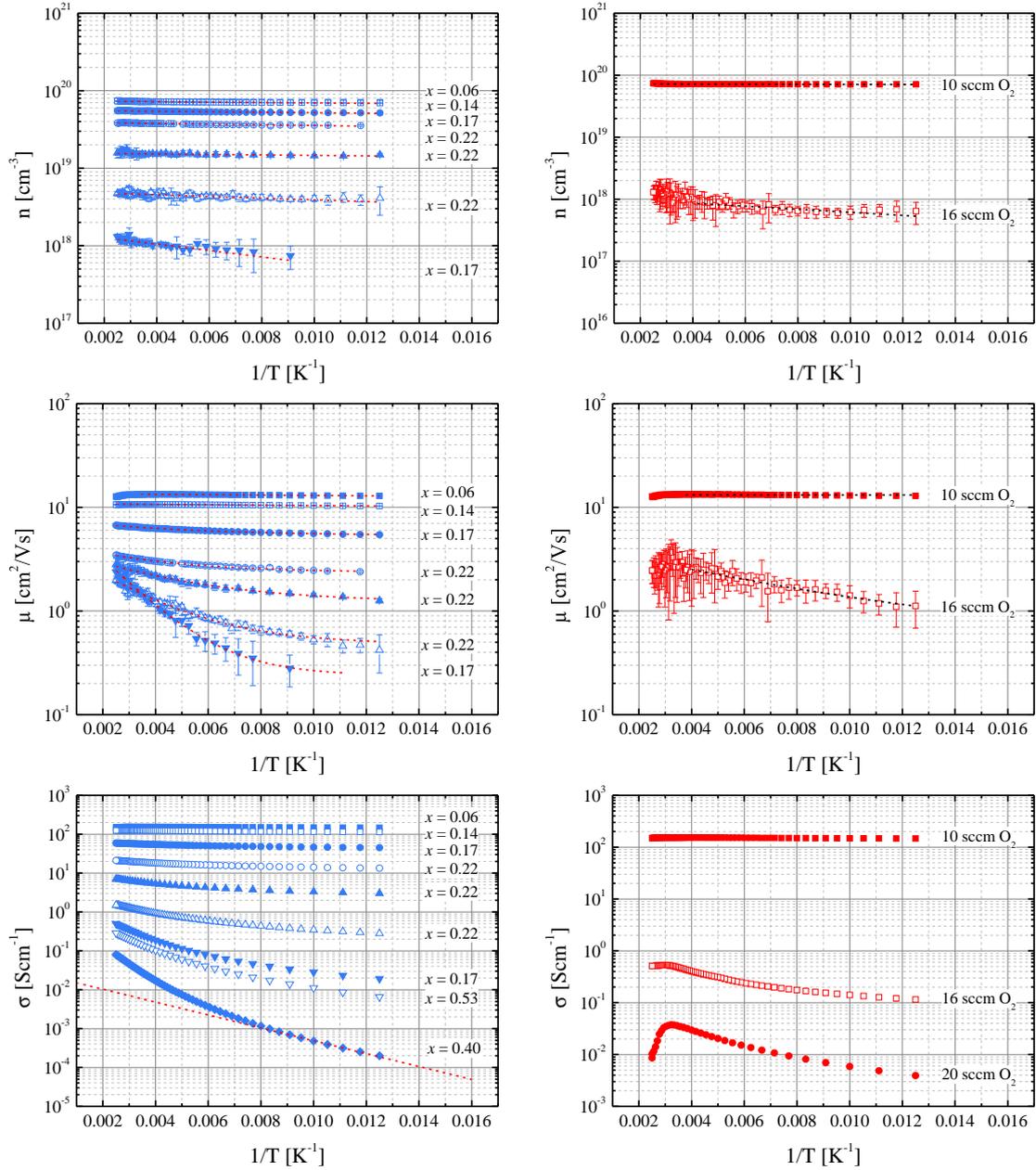


Abbildung 4.48.: Temperaturabhängigkeit der freien Ladungsträgerdichte (oben), der HALL-Beweglichkeit (mitte) und der spezifischen Leitfähigkeit (unten) der bei 350 °C auf c-Saphir abgeschiedenen Wasserstoff-dotierten ZnO_{1-x}S_x-Schichten. Die gestrichelten Linien stellen Anpassungen nach Gleichung (4.18) und (4.21) dar.

Links: Proben mit $x > 0.06$, für die die Materialzusammensetzung die elektrischen Eigenschaften bestimmt.

Rechts: Mit hohem Sauerstofffluss abgeschiedenen Proben, wodurch die Leitfähigkeit der oxidischen Schichten reduziert wird.

war. Ein ähnlicher Ansatz kann die gefundene Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften der Wasserstoff-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten nicht zufriedenstellend beschreiben, da bei Anwendung der MATTHIESSEN-Regel die resultierende Gesamtbeweglichkeit über

$$\frac{1}{\mu_{\text{ges}}} = \frac{1}{\mu_{\text{gb}}} + \frac{1}{\mu_{\text{k}}} \quad (4.15)$$

gegeben ist und somit nicht höher als die beitragenden Einzelanteile ausfallen kann, sprich nicht über den konstanten Wert μ_{k} ansteigen kann.

Um den Ladungstransport zu beschreiben, wird daher im Folgenden von zwei einzelnen Prozessen ausgegangen, die parallel ablaufen und in ihrer Summe die Gesamtheit der elektrischen Eigenschaften beschreiben. Demzufolge setzt sich die gemessene Leitfähigkeit über

$$\sigma(T) = \sigma_1(T) + \sigma_2(T) \quad (4.16)$$

zusammen, wobei $\sigma_1(T)$ den durch Streuung an Korngrenzen dominierten Transportkanal und $\sigma_2(T)$ den Transportanteil widerspiegelt, dessen HALL-Beweglichkeit keine Temperaturabhängigkeit besitzt. Letztere könnte durch die bereits beschriebenen Tunneleffekte durch die Barrieren an den Korngrenzen gegeben sein. Allerdings sind ebenfalls andere Leitungschanäle, wie z. B. entlang der Korngrenzen, als mögliche Ursache nicht auszuschließen. Allgemein ist die Leitfähigkeit über

$$\sigma(T) = en(T)\mu(T) = \frac{1}{\rho} \quad (4.17)$$

gegeben, wobei Gleichung (4.17) die Grundlage für die Berechnung der Gesamtbeweglichkeit im Rahmen von HALL-Effekt-Messungen liefert.

Um die Ladungsträgerdichte $n(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur zu beschreiben, wurde eine einfache BOLTZMANN-Näherung gemäß

$$n(T) \approx n_0 \exp \frac{-E_A}{k_B T} \quad (4.18)$$

verwendet, wobei n_0 die Dichte der Donatoren im Material und E_A deren Aktivierungsenergie ist. Eine physikalisch korrekte Beschreibung des gesamten Temperaturverhaltens für entartete sowie für kompensierte Halbleiter stellt sich in der Regel zwar etwas komplexer dar und zusätzlich könnten mehrere Donatoren zur gesamten freien Elektrodendichte beitragen, dessen ungeachtet lässt sich der Temperaturverlauf der gemessenen freien Ladungsträgerdichte mit diesem einfachen Modell jedoch sehr gut beschreiben, wie an den durchgeführten Anpassungen, die in Abbildung 4.48 (obere beiden Graphen) als gestrichelte Linien eingezeichnet sind, zu erkennen ist. Für die mit hohen Sauerstoffflüssen abgeschiedenen Schichten, wurde lediglich eine Anpassung für Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur durchgeführt, da oberhalb die zuvor beschriebene permanente Veränderung der elektrischen Eigenschaften erfolgt. In Tabelle 4.10 sind die Ergebnisse der Anpassung für n_0 und E_A aufgelistet. Während für die metallisch entarteten Schichten die Donatoraktivierungsenergie wie erwartet annähernd Null ist, steigt sie ab dem Übergang zum halbleitenden Verhalten im niedrigen 10^{18} cm^{-3} -Bereich auf einige meV an.

Unter Verwendung der vereinfachten Gleichung (4.18) und dem SETO-Modell lassen sich

4. Ergebnisse und Diskussion

x	O ₂ [sccm]	H ₂ [sccm]	n_0 [cm ⁻³]	E_A [meV]
0.06	10	6.3	$7.23 \times 10^{19} \pm 1 \times 10^{17}$	0.15 ± 0.02
0.14	9	6.3	$7.39 \times 10^{19} \pm 1 \times 10^{17}$	0.52 ± 0.02
0.17	8	6.3	$5.58 \times 10^{19} \pm 1 \times 10^{17}$	0.62 ± 0.02
0.22	7.5	6.3	$3.93 \times 10^{19} \pm 1 \times 10^{17}$	0.87 ± 0.03
0.22	7	3	$1.57 \times 10^{19} \pm 1 \times 10^{17}$	0.63 ± 0.10
0.22	7.25	6.3	$5.02 \times 10^{18} \pm 7 \times 10^{16}$	2.2 ± 0.3
0.17	7	2.75	$1.54 \times 10^{18} \pm 6 \times 10^{16}$	8.3 ± 0.9
0.02	16	6.3	$1.09 \times 10^{18} \pm 6 \times 10^{16}$	4.9 ± 0.6

Tabelle 4.10.: Aus der Anpassung nach Gleichung (4.18) ermittelte Werte von n_0 und E_A für die bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen Wasserstoff-dotierten ZnO_{1-x}S_x-Schichten.

die beiden Anteile der gesamten Leitfähigkeit durch

$$\sigma_1(T) = en_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \mu_0 \exp\left(\frac{-\Phi_B}{k_B T}\right), \quad (4.19)$$

für den Anteil, der durch den Transport über die Barrieren an den Krongrenzen bestimmt wird, und

$$\sigma_2(T) = en_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \mu_k, \quad (4.20)$$

für den Anteil, der durch eine temperaturunabhängige HALL-Beweglichkeit gekennzeichnet ist, ausdrücken. Unter Berücksichtigung von Gleichung (4.17) und (4.16) ist die aus den HALL-Effekt-Messungen erhaltene Gesamtbeweglichkeit durch

$$\mu_{\text{ges}}(T) = \mu_0 \exp\left(\frac{-\Phi_B}{k_B T}\right) + \mu_k \quad (4.21)$$

gegeben.

Der Temperaturverlauf der experimentell ermittelten Daten kann durch diese Gleichung in allen Fällen zufriedenstellend angepasst werden. Lediglich wenn die gemessene Gesamtbeweglichkeit temperaturunabhängig ist, lassen sich die einzelnen Anteile nicht mehr sauber trennen, so dass in diesem Fall die Anpassung besser mit einer sehr schwachen Aktivierung ohne zusätzlichen konstanten Anteil oder über eine reine Konstante gelingt. In Tabelle 4.11, in der die Werte von μ_0 , Φ_B und μ_k aus allen durchgeführten Anpassungen aufgelistet sind, ist für diese Fälle erstere Variante aufgeführt.

Die nach dem beschriebenen Ansatz gefundenen Werte für μ_0 fallen deutlich kleiner aus, als die zuvor gewonnene Abschätzung durch die Anpassung der HALL-Beweglichkeit in Abhängigkeit von der freien Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur über Gleichung (4.14) und (4.11), selbst wenn der konstante Anteil noch mit aufaddiert würde. Allerdings stellten diese Werte, wie zuvor erwähnt, lediglich eine grobe Abschätzung dar und zusätzlich zeigt die Analyse der temperaturabhängigen Messung der HALL-Beweglichkeit, dass das SETO-Modell alleine die physikalische Realität nicht vollständig beschreiben kann. In Übereinstimmung mit dem prognostizierten Anstieg der Barrierrhöhe bei Verringerung der Ladungsträgerdichte (im Bereich $nL > Q_T$), steigt die aus

x	O ₂ [sccm]	H ₂ [sccm]	μ_0 [cm ² /Vs]	Φ_B [meV]	μ_k [cm ² /Vs]
0.06	10	6.3	13.56 ± 0.01	0.35 ± 0.01	
0.14	9	6.3	10.81 ± 0.01	0.39 ± 0.01	
0.17	8	6.3	2.33 ± 0.02	19.3 ± 0.5	5.33 ± 0.01
0.22	7.5	6.3	2.27 ± 0.13	26 ± 3	2.35 ± 0.05
0.22	7	3	2.96 ± 0.14	24 ± 2	1.22 ± 0.03
0.22	7.25	6.3	3.99 ± 0.18	35 ± 2	0.48 ± 0.02
0.17	7	2.75	9.75 ± 0.62	51 ± 2	0.24 ± 0.03
0.02	16	6.3	3.56 ± 0.23	13 ± 4	0.57 ± 0.36

Tabelle 4.11.: Aus der Anpassung nach Gleichung (4.21) ermittelte Werte von μ_0 , Φ_B und μ_k für die bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen Wasserstoff-dotierten ZnO_{1-x}S_x-Schichten.

den Anpassungen ermittelte Aktivierungsenergie Φ_B entsprechend an. Durch die Kombination der beiden einzelnen Anteile zu der gemessenen Gesamtleitfähigkeit, ist diese mit

$$\sigma(T) = en_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \left(\mu_0 \exp\left(\frac{-\Phi_B}{k_B T}\right) + \mu_k \right) \quad (4.22)$$

gegeben. Somit ist theoretisch die Bestimmung der Werte n_0 , E_A , μ_0 , Φ_B und μ_k auch über die Anpassung dieser mit Gleichung (4.22) möglich. Dies wurde für die Proben versucht, bei denen aufgrund der geringen Ladungsträgerdichte und der damit verbundenen niedrigen HALL-Beweglichkeit deren Temperaturverhalten nicht einzeln untersucht werden konnte. Allerdings zeigte sich, dass eine derartige Anpassung aufgrund der großen Anzahl an freien Parametern nur mit hoher Fehlerbehaftung möglich ist. Um dennoch eine Abschätzung der Donatoraktivierungsenergie zu erhalten, wurde diese aus der Anpassung des Verlaufs der Leitfähigkeit im Tieftemperaturbereich abgeschätzt, da hier der Einfluss der aktivierten HALL-Beweglichkeit, wie der Vergleich mit Abbildung 4.48 zeigt, am geringsten sein sollte. Auf diesem Weg ergab sich $E_A \approx 34$ meV, was die schon in Abschnitt 2.2 (ab Seite 7) angeführte Vermutung stützt, dass eine Erhöhung der Donatoraktivierungsenergie nicht der Grund für den Verlust der *n*-Typ-Leitfähigkeit beim Übergang von Zinkoxid zu Zinksulfid ist.

Auch für die zur Herstellung der ZnO_{1-x}S_x-GaN-Heterostrukturen verwendeten Aluminium-dotierten ZnO_{1-x}S_x-Schichten (siehe Abschnitt 4.3.3, ab Seite 118) wurde das Transportverhalten der freien Ladungsträger über temperaturabhängige HALL-Effekt-Messungen analysiert. Dabei zeigte sich qualitativ das gleiche Verhalten wie für die Wasserstoff-dotierten ZnO_{1-x}S_x-Schichten, wobei lediglich die HALL-Beweglichkeit insgesamt aufgrund einer geringeren Kristallqualität niedriger ausfiel. Im ternären System ZnO_{1-x}S_x scheint daher die Art des Dotierstoffes nicht maßgeblich für den Transportmechanismus entscheidend zu sein. Eine Abschätzung der Donatoraktivierungsenergie nach dem zuvor beschriebenen Verfahren ergab für die Aluminium-dotierten ZnO_{1-x}S_x-Schichten bei $x \approx 0.30$ ($n \approx 1 \times 10^{17}$ cm⁻³ bei RT) einen Wert von ca. 45 meV. Eine messbare Leitfähigkeit war bis $x \leq 0.40$ zu finden.

4. Ergebnisse und Diskussion

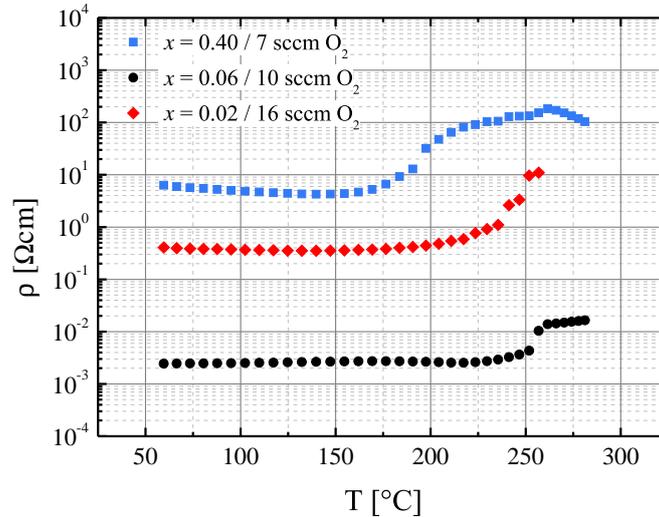


Abbildung 4.49.: Abhängigkeit des spezifischen Schichtwiderstands von der Temperatur für drei ausgewählte Wasserstoff-dotierte $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten im Bereich von 60 bis 280 °C.

Temperaturstabilität der elektrischen Eigenschaften

Um die Temperaturstabilität der Wasserstoffdotierung zu untersuchen, wurden temperaturabhängige HALL-Effekt-Messungen bis zu Temperaturen von ca. 280 °C an einer Probe, die mit den Parametern abgeschieden wurde, die zu der höchsten Leitfähigkeit führten ($x \approx 0.06$), einer Probe mit $x \approx 0.40$ und einer Probe, für die aufgrund des hohen Sauerstoffangebots während der Abscheidung die elektrische Leitfähigkeit reduziert wurde ($x \approx 0.02$), durchgeführt. Für die Messungen wurde der selbstkonstruierte Hochtemperaturaufbau, der in Abschnitt A.1.4 (ab Seite 139) beschrieben ist, verwendet, wobei die notwendige Korrektur der Proben temperatur für die in Abbildung 4.49 gezeigte Auftragung des spezifische Widerstands bereits durchgeführt wurde.

Für alle Proben zeigt sich, dass der spezifische Widerstand bis ca. 150 °C relativ konstant bleibt bzw. für die Schicht mit $x \approx 0.40$ abfällt, was der Fortsetzung des zuvor gezeigten aktivierten Verhaltens entspricht. Im Temperaturbereich zwischen ca. 175 und 225 °C beginnt der Schichtwiderstand anzusteigen und sättigt anschließend jeweils eine bis eineinhalb Größenordnung über dem Ausgangswert, wo er bis zum Erreichen der maximalen Messtemperatur von ca. 280 °C in erster Näherung konstant bleibt.

Der beobachtete Widerstandsanstieg wird durch eine Reduzierung der freien Ladungsträgerdichte hervorgerufen, was am Beispiel der Schicht mit der höchsten Leitfähigkeit in Abbildung 4.50 gezeigt ist. Einhergehend damit ist, wie aus den bisherigen Ergebnissen zu erwarten, ebenfalls eine Verringerung der HALL-Beweglichkeit zu beobachten. Abbildung 4.50 zeigt zusätzlich die Daten aus einem zweiten Messdurchlauf. Es ist zu beobachten, dass die Änderungen der elektrischen Eigenschaften nach dem Abkühlen erhalten bleiben. Aller Voraussicht nach wird demzufolge ein Teil der durch Wasserstoff induzierte Donatoren durch die thermische Behandlung vernichtet. Die Temperatur bei der dies erfolgt, steht in sehr guter Übereinstimmung mit der von Lavrov et al. für die

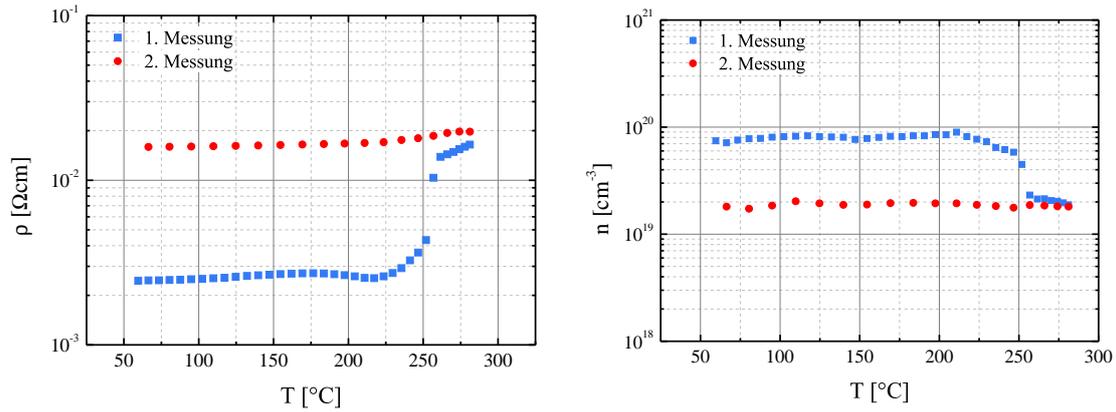


Abbildung 4.50.: Abhängigkeit des spezifischen Schichtwiderstands (links) und der freien Ladungsträgerdichte (rechts) von der Temperatur für eine Wasserstoff-dotierte $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schicht mit $x \approx 0.06$ im Bereich von 60 bis 280 $^{\circ}\text{C}$. Es sind jeweils die Ergebnisse von zwei Messdurchgängen gezeigt.

Vernichtung des H_{BC} -Defekts in Zinkoxid-Volumenkristallen gefundenen 190 $^{\circ}\text{C}$. Auch die Temperatur, bei der für die Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten die Aufweitung des c -Gitterparameters verschwindet, die mit einer Obergrenze von 300 $^{\circ}\text{C}$ abgeschätzt wurde, lässt vermuten, dass dies der zugrunde liegende Prozess ist. Das weiterhin eine messbare Leitfähigkeit verbleibt, ist ein erneuter Hinweis darauf, dass im Material verschiedene durch den Wasserstoffeinbau hervorgerufene Donatoren wirken, die bei unterschiedlichen Temperaturen vernichtet werden.

Letztendlich stellt sich noch die Frage, weshalb in den bei 350 $^{\circ}\text{C}$ abgeschiedenen Schichten überhaupt ein donatorartiger Defekt erzeugt wird, der anschließend bei tieferen Temperaturen ausgeheilt werden kann. Ursächlich ist hier, aller Voraussicht nach, die bereits beschriebene Diskrepanz zwischen der Temperatur des Probenhalters und der Substratoberfläche während der Beschichtung.

4.3. $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Heterostruktur-Leuchtdioden

Innerhalb des FP7 EU-Projekts *Orama* werden, in einer Zusammenarbeit mehrerer Forschungsinstitute, universitärer Einrichtungen und Industriepartner, auf experimentellem und theoretischem Wege oxidische Materialien in einkristalliner, polykristalliner und amorpher Phase für den Einsatz als leitfähige transparente Schichten in Dünnschichttransistoren, Displays, integrierten Schaltungen, transparenter Elektronik und Leuchtdioden untersucht. *Orama* (griechisch für *Vision*) steht dabei als Synonym für den ausführlichen, englischsprachigen Titel: „*Oxide Materials for the Post-Silicon Electronics Era*“, was sinngemäß ins Deutsche übersetzt: „*Oxidische Materialien als Nachfolger der Silizium-basierten Elektronik-Ära*“ bedeutet. Das I. Physikalische Institut ist in zwei Arbeitsbereichen des Projektes aktiv. Zum einen können die Projektpartner die Charakterisierungsmöglichkeiten des Instituts innerhalb des Arbeitspaketes 4 nutzen und zum anderen sollen in Arbeitspaket 6 unter Aufgabenpunkt 6.4 oxidische Materialien auf ihre Verwendbarkeit in Leuchtdioden untersucht werden. Letzterer Aufgabenpunkt läuft unter dem Titel: „*Light emission from oxide p-n-junctions, II-VI/III-V heterojunctions, as well as from nanowires*“, was mit: „*Lichtemission aus oxidischen p-n-Übergängen, II-VI/III-V-Heteroübergängen sowie aus Nanodrähten*“ ins Deutsche übersetzt werden kann.

Da bislang, wie bereits in Abschnitt 2.1 (ab Seite 5) beschrieben, eine kontrollierte, langzeitstabile *p*-Typ-Dotierung von Zinkoxid nicht möglich ist, sollen in ersten Untersuchungen Heteroübergänge aus *p*-Typ-Galliumnitrid und *n*-Typ-Zinkoxid untersucht werden. Die Firma *Osram Opto-Semiconductor*, die ebenfalls am *Orama*-Projekt beteiligt ist und über langjährige Erfahrungen in der Abscheidung von Galliumnitrid mittels Metallorganischer-Gasphasenepitaxie (MOCVD, engl. metal organic chemical vapor deposition) verfügt, stellte die benötigten GaN-Template zur Verfügung, die anschließend beschichtet und strukturiert wurden.

Da die Herstellung hochkristalliner Materialien mittels CVD, MOCVD oder MBE recht aufwendig ist, wurden zunächst als Voruntersuchung im Rahmen dieser Arbeit, basierend auf den zuvor gezeigten Ergebnissen, mittels RF-Kathodenzerstäubung sowohl ZnO/GaN- als auch $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Heterostrukturen hergestellt und charakterisiert. Das ternäre System $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ wurde zusätzlich zu dem rein oxidischen Material Zinkoxid untersucht, da aktuelle Ergebnisse der Fachliteratur zeigen, dass Zinkoxid und Galliumnitrid trotz ihrer annähernd gleichen Bandlückenenergie aller Voraussicht nach eine große Diskontinuität des Leitungs- und Valenzbandes besitzen.

Die Energiebänder von Galliumnitrid liegen am Γ -Punkt ca. 0.7 bis 0.73 eV oberhalb der von Zinkoxid, was schematisch in Abbildung 4.51 (links) gezeigt ist [130]. Unter Zugabe von Schwefel wird zunächst, wie von Persson et al. gemessen und bereits in Abschnitt 2.3 (ab Seite 10) beschrieben, bis ca. $x \approx 0.50$ lediglich das Valenzbandmaximum energetisch angehoben. Im weiteren Verlauf erhöht sich von $x \approx 0.50$ bis $x = 1$ fast ausschließlich die Lage des Leitungsbandminimums [46].

In Abbildung 4.51 (rechts) ist die relative Bandposition von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung aufgetragen, wobei die Energieskala auf das Valenzbandmaximum von Zinkoxid referenziert ist. Die energetische Lage des Leitungsbandminimums (gestrichelte blaue Linie) und Valenzbandmaximums (gestrichelte rote Linie) von Galliumnitrid sind zusätzlich eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass über das ternäre Mischsystem sowohl die Valenzbandmaxima bei $x \approx 0.40$, als auch die Leitungs-

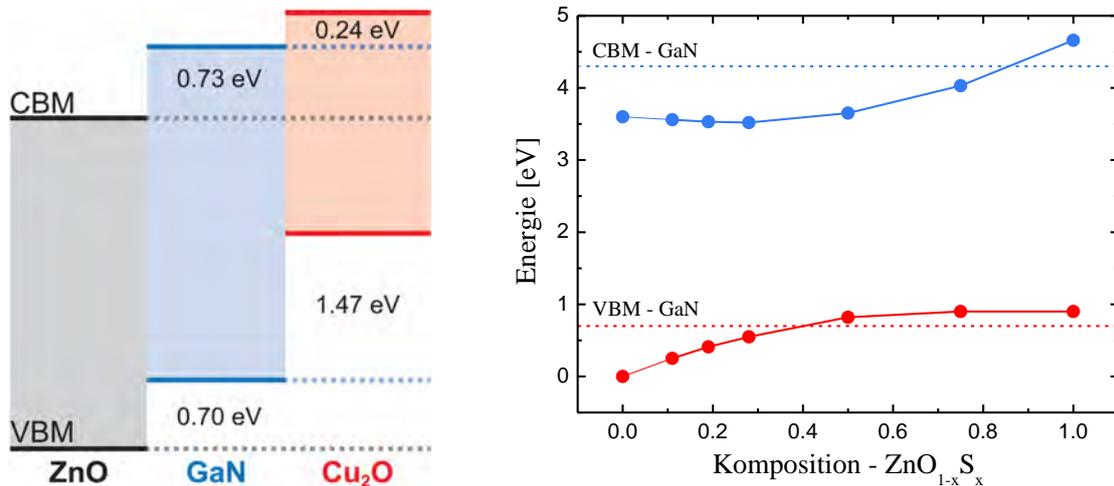


Abbildung 4.51.: Energetische Lage von Valenzbandmaximum (VBM) und Leitungsbandminimum (CBM) für Galliumnitrid, Zinkoxid und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$.

Links: Mittels XPS bestimmte Banddiskontinuität von Zinkoxid, Galliumnitrid und Kupfer(I)-oxid (Graphik aus [130]).

Rechts: Mittels UPS bestimmte Bandpositionen von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung. Die Datenpunkte von Persson et al. (Punkte) wurden interpoliert und die gestrichelten Linien kennzeichnet die Lage der Bänder von Galliumnitrid [46, 130]. Alle Werte sind auf das Valenzbandmaximum von Zinkoxid referenziert.

bandminima bei $x \approx 0.85$ energetisch auf die gleiche Höhe gebracht werden können. Interessant ist hierbei vor allem der erste Fall, da sich die Verringerung der Diskontinuität der Valenzbänder positiv auf den Transport der Löcher über die Grenzfläche der beiden Halbleiter hinweg auswirken und daher eine strahlende Rekombination im oxidischen Material begünstigen sollte. Bis zu diesem Schwefelgehalt lässt sich $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ sowohl durch die Dotierung mit Wasserstoff, wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt wurde, als auch mit Aluminium als Dünnschicht leitfähig abscheiden.

4.3.1. Galliumnitrid-Templat und Strukturierung der Dioden

Die von *Osram Opto-Semiconductor* zur Verfügung gestellten Galliumnitrid-Template, deren Aufbau in Abbildung 4.52 (links) schematisch dargestellt ist, setzen sich aus einem GaN-Mehrschicht-System zusammen, das auf einem einseitig polierten 4-Zoll-*c*-Saphir-Wafer, wie bereits erwähnt, mittels MOCVD aufgebracht wurde. Im Gegensatz zu von anderen Arbeitsgruppen für die Herstellung von Heterostruktur-Dioden üblicherweise verwendeten Galliumnitrid-Substraten, ist die Magnesium-dotierte, *p*-leitende Schicht nicht direkt auf einer undotierten Galliumnitrid-Pufferschicht aufgebracht, sondern über einen Tunnelübergang mit einer Silizium-dotierten, *n*-leitenden Galliumnitrid-Schicht verbunden [131–144].

Das Prinzip des Tunnelübergangs wird primär in Tandem-Solarzellen eingesetzt, in denen die *n*- und *p*-leitende Seite zweier gestapelter Dünnschichtsolarzellen mit einem möglichst niederohmigen Kontakt verbunden werden müssen, um den Spannungsab-

4. Ergebnisse und Diskussion

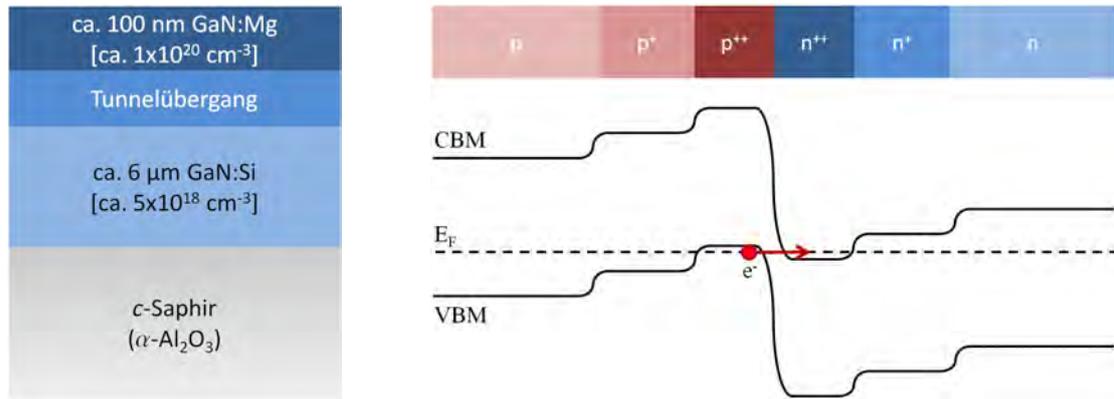


Abbildung 4.52.: Schematischer Aufbau des von Osram Opto-Semiconductor zur Verfügung gestellten Galliumnitrid-Templats (links) und der Funktionsweise des integrierten Tunnelübergangs (rechts).

fall und die Verlustleistung zwischen den Einzelzellen gering zu halten [145, 146]. Der schematische Aufbau eines solchen Übergangs ist in Abbildung 4.52 (rechts) mit dem zugehörigen Ortsverlauf von Leitungsband, Valenzband und FERMI-Niveau am Γ -Punkt dargestellt. Prinzipiell handelt es sich um einen hochdotierten pn -Übergang, wobei direkt am Übergang von der n - zur p -Seite die Dotierung idealerweise so hoch gewählt wird, dass die FERMI-Energie bis ins Leitungsband angehoben bzw. bis ins Valenzband abgesenkt wird. Bedingt durch die hohe Dotierkonzentration ist die Breite der entstehenden Raumladungszone sehr gering, so dass diese durch Tunneleffekte überwunden werden kann, woher auch die Bezeichnung Tunnelübergang rührt.

Über den exakten Aufbau des Tunnelübergangs in den verwendeten GaN-Templaten gibt *Osram Opto-Semiconductor* keine Auskünfte. Für die Herstellung und den Betrieb der Heterostruktur-Leuchtdioden bietet der zuvor beschriebene Aufbau den Vorteil, dass die elektrische Kontaktierung der p -Diodenseite über die n -leitende Galliumnitridschicht erfolgen kann. Dadurch lässt sich die direkte Kontaktierung des p -leitenden Galliumnitrid vermeiden, die in der Regel zu hohen Kontaktwiderständen führt, wodurch sich die im Betrieb anzulegende Spannung deutlich erhöhen kann. Die elektrische Kontaktierung von n -leitendem Galliumnitrid ist im Gegensatz dazu leicht realisierbar [147].

Nachdem die GaN-Substrate, wie in Abschnitt 3.4 (ab Seite 22) beschrieben, gesäubert und beschichtete wurden, erfolgten die für die Kontaktierung notwendigen Strukturierungsschritte mittels Lithographieverfahren, die in Abbildung 4.53 schrittweise dargestellt sind. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Oberfläche des gesamten Probenstücks durch Aufschleudern bei 3000 U/min (engl. spin coating) mit einer 1.5 μm dicken Lage Fotolack (*ma-P 1215* von *micro resist technology*) beschichtet. Dieser wurde anschließend bei 100 °C für 120 s gebacken (Softbake), um Lösungsmittelreste auszudampfen. Nach der Belichtung wurden die nicht benötigten Anteile des Fotolacks durch Baden im Entwickler (*ma-D 331* ebenfalls von *micro resist technology*) abgelöst, so dass die im darauf folgenden nasschemischen Ätzvorgang zu entfernenden Schichtteile freigelegt wurden (siehe Bild 1 in Abbildung 4.53). Während sich Zinkoxid gut mit einem 1:1:30

4.3. $ZnO_{1-x}S_x$ /GaN-Heterostruktur-Leuchtdioden

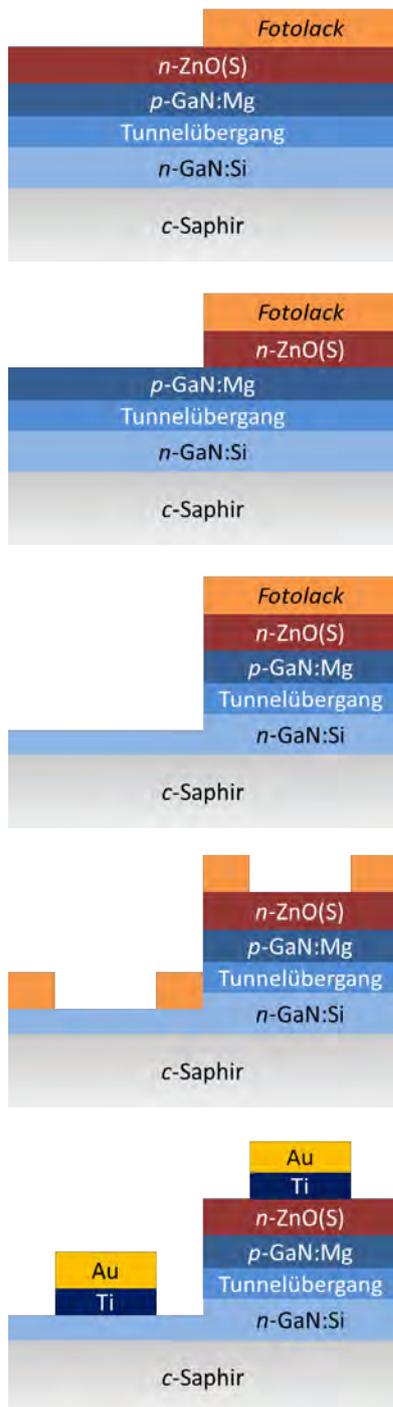


Abbildung 4.53.: Schrittweise Darstellung der für die Strukturierung der Heterostruktur-Leuchtdioden benötigten Prozessierung.

1. Nachdem der Fotolack auf die n -leitende Beschichtung aufgeschleudert, belichtet und entwickelt wurde, sind nur die Schichtteile unbedeckt, die im nachfolgenden nasschemischen Ätzschritt entfernt werden sollen.

2. Durch ein Gemisch aus Phosphorsäure (H_3PO_4 , 84%), Essigsäure (CH_3COOH , 99%) und entmineralisiertem Wasser im Verhältnis 1:1:30 wurde die mittels RF-Kathodenerstäubung aufgebraute, n -leitende Schicht an den freiliegenden Stellen nasschemisch entfernt.

3. Mit einer Ionenstrahl-Ätzanlage wurde die n -GaN-Schicht freigelegt. Der zuvor ausgehärtete Fotolack (Hardbake) wurde zur Maskierung auf der Probenoberfläche belassen.

4. In einem zweiten Lithographieschritt wurden erneut Fotolack aufgeschleudert, belichtet und entwickelt, so dass nur die zu kontaktierenden Flächen unbedeckt blieben.

5. Zur elektrischen Kontaktierung wurde ein Schichtsystem aus Titan (25 bis 35 nm) und Gold (60 bis 100 nm) sowohl auf die n -leitende Beschichtung als auch auf das Silizium-dotierte n -GaN aufgedampft.

4. Ergebnisse und Diskussion

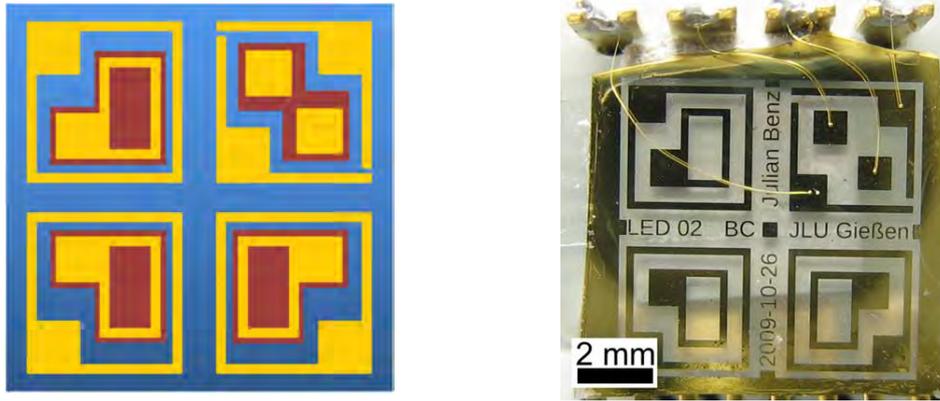


Abbildung 4.54.: Schematische Darstellung der verwendeten Kontaktstruktur (links, gelb: Metallkontakte, rot: aufgebrachte n -leitende Schicht, blau: freigelegte n -GaN-Schicht) sowie Fotografie einer fertig strukturierten Probe, die auf einem IC-Sockel aufgeklebt und durch Ultraschallschweißen (Drahtbonden) mit dünnen Golddrähten kontaktiert wurde.

Gemisch aus Phosphorsäure (H_3PO_4 , 84%), Essigsäure (CH_3COOH , 99%) und entmineralisiertem Wasser ätzen lässt (siehe Bild 2 in Abbildung 4.53), ist dies für Schichten mit hohem Schwefelanteil nicht möglich. In diesen Fällen wurden die Schichtreste, die nach dem Beenden des Ätzvorgangs durch Baden in entmineralisiertem Wasser zurückblieben, durch Verlängerung des nachfolgenden Trockenätzprozesses mit abgelöst. Um die n -leitende Silizium-dotierte Galliumnitridschicht freizulegen, wurde das Verfahren des Ionenstrahlätzens (*me-601* von *Veeco*) bemüht, da sich Galliumnitrid nur mit sehr aggressiven Säuren nasschemisch ätzen lässt, die gleichzeitig den Fotolack und die aufgebrachte Beschichtung mit ablösen würden. Dabei wurde der vorab im Ofen bei 110°C für 90 min (Hardbake) ausgehärtete Fotolack zur Maskierung der Schichtteile, die nicht abgetragen werden sollten, auf der Probenoberfläche belassen. Nachdem die n -GaN-Schicht freigelegt war (siehe Bild 3 in Abbildung 4.53), wurden in einem zweiten Lithographieschritt abermals Fotolack auf die Probe aufgeschleudert, belichtet und entwickelt, so dass nur die Flächen freilagen, die mit Metallkontakten bedampft werden sollten (siehe Bild 4 in Abbildung 4.53). Zur elektrischen Kontaktierung wurde sowohl auf dem n -GaN als auch auf der aufgebrachten n -leitenden Beschichtung Titan (25 bis 35 nm), was auf beiden Materialien einen ohmschen Kontakt erzeugt, aufgedampft und mit einer Goldschicht (60 bis 100 nm) vor der Oxidation geschützt (siehe Bild 5 in Abbildung 4.53) [147, 148]. Eine schematische Darstellung der aufgebrachten Kontaktstruktur sowie die Fotografie einer strukturierten Probe, die zur Charakterisierung auf einem IC-Sockel aufgeklebt und durch Ultraschallschweißen (Drahtbonden) mit dünnen Golddrähten kontaktiert wurde, sind in Abbildung 4.54 zu sehen.

4.3.2. ZnO/GaN-Leuchtdioden

Für die ersten Heterostruktur-Dioden wurde zunächst der Ansatz verfolgt, eine möglichst hohe Kristallqualität der aufgebrachten Zinkoxidschicht zu erzielen. Daher wurde zunächst die Abscheidung bei 700°C von einem undotierten und einem Gallium-

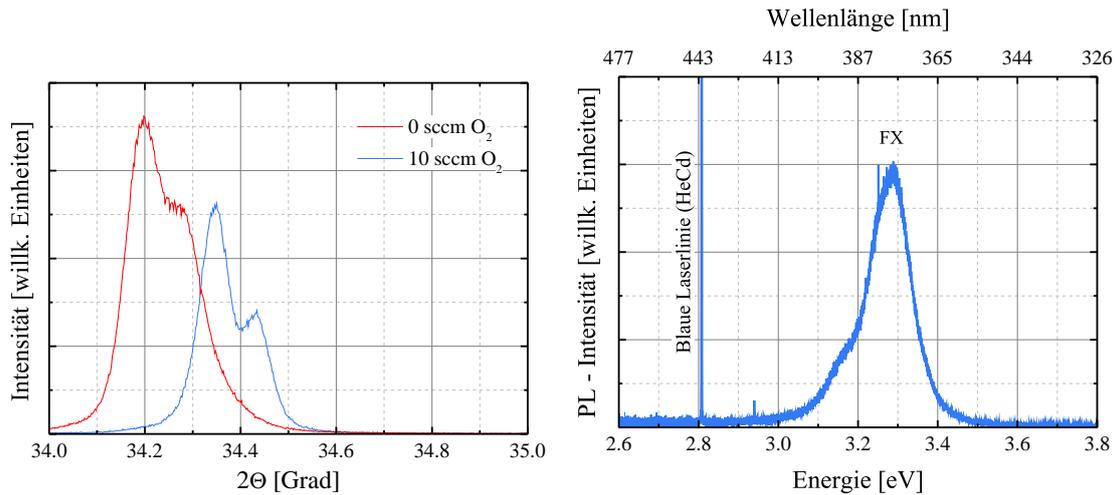


Abbildung 4.55.: *Links:* Θ - 2Θ -Diffraktogramme der auf *c*-Saphir bei 700°C ohne und mit 10 sccm Sauerstofffluss abgeschiedenen Gallium-dotierten Zinkoxidschichten im Winkelbereich um den (0002)-Reflex.

Rechts: Photolumineszenzspektrum der mit 10 sccm Sauerstoff abgeschiedenen Schicht, aufgenommen bei Raumtemperatur und angeregt mit 325 nm.

dotierten (1 wt% Ga_2O_3) Zinkoxidtarget untersucht, da dies in früherer Arbeiten am I. Physikalischen Institut zu guten Ergebnissen führte [52, 56]. Über den Sauerstoffgehalt des Entladungsplasmas konnte wiederum die freie Ladungsträgerdichte der aufgetragenen Schichten gezielt beeinflusst werden.

In Abbildung 4.55 (links) sind die Θ - 2Θ -Diffraktogramme einer ohne Sauerstoff und einer mit einem Sauerstofffluss von 10 sccm auf *c*-Saphir abgeschiedenen Gallium-dotierten Zinkoxidschicht im Winkelbereich um den (0002)-Reflex dargestellt. In beiden Fällen zeigt sich die erwartete hohe Kristallqualität, die zu hohen Beugungsintensitäten und schmalen Reflexen mit Halbwertsbreiten unter 0.1° führt, wodurch die Signale der $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Strahlung aufgelöst werden können. Die Verschiebung des (0002)-Reflexes unter Zugabe von Sauerstoff in Richtung des Literaturwerts für ein unverspanntes Gitter mit $2\theta \approx 34.42$ ist ein bekanntes Phänomen [16, 52]. Für die Schichten auf den GaN-Templaten wurde in diesem Fall keine gesonderte Strukturanalyse durchgeführt, da bekannt ist, dass die Kristallqualität durch die Abscheidung auf Galliumnitrid weiter verbessert wird [82].

Mittels HALL-Effekt-Messungen wurden die elektrischen Kenngrößen der Schichten er-

Sauerstofffluss [sccm]	ρ [Ωcm]	n [cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]
0	7.69×10^{-4}	$2.26 \times 10^{20} \pm 7 \times 10^{18}$	36.0 ± 1.1
10	1.75	$6.2 \times 10^{17} \pm 1 \times 10^{16}$	5.7 ± 0.1

Tabelle 4.12.: Elektrische Kenngrößen der bei 700°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen Gallium-dotierten Zinkoxidschichten.

4. Ergebnisse und Diskussion

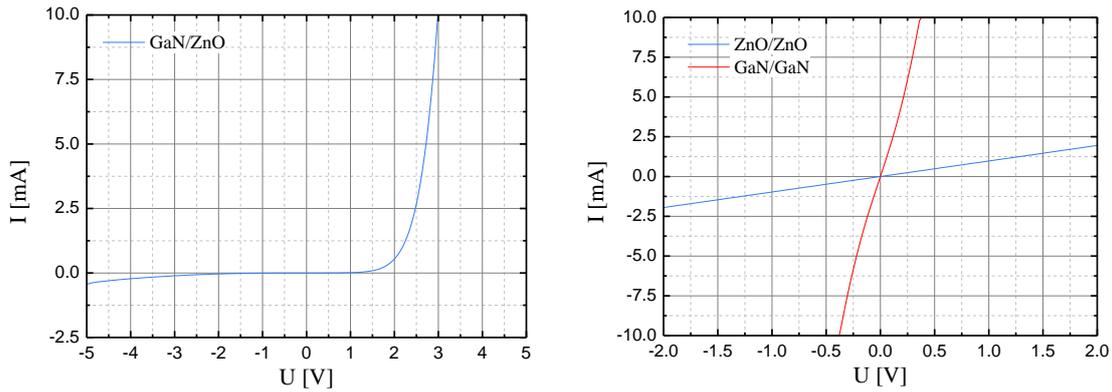


Abbildung 4.56.: *U-I-Kennlinien der mit 10 sccm Sauerstofffluss abgeschiedenen Gallium-dotierten ZnO/GaN-Heterostruktur-Diode. Neben der Kennlinie des eigentlichen pn -Übergangs (links) sind auch die von jeweils zwei Kontakten auf der n -Typ-Zinkoxid- bzw. n -Typ-Galliumnitridschicht dargestellt (rechts).*

mittelt, die in Tabelle 4.12 für die beiden Proben aufgelistet sind, die zu Dioden strukturiert wurden. Es wurden hierbei gezielt eine Schicht mit sehr hohen freien Ladungsträgerdichte (ca. $2.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) und eine mit einer deutlich niedrigeren (ca. $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) ausgewählt, um den Einfluss auf das Emissionsverhalten zu untersuchen. Generell sollte eine niedrige freie Ladungsträgerdichte die strahlende Rekombination innerhalb der Zinkoxidschicht begünstigen, da die Raumladungszone sich in diesem Fall tiefer in die Schicht hinein erstreckt, während sie für eine sehr hohe Dichte fast vollständig innerhalb der GaN:Mg-Schicht liegt.

Als Vorcharakterisierung wurden ebenfalls Photolumineszenzmessungen (PL) bei Raumtemperatur durchgeführt, um einen Vergleichspunkt für die an den fertigen Dioden aufgenommenen Elektrolumineszenzmessungen zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.55 für eine mit 10 sccm O_2 abgeschiedene Gallium-dotierte Schicht dargestellt. Die Messung wurde mit dem in Abschnitt A.1.7 (ab Seite 147) beschriebenen *Renishaw-RAMAN*-System durchgeführt, wobei die Anregung mit der 325 nm-Linie (UV-Linie) des Helium-Cadmium-Laser erfolgte. Wie für Zinkoxid erwartet, dominiert bei Raumtemperatur die strahlende Rekombination freier Exzitonen (FX) bei ca. 3.29 eV das aufgenommene Spektrum [149]. Zusätzlich ist knapp oberhalb von 2.8 eV die zweite Linie des Helium-Cadmium-Lasers mit ca. 442 nm (Blaue-Linie) sichtbar.

Die auf den GaN-Templaten aufgebrauchten Schichten wurden, wie in Abschnitt 4.3.1 (ab Seite 103) beschrieben, strukturiert und anschließend mittels Strom-Spannungskennlinien (U-I-Kennlinien) und Elektrolumineszenzmessungen (EL) charakterisiert. Abbildung 4.56 zeigt die U-I-Kennlinie des pn -Übergangs (links) der mit 10 sccm Sauerstofffluss abgeschiedenen Probe, sowie die über jeweils zwei Kontakte auf n -GaN:Si bzw. n -ZnO:Ga aufgenommenen Kennlinien (rechts). Für den pn -Übergang ist das für eine Diode erwartete gleichrichtende Verhalten zu erkennen, so dass in Vorwärtsrichtung der Stromfluss oberhalb der Schwellspannung ($< 3 \text{ V}$) stark ansteigt, während in Sperrrichtung nur ein geringer Sättigungssperrstrom fließt. Bei Erhöhung der Spannung in Sperrrichtung deutet sich ein beginnender Durchbruch an.

Bereits die ersten aufgenommenen U-I-Kennlinien spiegeln eindrucksvoll die Überlegen-

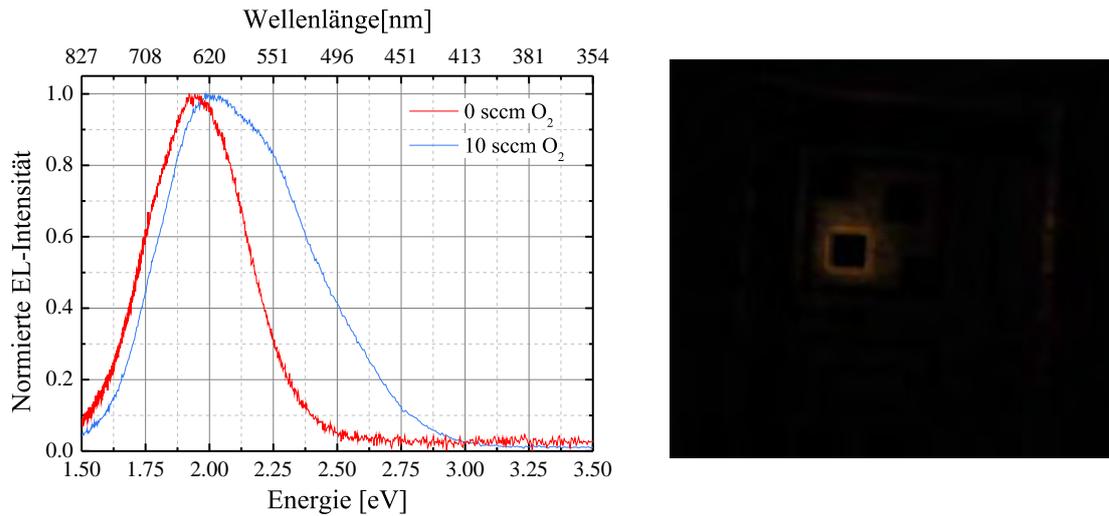


Abbildung 4.57.: Im gepulsten Modus aufgenommene, normierte Elektrolumineszenzspektren der ZnO/GaN -Heterostruktur-Dioden (links), für die eine Gallium-dotierte Zinkoxidschicht ohne und mit 10 sccm Sauerstofffluss abgeschieden wurde und fotografische Aufnahme der rötlichen Emission (rechts).

heit des GaN -Templates von *Osram Opto-Semiconductor* gegenüber den üblicherweise verwendeten p - GaN -Templaten aufgrund des integrierten Tunnelübergangs wider. Bedingt durch die hohen Kontaktwiderstände, die typischerweise bei der Verwendung von Ni/Au -Kontakten auf Magnesium-dotiertem Galliumnitrid auftreten, fällt die Schwellspannung in der Regel deutlich höher aus (meist 5 bis 10 V) und es sind vergleichsweise hohe Spannungen nötig, um einen adäquaten Stromfluss durch die Probe zu erzielen [131, 133, 136, 137, 142–144, 150].

Für die an den einzelnen Schichten aufgenommenen Kennlinien ist ein nahezu idealer ohmscher Verlauf mit einer linearen Kennlinie zu beobachten. Daher kann ausgeschlossen werden, dass das gleichrichtende Verhalten durch die Ausbildung eines SCHOTTKY-Kontakts auf einer der beiden Schichten erzeugt wird und wirklich durch den pn -Übergang entsteht.

In Abbildung 4.57 (links) sind die im Energiebereich von 1.5 bis 3.5 eV aufgenommenen EL-Spektren der beiden Dioden mit normierter Intensität aufgetragen. Die Messung erfolgte im in Abschnitt A.1.7 (ab Seite 147) beschriebenen, gepulsten Messmodus, um eine Erwärmung des pn -Übergangsbereichs zu unterdrücken. Im vorliegenden Fall wurden die Dioden mit 100 mA bei ca. 100 Hz und einer 20% An- und 80% Aus-Zeit betrieben. Auf den Einfluss der Hitzeentwicklung im statischen Betrieb wird im nachfolgenden Abschnitt zu den $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Leuchtdioden (ab Seite 118) noch genauer eingegangen. Für beide Dioden wird das Emissionsspektrum von einer breiten Lumineszenz mit einem Maximum bei ca. 1.95 eV (0 sccm O_2) bzw. ca. 2.0 eV (10 sccm O_2) dominiert, wobei für die mit 10 sccm Sauerstofffluss abgeschiedene Schicht diese eine deutliche Schulter zur hochenergetischen Seite hin aufweist, die auf einen zweiten strahlenden Rekombinationsprozess hindeutet. Im Bereich der Bandlückenenergie von Galliumnitrid und Zinkoxid ist keine Lumineszenz zu erkennen, die auf die strahlende Rekombination aus Band-zu-

4. Ergebnisse und Diskussion

Band-Übergängen hinweisen würde. In Abbildung 4.57 (rechts) ist beispielhaft die mit mehreren Sekunden Belichtungszeit erstellte Fotografie einer der beiden Dioden im angeschalteten Zustand gezeigt, die erwartungsgemäß die rötliche Emission widerspiegelt.

Da durch die Abscheidung von Gallium-dotiertem Zinkoxid bei hohen Temperaturen keine Lumineszenz im Bereich der Bandlückenenergie beobachtet werden konnte, wurden in einer zweiten Serie undotierte Zinkoxidschichten bei Raumtemperatur und bei 700 °C abgeschieden. Während bei hohen Temperaturen die freie Ladungsträgerdichte wie gehabt durch die Zugabe von Sauerstoff gezielt reduziert werden kann, ist dies für die Abscheidung bei Raumtemperatur nicht möglich, da selbst kleine Mengen Sauerstoff bereits zu einem elektrisch isolierenden Verhalten führen und der Übergangsbereich schwer einzustellen ist [52, 73]. Daher wurde für die Abscheidung bei Raumtemperatur neben der ohne Sauerstoff abgeschiedenen, hochleitenden Schicht eine *pin*-Dioden-Struktur hergestellt, indem zunächst eine ca. 30 nm dicke isolierende Zinkoxidschicht aufgebracht und anschließend mit einer hochleitenden Schicht bedeckt wurde. Letztere wurde, wie auch die restlichen Schichten, mit einer Dicke von ca. 1 µm abgeschieden und gewährleistet die Verteilung des Stromflusses in der Ebene. In Tabelle 4.13 sind die elektrischen Kenngrößen der abgeschiedenen Zinkoxidschichten aufgelistet. Für die bei Raumtemperatur abgeschiedene Schicht konnte aufgrund der geringen HALL-Beweglichkeit der freien Ladungsträger nur der spezifische Widerstand ermittelt werden.

Die U-I-Kennlinien der *pn*- bzw. *pin*-Übergänge der verschiedenen Dioden sind in Abbildung 4.58 (links) aufgetragen. Für die beiden bei Raumtemperatur abgeschiedenen Strukturvarianten ist jeweils ein ausgeprägtes, gleichrichtendes Diodenverhalten, mit einem geringen Sättigungssperrstrom zu beobachten. Die Schwellspannung in Vorwärtsrichtung fällt für die *pin*-Struktur deutlich höher aus als für den reinen *pn*-Übergang, was sich mit den Beobachtungen anderer Arbeitsgruppen deckt und durch den zusätzlichen Spannungsabfall über der hochohmigen *i*-Zwischenschicht erklärt werden kann [133, 136, 144]. Die Kennlinien der beiden bei 700 °C hergestellten Strukturen zeigen hingegen einen annähernd symmetrischen Verlauf, wobei schon geringe Spannungen in beiden Richtungen einen hohen Stromfluss erzeugen. Lediglich für die Struktur, bei der die Zinkoxidschicht unter Zugabe von Sauerstoff abgeschieden wurde, ist noch eine leichte Asymmetrie der aufgenommenen U-I-Kennlinie zu erkennen.

Am Beispiel der bei Raumtemperatur abgeschiedenen *pn*-Diode ist in Abbildung 4.58 (rechts) gezeigt, wie sich der Betrieb bei zu hohen Stromflüssen im statischen Fall auf den Verlauf der Diodenkennlinie auswirkt. Zu diesem Zweck wurde die Diode für kurze Zeit mit verschiedenen Stromflüssen betrieben und anschließend eine neue Kennlinie aufgenommen. Während diese, nachdem ein Strom von 75 mA floss, noch annähernd

T [°C]	O ₂ -Fluss [sccm]	ρ [Ωcm]	n [cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]
700	0	1.80×10^{-1}	$1.02 \times 10^{19} \pm 6 \times 10^{17}$	3.4 ± 0.2
700	10	8.73	$1.6 \times 10^{17} \pm 2 \times 10^{16}$	4.4 ± 0.7
RT	0	1.80	nicht eindeutig	nicht eindeutig

Tabelle 4.13.: Elektrische Kenngrößen der bei 700 °C und Raumtemperatur auf *c*-Saphir abgeschiedenen undotierten Zinkoxidschichten.

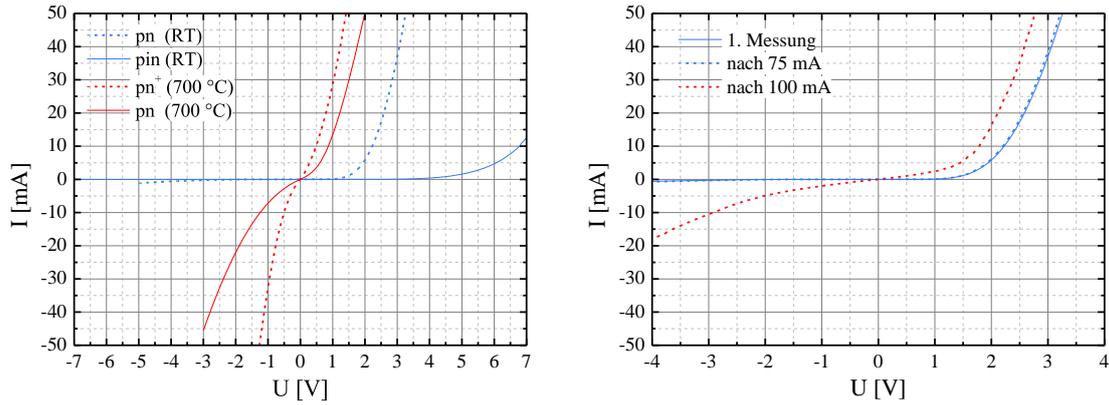


Abbildung 4.58.: U - I -Kennlinien der bei Raumtemperatur und bei 700°C abgeschiedenen ZnO/GaN - $p(i)n$ -Übergänge (links) und Einfluss des Betriebs mit hohem Stromfluss in Vorwärtsrichtung auf deren Verlauf am Beispiel der bei Raumtemperatur abgeschiedenen pn -Struktur (rechts).

unverändert bleibt, führt der Betrieb mit 100 mA zu einer dauerhaften Schädigung der Diode, so dass anschließend vor allem in Sperrrichtung der Stromfluss stark ansteigt. Ähnliche Auswirkungen wurden ebenfalls beobachtet, wenn die Dioden mit zu hohen Strömen in Sperrrichtung betrieben wurden. Letzteres muss daher bei der Aufnahme von U - I -Kennlinien berücksichtigt werden, indem die Strombegrenzung während der Messung so gewählt wird, dass nicht schon die Aufnahme der Kennlinie die Diode dauerhaft schädigt. Durch den Betrieb im gepulsten Modus können diese Schädigungen allerdings auch bei längerem Betrieb während der Aufnahme der Elektrolumineszenzspektren verhindert werden.

In Abbildung 4.59 (links) sind abermals mit 100 mA bei ca. 100 Hz und einer 20% An- und 80% Aus-Zeit aufgenommenen EL-Spektren mit normierter Intensität dargestellt. Für die mit der bei 700°C ohne Zugabe von Sauerstoff abgeschiedenen Zinkoxidschicht hergestellten Diodenstruktur, für deren Kennlinie, wie zuvor gezeigt, keinerlei gleichrichtendes Verhalten festzustellen ist, konnte keine Elektrolumineszenz beobachtet werden. Die Beschichtung bei 700°C unter Zugabe von Sauerstoff führt wie bei den Gallium-dotierten Zinkoxidschichten zu einer schwachen rötlichen Emission mit einem Maximum bei ca. 1.89 eV und einer leichten Schulter zur höher-energetischen Seite hin. Die überlagerte Struktur aus lokalen Maxima und Minima wird durch schichtdickenbedingte Interferenzeffekte hervorgerufen. Für die bei Raumtemperatur hergestellten pn - und pin -Strukturen ist hingegen eine deutlich intensivere bläuliche Emission zu beobachten, die bereits mit dem bloßem Auge gut zu erkennen ist. Das Maximum der Emission liegt für die reine pn -Struktur bei ca. 2.75 eV und für die pin -Struktur bei ca. 2.92 eV, wobei in beiden Fällen zusätzliche Emissionsanteile bei niedrigeren Energien den Abfall der Intensität auf dieser Seite flacher auslaufen lassen.

Um einen Vergleich mit den Lumineszenzeigenschaften des GaN-Templats zu ermöglichen, wurde eine Photolumineszenzmessung bei Raumtemperatur unter Verwendung des gleichen Aufbaus wie für die Elektrolumineszenzmessungen durchgeführt, wobei die Anregung mit der 325 nm-Linie eines Helium-Cadmium-Lasers erfolgte. Das aufgenom-

4. Ergebnisse und Diskussion

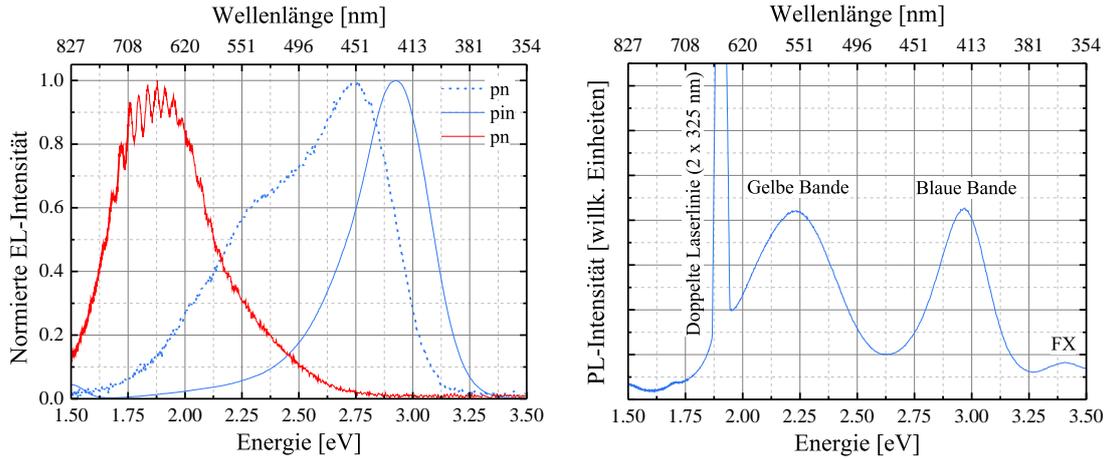


Abbildung 4.59.: *EL-Spektren der bei Raumtemperatur (blau Linien) und bei 700°C (rote Linien) abgeschiedenen ZnO/GaN-p(i)n-Übergänge (links) und Raumtemperatur PL-Spektrum des GaN-Templates, angeregt mit 325 nm (rechts).*

Das PL-Spektrum ist in Abbildung 4.59 (rechts) dargestellt. Die 442 nm-Linie des Lasers wurde durch einen Bandpassfilter vorab aus dem Anregungsstrahl entfernt. Als Artefakt ist allerdings bei 650 nm die 325 nm-Laserlinie im Spektrum zu erkennen, da diese den Monochromator zu Teilen passieren kann, wenn die doppelte Wellenlänge des Laserstrahls eingestellt ist.

Neben der Rekombination von freien Exzitonen (FX bei ca. 3.4 eV) wird das PL-Spektrum des GaN-Templates bei Raumtemperatur durch eine blaue und eine gelbe Bande dominiert, deren Maxima bei ca. 2.97 und 2.23 eV liegen. Diese beide Banden sind aus der Literatur bekannt und wurden als Donator-Akzeptor-Paar-Rekombinationen (DAP) identifiziert, was auch die Breite der Lumineszenzbande aufgrund der variablen räumlichen Entfernung der beteiligten Defekte erklärt. Die Entstehung der blauen Bande wird durch den strahlenden Übergang aus einem tiefen Donator in einen Magnesium-Akzeptor und die der gelben Bande durch Übergänge aus Silizium-Donatoren in tiefe Akzeptoren erklärt [151–153]. Der Ursprung der beteiligten tiefen Störstellen wird in der Ausbildung von Kompensationsdefekten aufgrund einer hohen Dotierkonzentration vermutet, wobei dies vor allem anionische und kationische Leerstellen sein sollten [153]. Die tiefen, donatorartigen Störstellen (D_d) wären in diesem Fall Stickstoffleerstellen V_N und die tiefen, akzeptorartigen Defekte (A_d) Galliumleerstellen V_{Ga} . Aufgrund von COULOMB-Wechselwirkungen und der hohen Beweglichkeit solcher Defekte wird davon ausgegangen, dass sich V_NMg - und $V_{Ga}Si$ -Komplexe ausbilden [153].

Die energetische Lage des Maximums der gelben Lumineszenzbande wird durch die Dotierkonzentration beeinflusst, wobei sie mit steigender Dichte tendenziell zu höheren Energien verschiebt. Das Maximum der blauen Lumineszenzbande ist für niedrige Dotierkonzentrationen ($< 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) bei ca. 3.2 eV zu beobachten und wird in diesem Fall durch Band-Akzeptor-Übergänge (e, Mg^0) bestimmt. Erst bei höheren Dotierkonzentrationen und Kompensation wechselt der Rekombinationsmechanismus zum beschriebenen DAP-Übergang, dessen Energiemaximum nun bei ca. 2.8 eV zu finden ist [151–153].

Kaufmann et al. fanden ebenfalls eine rote Lumineszenzbande bei ca. 1.8 eV in ihren Raumtemperatur-PL-Messungen an Silizium und Magnesium-co-dotierten Schichten, die sie als DAP-Rekombination zwischen den beiden tiefen Störstellen D_d und A_d identifizierten [153]. Hofmann et al. konnten zeigen, dass die rote Bande unabhängig von der zur Dotierung verwendeten Atomsorte ausgebildet wird und beobachteten diese ebenfalls bei 1.8 eV in ihren nominell undotierten Galliumnitridschichten, die eine hohe Konzentration an Sauerstoff- (Donator in GaN) und Kohlenstoff-Verunreinigungen (Akzeptor in GaN) beinhalteten [154].

Wie für DAP-Rekombinationen üblich, konnten Kaufmann et al. eine Verschiebung der Lage der Lumineszenzbanden mit steigender Anregungsleistung zu höheren Energien feststellen, da der mittlere Abstand r der beteiligten Defekte verringert wird [153]. Die Rekombinationsrate weit entfernter Defektpaare wird in diesem Fall aufgrund der höheren Lebensdauer abgesättigt. Dadurch nimmt die COULOMB-Wechselwirkung $E_C = e^2/\epsilon_{\text{if}}r$ und ebenfalls die durch

$$h\nu = E_G - (E_D + E_A) + E_C \quad (4.23)$$

gegebene Rekombinationsenergie zu, wobei e die Elementarladung, ϵ_{if} die statische Dielektrizitätskonstante, h das PLANCKSche Wirkumsquantum, ν die Frequenz der emittierten Strahlung, E_G die Bandlückenenergie ist und die Energien E_D und E_A die Ionisierungsenergien der beteiligten Donatoren und Akzeptoren sind [63, 151].

Es scheint zunächst unerwartet, dass die gelbe Lumineszenzbande, an deren Entstehung Silizium-Donatoren beteiligt sein sollen, in den PL-Spektren bei Anregung auf der p -Typ-Schichtseite sichtbar ist, allerdings ist die Eindringtiefe der 325 nm-Laserlinie hoch genug, um den Tunnelübergangsbereich oder sogar die darunterliegende n -Typ-Schicht zu erreichen. Zusätzlich sind auch Siliziumverunreinigungen in der p -Typ-Schicht nicht auszuschließen.

Prinzipiell könnten die in den bisherigen Elektrolumineszenzmessungen gefundenen Emissionsbanden alle durch die drei beschriebenen DAP-Rekombinationen in Galliumnitrid erklärt werden. Die blaue Bande liegt mit 2.97 eV im Raumtemperatur-PL-Spektrum etwas höher als die höchsten von Kaufmann et al. und Obloh et al. gefundenen Positionen (ca. 2.8 bis 2.9 eV), allerdings liegt die Magnesiumkonzentration der p -leitenden Schicht in den GaN-Templaten deutlich über deren höchster untersuchter Konzentration [151–153]. Das Maximum dieser Bande liegt in den EL-Spektren der Heterostruktur-Dioden bei etwas tieferen Energien, könnte allerdings weiterhin durch die zuvor beschriebene DAP-Rekombination erklärt werden, da es in diesem Fall im von Kaufmann et al. abgesteckten Bereich liegt [152].

Die Lage der Intensitätsmaxima der gelben Emissionsbande lässt sich nur abschätzen, da sie in den EL-Spektren stets nur als Schulter der blauen oder roten Bande zu beobachten ist. Kaufmann et al. steckten, durch die Analyse verschiedener Dotierkonzentrationen und Anregungsleistungen, für deren Energielage einen Bereich von ca. 2.19 bis 2.23 eV ab, was grob mit dem aus den EL-Spektren abschätzbaren Wertebereich übereinstimmt [153]. Für die rote Bande konnten sie keine Verschiebung mit der Anregungsleistung beobachten, so dass die in den EL-Spektren gefundene Position mit 1.89 bis 2.00 eV etwas höher liegt. Allerdings könnte das Maximum aufgrund der in der hochenergetischen Flanke liegenden gelben Bande verschoben sein. Zusätzlich nimmt die Sensitivität des Messaufbaus bedingt durch Detektor und Gitter zu niedrigeren Energien hin ab (siehe

4. Ergebnisse und Diskussion

Abschnitt A.1.7, ab Seite 147), so dass das wirkliche Maximum der Emission bei etwas tieferen Energien liegen könnte.

Das Auftreten der gelben Lumineszenzbande ist zunächst, falls diese tatsächlich durch Übergänge in Galliumnitrid erzeugt wird, nicht intuitiv zu erwarten, da die Strahlung innerhalb der Diode primär nahe der Grenzschicht zwischen Galliumnitrid und Zinkoxid entstehen sollte, wo sich die Raumladungszone des *pn*-Übergangs befindet. Allerdings kann nicht völlig ausgeschlossen werden, dass Ladungsträger erst in tieferen Schichtregionen rekombinieren. Eine plausible Erklärung würde allerdings ebenfalls der Einbau von Sauerstoff in die Magnesium-dotierte Galliumnitridschicht liefern, der dort als Donator wirkend einen entsprechenden Kanal für strahlende Rekombinationen eröffnen könnte. Dies könnte zum einen durch Diffusion aus der Zinkoxidschicht vor allem im Zuge der Abscheidung bei hohen Temperaturen und zum anderen durch den Beschuss mit negativen Sauerstoffionen aus dem Endladungsplasma (siehe Abschnitt 3.4, ab Seite 22) erfolgen.

Das Auftreten der roten Lumineszenzbande könnte ebenfalls durch den Einbau von Sauerstoff erklärt werden, da in diesem Fall innerhalb der oberen Schichtlage Donatoren und Akzeptoren vorhanden sind und dadurch die Erzeugung der benötigten tiefen Defektzustände begünstigt werden könnten. Dass für die durch die Abscheidung von Zinkoxid bei hohen Temperaturen hergestellten Strukturen lediglich die rote Bande zu beobachten ist, würde ins Bild einer ausgeprägten Interdiffusion an der Galliumnitrid-Zinkoxid-Grenzfläche passen. Dass in diesem Fall die rote Bande ohne die gelbe und blaue Bande auftritt, was von Kaufmann et al. nicht beobachtet werden konnte, ist allerdings kein Ausschlusskriterium für die beschriebene Zuordnung, da aufgrund der Materialqualität etc. die verschiedenen strahlenden Rekombinationskanäle unterschiedliche Ausbeuten besitzen können [153]. Hofmann et. al konnten an ihrer nominell undotierten Probe ebenfalls eine dominierende rote Lumineszenzbande beobachten [154].

Neben den beschriebenen Rekombinationsmechanismen in Galliumnitrid könnten allerdings ebenfalls strahlende Übergänge im Zinkoxid für die Entstehung einzelner Lumineszenzbanden verantwortlich sein. Für die blaue Bande ist die Zuordnung zu einem DAP-Übergang in der Magnesium-dotierten Galliumnitridschicht in der Fachliteratur akzeptiert, da keine Lumineszenzbande in Zinkoxid bekannt ist, die energetisch an dieser Position liegt [132, 133, 135–137, 143, 150]. Für den Bereich, in dem die gelbe und die rote Lumineszenzbande in den EL-Spektren zu beobachten sind, existieren eine Reihe von Lumineszenzbanden in Zinkoxid, die zum Teil auf intrinsische Punktdefekte wie z. B. Sauerstoffleerstellen (V_O), Restverunreinigungen (z. B. Kupferatome) oder strukturelle Unordnung zurückgeführt werden, den weiten Bereich von ca. 1.70 bis 2.5 eV abdecken und in PL-Spektren von Zinkoxidschichten und EL-Spektren von ZnO/GaN-Strukturen bei Raumtemperatur beobachtet wurden [131, 133, 135–141, 143, 144, 150, 155–163]. In einzelnen Fällen wurde das Auftreten der roten Bande in den EL-Spektren auf die Diffusion von Stickstoff aus der Galliumnitridschicht in die Zinkoxidschicht und einen dadurch ermöglichten strahlenden Übergang vom Zinkoxid-Leitungsband in den ca. 1.3 eV tiefen Stickstoffakzeptor zurückgeführt [136]. Photolumineszenzmessungen an Stickstoff-dotiertem Zinkoxid legen allerdings nahe, dass diese Zuordnung zweifelhaft ist [155]. Ferner führt die Ionenimplantation verschiedenster Elemente in Zinkoxid zur Entstehung einer roten Bande im Energiebereich von ca. 1.86 bis 1.91 eV, die aufgrund der fehlenden Elementabhängigkeit auf strukturelle Defekte zurückgeführt wird [156–158]. Die energetische Lage stimmt in letzterem Fall gut mit der in den zuvor gezeigten EL-

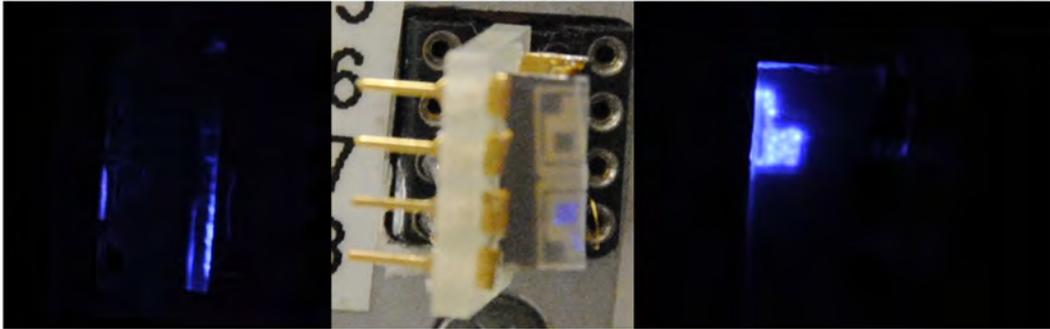


Abbildung 4.60.: Fotografische Aufnahme der bläulichen Emission einer durch Abscheidung bei Raumtemperatur hergestellte *pin*-Diodenstruktur aus deren Kante (links) und Rückseite (Mitte und rechts).

Spektren gefundenen überein, so dass strukturelle Defekte im Bereich des *pn*-Übergangs eine plausible Erklärung liefern.

Da die bei Raumtemperatur abgeschiedene *pin*-Diodenstruktur die höchste integrale EL-Intensität lieferte, wurde diese in weiterführenden Untersuchungen genauer betrachtet. Um zunächst die Emissionseigenschaften in verschiedenen Geometrien zu untersuchen, wurde die Probe gespalten, senkrecht auf einem IC-Sockel aufgebracht und neu kontaktiert. Dadurch wurde die Aufnahme von EL-Spektren des aus der Bruchkante (Kantenemitter) und aus der Rückseite des Substrats emittierten Lichtanteils ermöglicht. Qualitativ zeigte sich in allen Fällen das gleiche EL-Spektrum mit der dominanten blauen Emissionsbande, deren energetisches Maximum lediglich nach der erneuten Kontaktierung etwas verschob. Dies lässt sich allerdings darauf zurückführen, dass nach dem Spalten der Probe nicht mehr die gleichen Kontaktpaare wie zuvor verwendet werden konnten.

In Abbildung 4.60 sind fotografische Aufnahmen der bläulichen Emission aus der Probekante und Unterseite zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die höchste Lichtintensität aus dem Bereich direkt unter den Goldkontakten kommt, da hier der Stromfluss am größten ist. Um diesen besser auf die Gesamtfläche des Diodenübergangs zu verteilen, werden in der Regel hochleitende Kontaktschichten verwendet (engl. current spreader). Der spezifische Widerstand der im vorliegenden Fall verwendeten undotierten Zinkoxidschicht ist mit $\text{ca. } 1.80 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ für diese Zwecke noch zu hoch. Daher ist die Intensität der Lichtemission aus der Unterseite des Substrats, trotz der diffusen Streuung durch die unpolierte Rückseite, deutlich höher als aus der Schichtoberseite, so dass diese selbst im erleuchteten Raum noch mit dem bloßen Auge zu erkennen ist.

Aufgrund der, im Vergleich zu den sonstigen hergestellten Diodenstrukturen, hohen Emissionsintensität konnten EL-Spektren für verschiedene Stromflüsse aufgenommen und deren Einfluss auf diese untersucht werden. In Abbildung 4.61 (links) sind die EL-Spektren für Stromflüsse von 10 bis 100 mA in 10 mA-Schritten dargestellt, die mit Sicht auf die Rückseite der Probe aufgenommen wurden. Die Messungen erfolgten wiederum im gepulsten Modus mit den bereits zuvor erwähnten Parametern. Erwartungsgemäß nimmt die Signalintensität der blauen Emissionsbande mit steigendem Stromfluss zu und folgt dabei annähernd einem linearen Verlauf. Zusätzlich ist allerdings auch eine

4. Ergebnisse und Diskussion

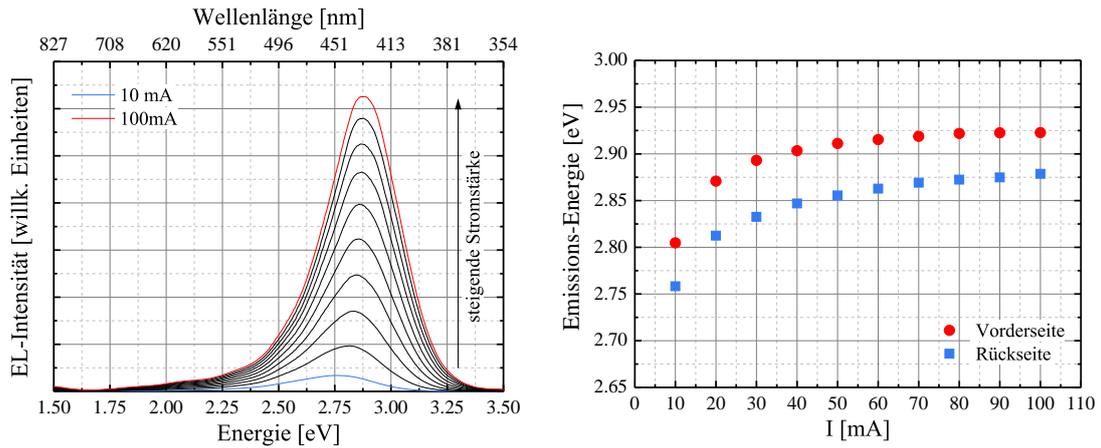


Abbildung 4.61.: *EL-Spektren der mit unterschiedlichen Stromflüssen betriebenen pin -Diodenstruktur aufgenommen in Sicht auf die Rückseite der Probe (links) und aus den Messungen mit Sicht auf Vorder- bzw. Rückseite extrahierte Verschiebung des Emissionsmaximums (rechts).*

Verschiebung des Maximums zu höheren Energiewerten zu erkennen. In Abbildung 4.61 (rechts) ist zur Veranschaulichung die Energielage des Emissionsmaximums sowohl für die Messung in Sicht auf die Vorderseite, als auch auf die Rückseite gegen den Stromfluss aufgetragen. Wie bereits erwähnt, ist eine generelle Verschiebung zwischen den beiden Messserien zu erkennen, da nicht die gleichen Kontaktpaare verwendet werden konnten. Qualitativ zeigt sich ansonsten allerdings der gleiche Verlauf, so dass sich das Emissionsmaximum zunächst mit steigendem Stromfluss zu höheren Energielagen verschiebt und schließlich in ein Sättigungsverhalten übergeht. Das beobachtete Verhalten deckt sich mit der Erwartung, die an eine DAP-Rekombination unter Anregung mit verschiedenen Leistungen gestellt wird, und bestätigt die zuvor angeführte Zuordnung der blauen Lumineszenzbande.

Um zu untersuchen, inwiefern sich die Abscheidung von Zinkoxid mittels RF-Kathodenzerstäubung negativ auf die Eigenschaften der darunterliegenden p -leitenden Magnesiumdotierten Galliumnitridlage auswirkt, wurde eine Serie von pin -Diodenstrukturen mit Variation der eingekoppelten RF-Leistung hergestellt. Die Beschichtungsdauer wurde dabei so angepasst, dass die jeweilige Schichtdicke erhalten bleibt. Vor allem der Beschuss durch negative Sauerstoffionen ist als größte Störungsquelle anzusehen, da diese neben der generellen Strukturschädigung ebenfalls, wie bereits erwähnt, zum Einbau von Sauerstoffatomen führen könnte, die in Galliumnitrid als Donatoren wirken und somit der bestehenden p -Leitfähigkeit kompensierend entgegenwirken könnten. Um die Stromverteilung durch die obere Zinkoxidschicht, deren Dicke wie gehabt mit $1\ \mu\text{m}$ gewählt wurde, zu verbessern, erfolgte die Abscheidung vom Gallium-dotierten Zinkoxidtarget, wodurch die Leitfähigkeit bei der Abscheidung bei Raumtemperatur ohne Sauerstoff deutlich erhöht wird [52, 56]. Die isolierende Zinkoxidschicht wurde innerhalb dieser Serie mit einer Dicke von $100\ \text{nm}$ aufgebracht.

In Abbildung 4.62 sind die unter Sicht auf die Vorderseite aufgenommenen EL-Spektren

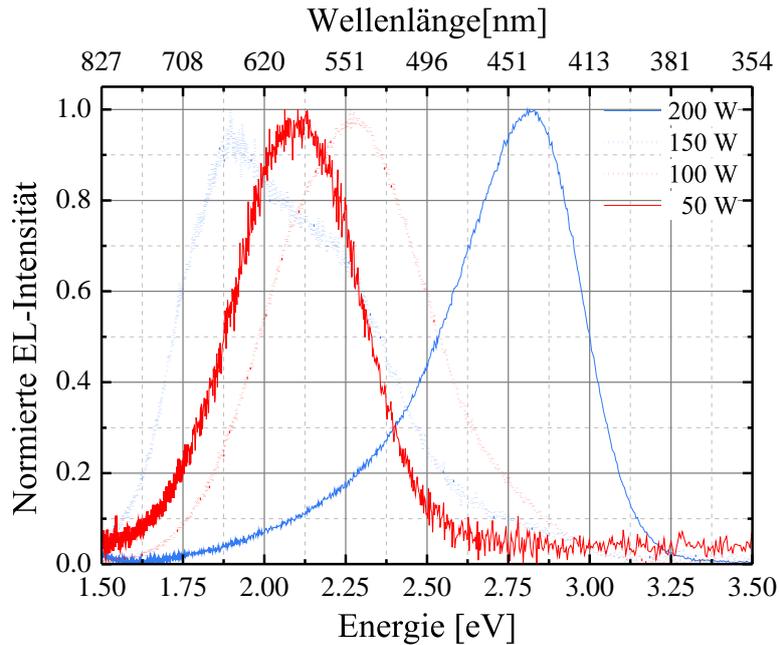


Abbildung 4.62.: Mit Sicht auf die Vorderseite aufgenommene EL-Spektren, der durch die Abscheidung mit verschiedenen RF-Leistungen hergestellten *pin*-Diodenstrukturen.

der mit 50, 100, 150 und 200 W RF-Leistung hergestellten Heterostruktur-Dioden mit normierter Intensität dargestellt. Unter Verwendung von 200 W, was der in allen vorherigen Abscheidungen gewählten Leistung entspricht, ist wie gehabt die blaue Emissionsbande dominierend. Eine Reduzierung der RF-Leistung führt zu einer deutlichen Verringerung der allgemeinen Emissionsintensität, was in den normierten Spektren nur anhand des geringeren Signal-Rausch-Verhältnisses zu erkennen ist. Zusätzlich verschwindet die blaue Emissionsbande vollständig aus dem EL-Spektrum und es ist lediglich die gelbe Emissionsbande (50 und 100 W) bzw. die rote Emissionsbande mit der gelben als Schulter (150 W) sichtbar.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Reduzierung des eventuell schädigenden Ionenbeschusses während der Herstellung das Emissionsverhalten der Dioden nicht wie erhofft verbessert, sondern dieses sogar verschlechtert. Eine mögliche Teilursache könnte hierbei eine Verminderung der Kristallqualität durch die Abscheidung der Zinkoxidschichten mit geringerer Leistung sein. Ergebnisse früherer Arbeiten zeigten, dass sich eine Erhöhung der eingekoppelten RF-Leistung in der Regel positiv auf die Qualität der Beschichtung für die Abscheidung bei Raumtemperatur auswirkt [52, 164]. Es ist jedoch fraglich, ob dies allein das Verschwinden der blauen Emissionsbande, deren Ursprung in der Magnesium-dotierten Galliumnitridschicht liegt, erklären kann.

Neben der in Abbildung 4.54 (auf Seite 106) gezeigten Teststruktur wurde ebenfalls eine Leuchtdiode in Form des Logos des I. Physikalischen Instituts strukturiert. Aufgrund der bisherigen Ergebnisse wurde dafür eine *pin*-Struktur verwendet, um eine möglichst lichtstarke Emission zu erhalten. In Abbildung 4.63 sind Fotos dieser Diode im Be-

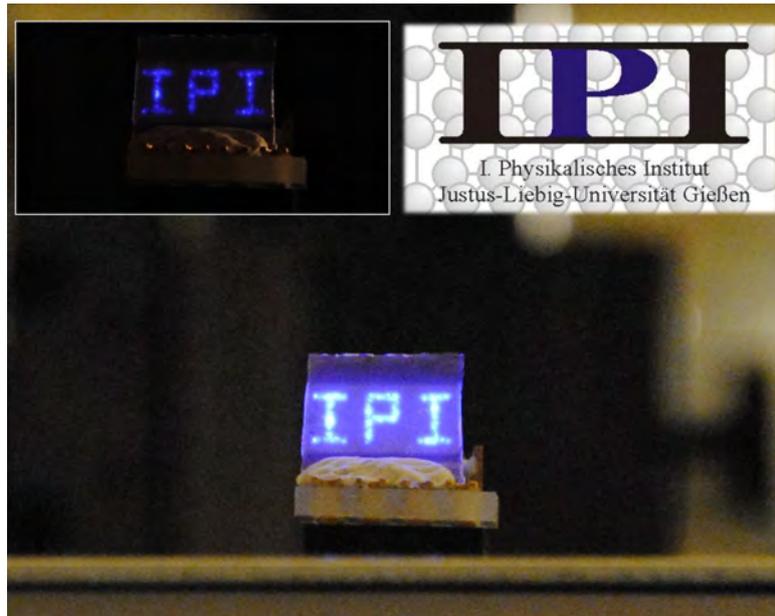


Abbildung 4.63.: Fotografie der blauen Emission einer in Form des Logos des I. Physikalischen Instituts strukturierten *pin*-Heterostruktur-Diode.

trieb zu sehen. Die drei Buchstaben werden in einer Parallelschaltung betrieben, wobei abermals durch Anwendung des gepulsten Modus eine Überhitzung des *pin*-Übergangs verhindert wird.

Nachdem die ersten Untersuchungen der mittels Kathodenzerstäubung hergestellten Heterostruktur-Dioden gute Ergebnisse lieferten, wurde eine Serie von Zinkoxidschichten mittels CVD auf die GaN-Template von *Osram Opto-Semiconductor* aufgebracht, um Schichten mit hoher Kristallqualität untersuchen zu können. Leider wies diese Serie erhebliche Mängel in der Homogenität der Schichtoberfläche auf, so dass ausnahmslos zerfurchte, mit Rissen durchzogene Schichten entstanden. Zwar wurde dennoch eine Strukturierung durchgeführt, allerdings konnten weder gleichrichtende U-I-Kennlinien noch eine messbare Elektrolumineszenz, selbst bei hohen Stromflüssen, beobachtet werden. Generell zeigte sich stets ein niederohmiges Verhalten des nominellen *pn*-Übergangs, das aller Voraussicht nach auf hohe Leckströme und Kurzschlüsse zurückzuführen ist.

4.3.3. $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ /GaN-Leuchtdioden

Um zu untersuchen, inwiefern sich die Zugabe von Schwefel und die damit verbundene Änderung der Diskontinuität von Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum am Hetero-Übergang auf dessen Eigenschaften auswirken, wurde zunächst eine Serie von Aluminium-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten auf den GaN-Template als reine *pn*-Strukturen abgeschieden. Die Komposition des Materials konnte, analog zu den undotierten und Wasserstoff-dotierten Schichten, über den Sauerstofffluss während der Abscheidung eingestellt werden. Zur Herstellung von Diodenstrukturen wurde dieser so gewählt, dass leitfähiges Material mit Zusammensetzungen von $0 \geq x \geq 0.40$ aufgebracht wurde, was dem Bereich entspricht, innerhalb dessen die Materialkomposition

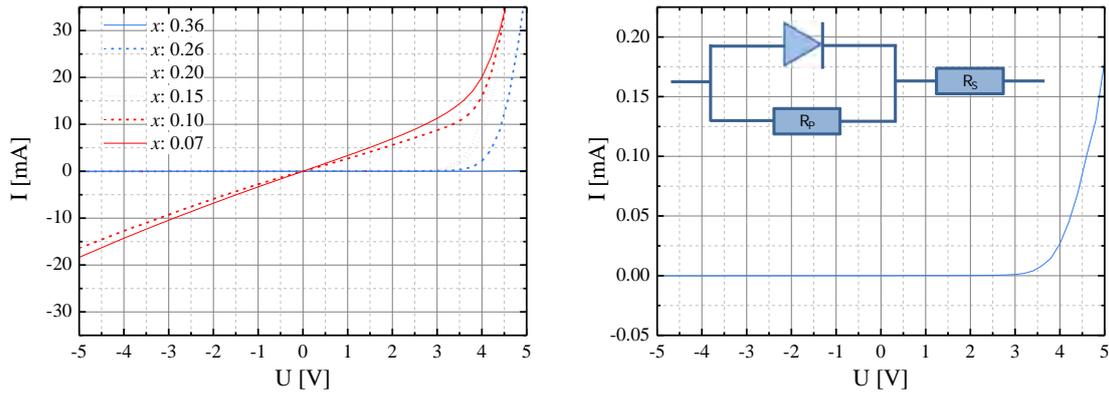


Abbildung 4.64.: U - I -Kennlinien der durch die Abscheidung von Aluminium-dotiertem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ auf den GaN-Templaten hergestellten pn -Übergänge (links) und vergrößerte Darstellung der Kennlinie für die Struktur mit dem höchsten Schwefelgehalt (rechts). Die eingebettete Grafik zeigt das Ersatzschaltbild einer realen Diodenstruktur.

primär die Diskontinuität der Valenzbandmaxima von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ und Galliumnitrid beeinflusst. Die Schichtdicke wurde dabei zunächst mit 2 bis 3 μm gewählt.

In Tabelle 4.14 sind die elektrischen Kenngrößen, der verwendete Sauerstofffluss und die Materialzusammensetzung der zur Diodenherstellung verwendeten Schichten aufgelistet. Wie für die Wasserstoff-dotierten Schichten nimmt die freie Ladungsträgerdichte und deren HALL-Beweglichkeit ebenfalls mit steigendem Schwefelgehalt kontinuierlich ab.

Die Charakterisierung des elektrischen Verhaltens des pn -Übergangs mittels U - I -Kennlinien zeigte, wie in Abbildung 4.64 (links) dargestellt, dass in allen Fällen ein gleichrichtendes Verhalten zu beobachten ist. Aufgrund des hohen Schichtwiderstandes fällt der Stromfluss für die Diodenstruktur, die mit dem höchsten Schwefelgehalt hergestellt wurde, deutlich geringer aus, als für die restlichen, weshalb deren Kennlinie zusätzlich einzeln aufgetragen ist, um den gleichrichtenden Charakter zu verdeutlichen (rechts). Während für die Strukturen mit $x \geq 0.15$ der Stromfluss in Sperrichtung, wie für eine ideale Diode erwartet, gering ausfällt, steigt dieser für die beiden Strukturen mit $x < 0.15$ im Bereich um den Nulldurchgang linear an, was sich in Vorwärtsrichtung bis

x	O_2 -Fluss [sccm]	ρ [Ωcm]	n [cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]
0.36	2	1.02×10^4	nicht eindeutig	nicht eindeutig
0.26	2.5	3.17×10^1	$3.4 \times 10^{17} \pm 1.0 \times 10^{17}$	0.59 ± 0.26
0.20	3	8.10×10^{-1}	$1.37 \times 10^{19} \pm 7 \times 10^{17}$	0.56 ± 0.02
0.15	3.5	1.54×10^{-1}	$5.29 \times 10^{19} \pm 3.4 \times 10^{18}$	0.77 ± 0.05
0.10	4	2.35×10^{-2}	$1.98 \times 10^{20} \pm 1.1 \times 10^{19}$	1.35 ± 0.08
0.07	4.5	1.12×10^{-2}	$2.62 \times 10^{20} \pm 2.2 \times 10^{19}$	2.13 ± 0.19

Tabelle 4.14.: Elektrische Kenngrößen der zur Herstellung von Heterostruktur-Dioden verwendeten Aluminium-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten.

4. Ergebnisse und Diskussion

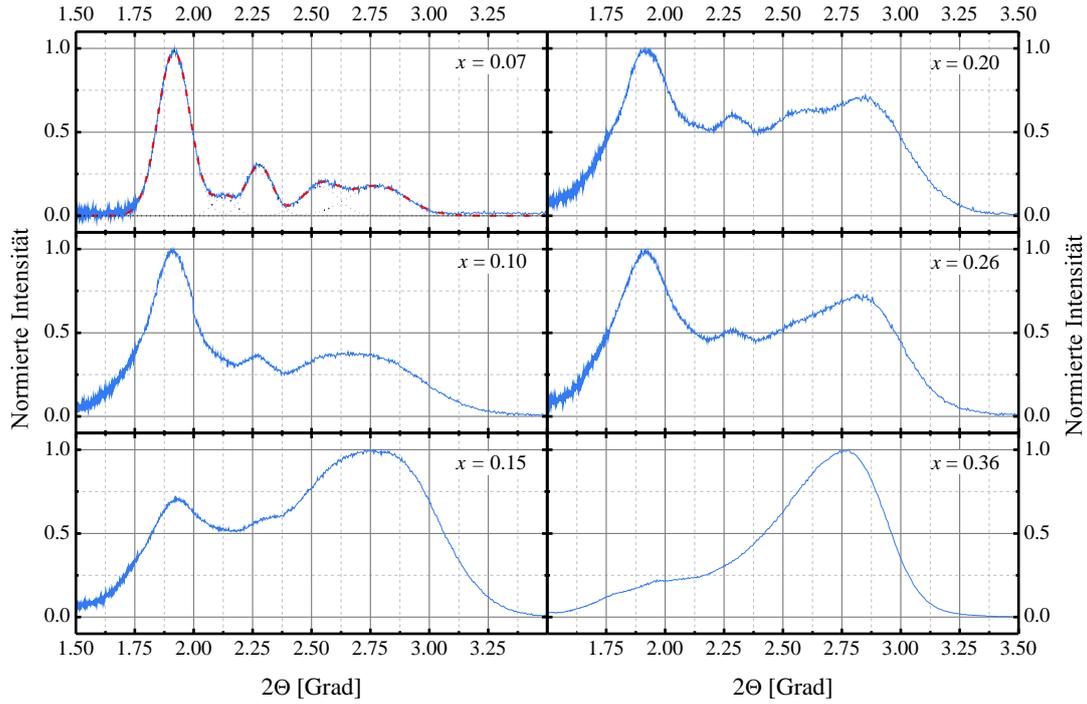


Abbildung 4.65.: EL-Spektren der mittels Aluminium-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten mit variablem Schwefelgehalt hergestellten Heterostruktur-Dioden. Die schwarzen Linien im linken oberen Spektrum kennzeichnen die Anpassungen der einzelnen Emissionsbanden mit GAUSS-Kurven und die rote gestrichelte Linie spiegelt das daraus rekonstruierte Emissionsspektrum wider.

zum Einsatzpunkt des steilen Anstiegs des Stromflusses oberhalb der Schwellspannung fortsetzt. Dieses Verhalten lässt sich bei Betrachtung des Ersatzschaltbildes einer realen Diodenstruktur erklären, das in Abbildung 4.64 (eingebettete Grafik, rechts) schematisch dargestellt ist. Neben dem reinen pn -Übergang haben vor allem zwei Arten von parasitären Widerständen einen Einfluss auf den Verlauf der gemessenen U-I-Kennlinie. Der mit R_P bezeichnete Parallelwiderstand lässt, wenn er gering ist, einen Teil des Stroms am eigentlichen pn -Übergang vorbeifließen, was sich in dem für die Strukturen mit $x < 0.15$ beobachteten linear verlaufenden Anteil im Bereich des Nulldurchgangs widerspiegelt. Der zusätzliche Serienwiderstand R_S wird durch die Widerstände in der Zuleitung zum pn -Übergang bestimmt. Hierzu trägt primär der Widerstand der einzelnen Schichten sowie der Kontaktwiderstand am Halbleiter-Metall-Übergang der aufgetragenen Titan-Gold-Kontaktflächen bei, während der Widerstand der Zuleitungskabel vernachlässigbar sein sollte. Eine solche reale Diodenstruktur kann somit nicht mehr durch die einfache SCHOCKLEY-Gleichung beschrieben werden. Stattdessen muss diese entsprechend ergänzt werden, so dass unter Berücksichtigung des Ersatzschaltbildes die Kennlinie durch

$$I - \frac{V - IR_S}{R_P} = I_S \exp\left(\frac{e(V - IR_S)}{n_{\text{ideal}}k_B T}\right) \quad (4.24)$$



Abbildung 4.66.: Fotografie der bläulichen Emission einer $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Dioden mit $x \approx 0.20$ (links) und einer mit $x \approx 0.07$ (rechts).

bestimmt wird, wobei I_S der Sättigungssperrestrom und n_{ideal} der dimensionslose Idealitätsfaktor ist [165]. Der Serienwiderstand R_S und der Idealitätsfaktor n_{ideal} wirken sich dementsprechend primär auf das Anstiegsverhalten des Stromflusses oberhalb der Schwellspannung aus und führen zu Abweichungen vom exponentiellen Verlauf.

In Abbildung 4.65 sind die EL-Spektren der bei Raumtemperatur mit 25 mA Stromfluss betriebenen Leuchtdioden in normierter Form dargestellt. Da, im Vergleich zu den ZnO/GaN -Dioden, das Emissionsspektrum in den meisten Fällen nicht primär von einer einzelnen Emissionsbande dominiert wird, lassen sich bis zu fünf verschiedene Banden im aufgenommenen Spektrum erkennen. Dies ist am Beispiel des EL-Spektrums der Diodestruktur, die mit dem niedrigsten Schwefelgehalt hergestellt wurde, exemplarisch durch die Anpassung über fünf GAUSS-Kurven (schwarze Linien) verdeutlicht, die in ihrer Summe das gesamte Emissionsspektrum gut rekonstruieren (gestrichelte rote Linie). Prinzipiell lassen sich abermals eine rote, gelbe und blaue Emissionsbande ausmachen, wie sie schon für die ZnO/GaN -Dioden beobachtet wurden, allerdings befinden sich zwischen diesen teilweise zusätzliche Emissionsbanden. Für die blaue Bande ist eine Struktur aus zwei Maxima zu erkennen, deren Energielage zwischen 2.79 und 2.92 eV bzw. 2.52 bis 2.62 eV variiert. Im Bereich der gelben Emissionsbande ist in der Regel ein ausgeprägtes Maximum zwischen 2.27 und 2.29 eV und ein zweites, generell schwach ausgeprägtes zwischen 2.13 und 2.16 eV, das nicht in allen EL-Spektren eindeutig identifiziert werden kann. Das Emissionsmaximum der roten Bande liegt mit 1.91 bis 1.93 eV im gleichen Bereich wie es für die ZnO/GaN -Strukturen der Fall war.

Ein systematischer Zusammenhang mit dem Schwefelgehalt der aufgetragenen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten ist nicht zu erkennen, allerdings zeigte sich, dass die Maximalenergie der Emissionsbanden einer einzelnen Probe immer alle tendenziell bei höheren, mittleren oder niedrigeren Energielagen im jeweils zugeordneten Bereich zu finden sind. Dies würde der Erwartung bei der Zuordnung zu DAP-Rekombinationen entsprechen, da dies über die Abhängigkeit von der Anregungsleistung erklärt werden könnte, die sich auf alle Emissionsbanden auswirkt. Zwar wurden alle Dioden mit dem gleichen Stromfluss betrieben, allerdings fallen dabei, in Abhängigkeit von der U-I-Kennlinie, unterschiedliche Spannungen über der Diode ab, so dass ebenfalls die eingekoppelte Leistung variiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

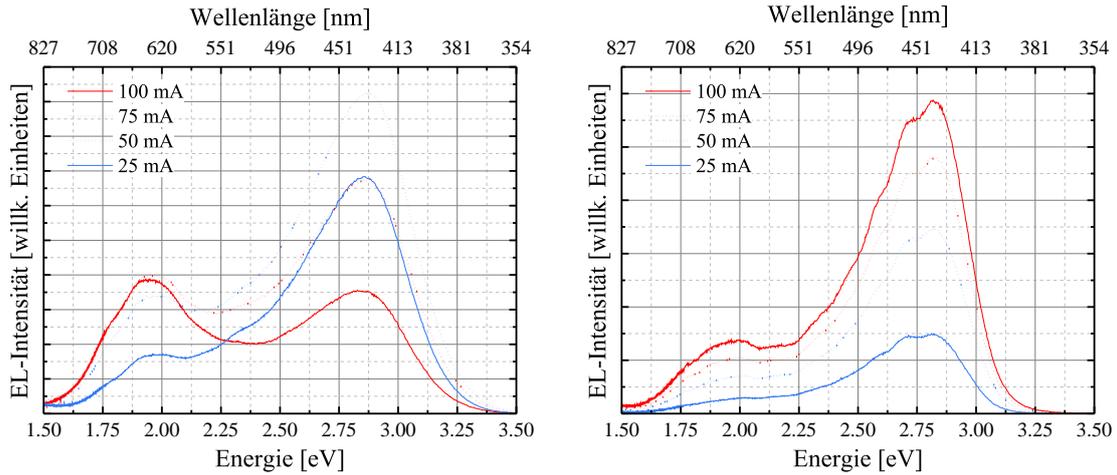


Abbildung 4.67.: Im statischen (links) und gepulsten Modus (rechts) für verschiedene Stromflüsse bei Raumtemperatur aufgenommene EL-Spektren einer $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Dioden mit $x \approx 0.07$.

Wie für die energetischen Lage der Maxima der einzelnen Emissionsbanden konnte auch für deren Intensitätsverhältnis keine systematische Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der aufgetragenen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schicht gefunden werden. Weiterhin zeigte sich, dass die Reproduktion der Schichten und sogar die Verwendung unterschiedlicher Kontaktfelder auf einer einzelnen Struktur nicht zum gleichen Emissionsverhalten führten. So dominiert z. B. für die Schicht mit $x \approx 0.07$ in den in Abbildung 4.65 gezeigten EL-Spektren die rote Emissionsbande, während für eine zweite, mit den gleichen Parametern hergestellte Diode das Emissionsspektrum primär durch die blaue Emissionsbande bestimmt wird. Letzteres zeigen die fotografischen Aufnahmen in Abbildung 4.66, die die bläuliche Emission einer Struktur mit $x \approx 0.20$ (links) und der erwähnten mit $x \approx 0.07$ (rechts) zeigen. Aufgrund der verkleinerten Bandlückenenergie wird dabei die Emission durch die aufgetragene $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schicht mit steigendem Schwefelgehalt unterdrückt, da das emittierte Licht von dieser absorbiert wird.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt 4.3.2 (ab Seite 106) erwähnt, wurde der Einfluss des Stromflusses auf die Intensität der Emissionsbanden in den EL-Spektren für den statischen und den gepulsten Betrieb anhand einer $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Dioden mit $x \approx 0.07$ untersucht. In Abbildung 4.67 sind die bei Stromflüssen von 25, 50, 75 und 100 mA bei Raumtemperatur aufgenommenen EL-Spektren dargestellt. Im statischen Betrieb (linker Graph) ist mit Erhöhung des Stromflusses von 25 auf 50 mA zunächst sowohl eine Intensitätssteigerung der dominierenden blauen als auch der roten Emissionsbande zu erkennen. Eine weitere Erhöhung des Stromflusses auf 75 und schließlich 100 mA führt allerdings zu einer Reduzierung der Emissionsintensität der blauen Bande, während die der roten noch leicht ansteigt und in ein gesättigtes Verhalten übergeht. Infolgedessen dominiert bei 100 mA Stromfluss die rote Bande das Spektrum.

Wie bereits erwähnt, lässt sich das beschriebene Verhalten auf eine Erwärmung des Übergangsbereichs aufgrund des hohen Stromflusses zurückführen, die sich in einem mess-

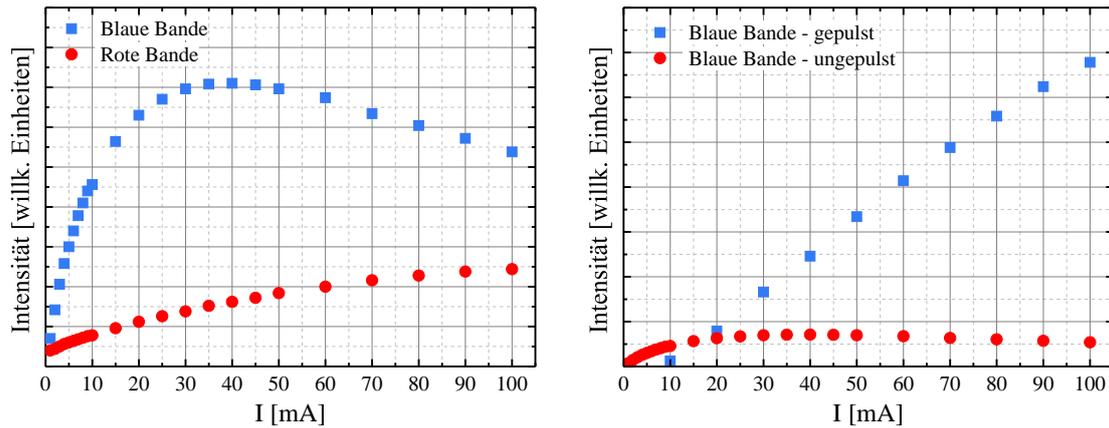


Abbildung 4.68.: Intensität der roten und blauen Emissionsbande in Abhängigkeit von der Stärke des im Betrieb fließenden Stroms (links) sowie Vergleich der blauen Emissionsintensität im statischen und gepulsten Modus (rechts).

baren Temperaturanstieg des gesamten Probenstücks widerspiegelte. Im pn -Übergangsbereich wird zusätzlich zur JOULEschen-Wärme ebenfalls durch die nicht-strahlende Rekombination von Ladungsträgern Wärme erzeugt [165]. Dass sich die Erwärmung verstärkt auf die Intensität der blauen Bande auswirkt, während die der roten fast nicht beeinflusst wird, ist dadurch zu erklären, dass im ersten Fall die erhöhte Temperatur die Anzahl der Löcher in den Magnesium-Akzeptoren reduziert, während die ansonsten, z. B. im Falle der roten 1.8 eV Bande in Galliumnitrid, beteiligten tiefen Störstellen von derartigen Effekten weit weniger stark beeinflusst werden.

Die Vergleichsmessung im gepulsten Modus (rechter Graph) zeigt den bereits in Abschnitt 4.3.2 (ab Seite 106) beschriebene Verlauf, dass die Intensität aller Emissionsbanden kontinuierlich mit dem Stromfluss ansteigt. In dieser Messung sind abermals aufgrund der Dicke der beteiligten Schichten entstehende Interferenzeffekte sichtbar, deren Auftreten primär durch geometrische Details im Messaufbau und Strahlengang bestimmt werden.

In Abbildung 4.68 (links) ist noch einmal zur Veranschaulichung des zuvor beschriebenen Verhaltens die Intensität der blauen und roten Emissionsbande gegen den Stromfluss im statischen Betrieb in kleineren Schrittweiten aufgetragen. Im vorliegenden Fall ist zu erkennen, dass die Intensität der blauen Bande bis ca. 40 mA ansteigt und oberhalb wie zuvor beschrieben an Stärke abnimmt, während die Intensität der roten Bande erst bei hohen Strömen sättigt. Die Auftragung der Intensität der blauen Bande im statischen und gepulsten Modus (rechts) zeigt, dass für niedrige Ströme zunächst die Intensität im statischen Modus höher ausfällt, was durch die verkürzte An-Zeit von nur 20% im gepulsten Modus zu erklären ist. Mit steigendem Stromfluss ist schließlich im gepulsten Modus ein annähernd linearer Anstieg zu beobachten, während im statischen Fall das zuvor beschriebene Verhalten in Erscheinung tritt.

Für die $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Dioden mit $x \approx 0.07$ wurde ebenfalls die Temperaturabhängigkeit des EL-Spektrums und der U-I-Kennlinie im Bereich von 25 bis 300 K untersucht. Die Elektrolumineszenzmessungen erfolgten im statischen Betrieb bei 25 mA Stromfluss.

4. Ergebnisse und Diskussion

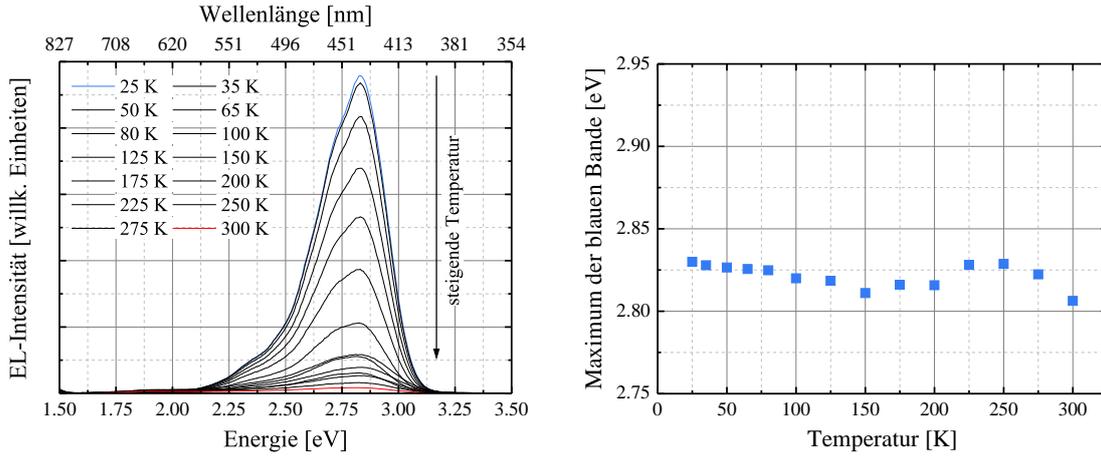


Abbildung 4.69.: Elektrolumineszenzspektren einer $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Dioden mit $x \approx 0.07$ aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen 25 und 300 K (links) und Abhängigkeit der energetischen Lage des Emissionsmaximums der blauen Bande von der Proben temperatur (rechts).

Wie in Abbildung 4.69 (links) gezeigt, ist die Emissionsintensität der blauen Bande bei tiefen Temperaturen gegenüber der bei Raumtemperatur deutlich erhöht und sinkt bei Erwärmung der Probe kontinuierlich ab. Die Struktur des Emissionsspektrums bleibt dabei annähernd unverändert und auch die energetische Lage des Emissionsmaximums variiert nur minimal und besitzt keine systematische Abhängigkeit von der Proben temperatur (siehe Abbildung 4.69, rechts). Dies ist abermals im Einklang mit der Zuordnung der blauen Emissionsbande zu einer DAP-Rekombination unter Beteiligung von Magnesium-Akzeptoren und tiefen, donatorartigen Störstellen. Die energetische Lage dieser Störstellen besitzt anders als die Lage von Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, wobei letztere durch die Formel von VARSHNI beschrieben wird [166]. Daher sind Übergänge mit Bandbeteiligung als Ursprung der blauen Bande unwahrscheinlich. Die Verringerung der Emissionsintensität ist, wie zuvor schon beschrieben, auf die Erhöhung des Anteils an ionisierten Magnesium-Akzeptoren bei steigender Temperatur zurückzuführen.

In Abbildung 4.70 sind die an den gleichen Temperaturpunkten, bei denen die zuvor gezeigten EL-Spektren aufgenommen wurden, gemessenen U-I-Kennlinien aufgetragen. Es ist zu beobachten, dass sich die Schwellspannung in Vorwärtsrichtung mit sinkender Temperatur stetig vergrößert, so dass sich der Einsatzpunkt, ab dem der Stromfluss stark ansteigt, zu höheren Spannungswerten verschiebt. Gleichzeitig bleibt allerdings der qualitative Verlauf und die zugehörige Steigung in diesem Bereich annähernd gleich, was darauf schließen lässt, dass der Serienwiderstand R_S durch die Proben temperatur nicht übermäßig stark beeinflusst wird. Für den Widerstand der $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x:\text{Al}$ ($n \approx 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) und der $\text{GaN}:\text{Si}$ -Schicht ($n \approx 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) spiegelt dies aufgrund der hohen Dotierkonzentration und der flachen Defekttiefe das erwartete Verhalten wider. Lediglich die $\text{GaN}:\text{Mg}$ -Schicht sollte trotz der hohen Dotierkonzentration (ca. $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) aufgrund der hohen Aktivierungsenergie des Magnesium-Akzeptors eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der elektrischen Schichteigenschaften aufweisen.

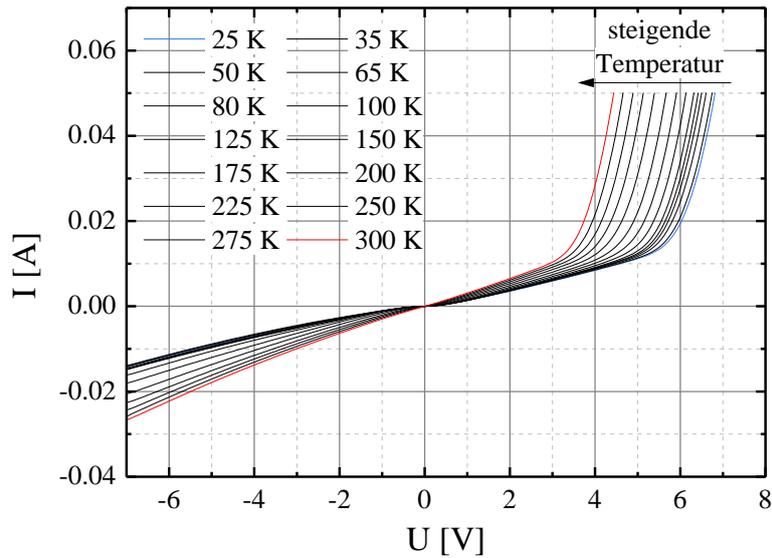


Abbildung 4.70.: U - I -Kennlinien einer $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Diode mit $x \approx 0.07$ aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen 25 und 300 K.

Allerdings wird diese vom Strom nicht in der Ebene, sondern nur senkrecht zur Schichtoberfläche durchflossen, so dass die geringe Materialdicke von ca. 100 nm den Einfluss auf die Gesamteigenschaften der Struktur relativiert. Im Gegensatz dazu ist an der Steigung der Kennlinie um den Nullpunkt herum zu erkennen, dass der Parallelwiderstand R_P kontinuierlich mit sinkender Temperatur ansteigt, so dass weniger Strom am eigentlichen pn -Übergang vorbeifließt, was einer Widerstandserhöhung dieses Leitungschanals aufgrund der verringerten Temperatur zugeschrieben werden kann.

Der Anstieg der Schwellspannung einer Diode in Vorwärtsrichtung mit sinkender Temperatur ist ein bekanntes Phänomen und lässt sich durch den Einfluss auf die freie Ladungsträgerdichten, die Energie der Bandlücke (VARSHNI-Formel) und die effektive Zustandsdichte von Leitungs- und Valenzband erklären [165, 166]. Für Homostruktur-Dioden lässt sich die Verschiebung berechnen, allerdings können die zugrundeliegenden Formalismen nicht direkt auf eine Heterostruktur-Diode übertragen werden [165].

Wie für die ZnO/GaN -Heterostrukturen wurden ebenfalls für die $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Dioden pin -Strukturen abgeschieden. Zu diesem Zweck wurden undotierte, intrinsische Zwischenschichten von ca. 50 nm Dicke abgeschieden, die anschließend mit einer hochleitfähigen Aluminium-dotierten Schicht bedeckt wurden. Die Komposition der intrinsischen Zwischenschicht wurde dabei in 6 Schritten gleichmäßig aus dem gesamten Mischbereich ausgewählt, wobei gezielt die beiden Punkte mit $x \approx 0.40$ und $x \approx 0.85$ anvisiert wurden, an denen die Diskontinuität der Leitungs- bzw. Valenzbänder aufgehoben sein sollte. Weiterhin wurden sowohl mittels Aluminium- als auch mit Wasserstoff-dotiertem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Heterostrukturen mit einem Kompositionsgradient erzeugt, so dass am pn -Übergang die Valenzbänder auf der gleichen Energiehöhe liegen ($x \approx 0.40$) und zum Metallkontakt hin ein Übergang zu hochleitfähigem Zinkoxid erfolgt. Beide Vorgehensweisen führten allerdings nicht zu neuen Erkenntnissen. Es konnte weder ein syste-

4. Ergebnisse und Diskussion

matischer Einfluss auf die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Emissionsbanden noch auf die gesamte Emissionsintensität der Strukturen oder auf die aufgenommenen U-I-Kennlinien festgestellt werden, weshalb die Ergebnisse an dieser Stelle nicht einzeln dargestellt werden. Generell war in der Regel die blaue Emissionsbande dominierend und unterschiedliche Anteile der zuvor beschriebenen Banden im Emissionsspektrum sichtbar.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Dünnschichten mittels RF-Kathodenzerstäubung abgeschieden und auf ihre Materialeigenschaften hin charakterisiert. Neben dem undotierten Ausgangsmaterial wurde ebenfalls die Möglichkeit der n -Typ-Dotierung mit Wasserstoff sowohl speziell für das binäre Material Zinkoxid als auch für das ternäre Mischsystem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ über den gesamten Kompositionsbereich hinweg untersucht. Im Rahmen des FP7 EU-Projekts *Orama* wurden ferner $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -GaN-Heterostruktur-Leuchtdioden hergestellt und charakterisiert.

Durch die Abscheidung bei 350°C wächst sowohl Zinkoxid als auch Zinksulfid in der hexagonalen Wurtzitstruktur polykristallin entlang der $[0001]$ -Richtung auf den verwendeten c -Saphir-Substraten auf. Für beide Materialien wurde eine ausgeprägte *in-plane*-Orientierung der Schicht-bildenden Kristallite untereinander und mit dem Substrat in der Form ZnS/ZnO - $[10\bar{1}0] \parallel \text{Saphir}$ - $[10\bar{1}0]$ festgestellt. Für das aufgewachsene Zinksulfid konnten geringe Anteile der kubischen Zinkblendestruktur nachgewiesen werden, die jedoch voraussichtlich auf Stapelfehler innerhalb primär hexagonaler Kristallite zurückzuführen sind, was in einer eindeutigen Φ -Korrelation zur Wurtzitstruktur widerspiegelt wird. Die Bandlückenenergien wurden über optische Messungen zu ca. 3.27 (ZnO) und 3.61 eV (ZnS) bei Raumtemperatur bestimmt.

Im undotierten Fall besitzen nur die Zinkoxidschichten eine messbare elektrische Leitfähigkeit, während die Zinksulfidschichten im Rahmen der Messmöglichkeiten als völlig isolierend anzusehen sind. Eine Quantifizierung der Verunreinigungen in den Zinkoxidschichten ergab, dass sowohl Aluminium als auch Wasserstoff in ausreichender Menge vorliegen, um die freie Ladungsträgerdichte von ca. $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur erklären zu können.

Die Synthese des ternären Mischsystem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ konnte sowohl unter Verwendung eines Zinksulfid-Targets durch reaktive Kathodenzerstäubung mit Sauerstoff als auch von einem Zinkoxid-Target durch die Zugabe von Schwefelwasserstoff bei 350°C ohne Phasenseparation erfolgreich umgesetzt werden, wobei sich die Materialzusammensetzung kontrolliert und reproduzierbar über die Flüsse der Reaktivgase einstellen lässt. Ein VEGARDSches Verhalten der Gitterparameter, verbunden mit der gleichmäßigen Durchmischung der Anionen, konnte für den Übergangsbereich zwischen den beiden binären Ausgangsmaterialien mit XPS-Messungen bestätigt werden, wobei die für die Zinkoxid- und Zinksulfidschichten beobachtete Vorzugsorientierung mit der $[0001]$ -Richtung senkrecht zur Substratoberfläche über den gesamten Mischbereich hinweg erhalten bleibt. Unter Verwendung des Zinksulfid-Targets lässt sich vor allem im mittleren Kompositionsbereich um $x \approx 0.50$ eine höhere Kristallqualität erreichen, wobei dennoch die Halbwertsbreite des (0002) -Reflexes in den Θ - 2Θ -Diffraktogrammen stärker zunimmt, als es allein durch mikroskopische Fluktuationen der Verteilung der beiden Anionensorten zu erklären wäre. Im Gegensatz dazu bleibt die laterale Korngröße im Übergangsbereich

5. Zusammenfassung

annähernd konstant. Die *in-plane*-Orientierung der Schicht-bildenden Kristallite untereinander geht im mittleren Kompositionsbereich jedoch verloren. Kubische Anteile, wie sie für die Zinksulfidschichten gefunden wurde, konnten im ternären Mischsystem allerdings nicht nachgewiesen werden.

Für die vom Zinkoxid-Target abgeschiedenen Zinksulfidschichten führen hohe Verspannungen des Kristallgitters zur Bildung von Rissen, die schließlich zum Teil ein Ablösen der Schicht vom Substrat nach sich zieht.

Die auf optischem Wege bestimmte Bandlückenenergie weist den für $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ typischen gebogene Verlauf in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung mit einer minimalen Energie von ca. 2.8 eV auf. Eine *n*-Typ-Leitfähigkeit des nominell undotierten Materials lässt sich nur im Bereich der vollständigen Oxidation mit $x \leq 0.05$ für die Abscheidung vom Zinksulfid-Target und $x \leq 0.11$ bei Verwendung des Zinkoxid-Targets nachweisen, wobei in letzterem Fall aller Voraussicht nach der Einbau von Wasserstoff aus dem Reaktivgas zur Dotierung beiträgt.

Für Zinkoxid, Zinksulfid und eine Materialzusammensetzung mit $x \approx 0.37$ wurde der Brechungsindex und dessen Dispersion aus den, in den optischen Messungen sichtbaren, Interferenz-Strukturen berechnet. In allen Fällen konnte eine normale Dispersion nachgewiesen werden, die durch eine SELLMEIER-Gleichung in 1. Ordnung angepasst werden kann. In Übereinstimmung mit Ergebnissen der Fachliteratur zeigte sich, dass ein Großteil der Verschiebung des Brechungsindex beim Übergang von Zinkoxid ($n(1.7\text{ eV}) \approx 1.91$) zu Zinksulfid ($n(1.7\text{ eV}) \approx 2.38$) im oxidischen Bereich ($x \leq 0.60$) erfolgt.

Untersuchungen der thermischen Stabilität zeigten, dass die Zinksulfidschichten an Luft bei $T \geq 550\text{ °C}$ oxidieren. Dabei erfolgt ein direkter Übergang zu Zinkoxid, ohne dass ein ternäres Mischsystem gebildet wird. Durch eine Stickstoffschutzatmosphäre kann diese Oxidation prinzipiell unterbunden werden, während für das ternäre Mischsystem allerdings eine Separation in oxidische und sulfidische Phase auftritt, wenn eine Temperatur von ca. 600 °C überschritten wird.

Die Abscheidung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ unter Verwendung eines Zinksulfid-Targets führt ohne Heizung des Substrats für Kompositionen mit $x \geq 0.37$ zum Aufwachsen von röntgenamorphem Material. Durch Variation der Temperatur des Probenhalters konnte gezeigt werden, dass im oxidischen Bereich erst für $T \geq 250\text{ °C}$ Reflexe, die dem Schichtmaterial zuzuordnen sind, in den Θ - 2Θ -Diffraktogrammen sichtbar werden und die Kristallqualität sich mit steigender Temperatur stetig verbessert. In allen Fällen ist eine Vorzugsorientierung mit der $[0001]$ -Richtung senkrecht zur Substratoberfläche festzustellen. Im Gegensatz dazu liegt für die Zinksulfidschichten bezüglich der Kristallqualität eine optimale Temperatur im Bereich $150\text{ °C} \leq T \leq 350\text{ °C}$. Die für die Abscheidung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ genutzte Temperatur von 350 °C bietet daher einen optimalen Kompromiss, um eine hohe Kristallqualität der beiden binären Grenzmaterialien zu gewährleisten.

Für die Abscheidung bei 750 °C vom Zinkoxid-Target, die untersucht wurde, um für thermoelektrischen Messungen kleine Schwefelkonzentrationen ohne zusätzlichen Wasserstoffeinbau zu erzielen, ist zu beobachten, dass, wie basierend auf den Untersuchungen der thermischen Stabilität zu erwarten, das Material nicht im gesamten Kompositionsbe-

reich phasenrein synthetisiert werden kann. Es lassen sich lediglich Zusammensetzungen mit $x \leq 0.07$ und $x \geq 0.60$ abschieden, wobei im Übergangsbereich die Schichten zum Teil aus zwei Phasen gebildet werden. Die Abweichung zu den Ergebnissen für die thermische Stabilität, die zeigten, dass oberhalb von ca. 600 °C eine Separation in Zinksulfid und Zinkoxid erfolgt, ist auf Unterschiede der Temperatur des Probenhalters und der der Substratoberfläche zurückzuführen. Eine Analysen der Kristallstruktur ergab, dass die abgeschiedenen Zinkoxidschichten *in-plane* in diesem Fall ZnO-[10 $\bar{1}$ 0] || Saphir-[11 $\bar{2}$ 0] orientiert sind, wodurch die Gitterfehlpassung reduziert wird, während die Zinksulfidschichten weiterhin mit ZnS-[10 $\bar{1}$ 0] || Saphir-[10 $\bar{1}$ 0] aufwachsen. Eine messbare *n*-Typ-Leitfähigkeit ist abermals nur für die Schichten im oxidischen Bereich zu finden.

Durch Zugabe von Wasserstoff während der Abscheidung von Zinkoxid kann die Dichte der freien Ladungsträger auf ca. $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und gleichzeitig deren Hall-Beweglichkeit bis zu Werten von $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erhöht werden, wobei ein Wasserstoffgehalt von etwa 6.5 % des verwendeten Gasgemischs zu den besten Materialeigenschaften führt. Wird dem Prozess zusätzlich Sauerstoff beigemischt, kann die freie Ladungsträgerdichte auf jeden Wert unterhalb von $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ eingestellt werden. Die beobachtete Abhängigkeit der experimentell bestimmten Bandlückenenergie von der freien Ladungsträgerdichte konnte durch *ab-initio*-Berechnungen unter Berücksichtigung der BURSTEIN-MOSS-Verschiebung, einer Bandlückenrenormalisierung und exzitonerischer Effekte außerordentlich gut beschrieben werden.

Der Ladungstransport wird in den Schichten bei Raumtemperatur primär durch die Streuung an Korngrenzen dominiert, die zu einem positiven Temperaturkoeffizienten führen, während bei tieferen Temperaturen zusätzliche Prozesse, z. B. Tunneleffekte, berücksichtigt werden müssen, um die Temperaturabhängigkeit der HALL-Beweglichkeit erklären zu können.

Eine Analyse der thermischen Stabilität zeigte, dass oberhalb von ca. 200 bis 300 °C Teile des Wasserstoffs aus den Schichten ausdiffundieren, was zu einer dauerhaften Reduzierung der freien Ladungsträgerdichte führt. Dass der Effekt primär durch die Temperatur und weniger durch die Dauer der Behandlung bestimmt wird, lässt darauf schließen, dass mehrere Wasserstoffkonfigurationen (z. B. H_{BC}, H_O etc.) zur Gesamtdotierung beitragen, die eine unterschiedliche thermische Stabilität besitzen. Aus dem gleichen Grund nimmt auch die Menge des eingebauten Wasserstoffs bei gleichem Angebot mit steigender Substrattemperatur stetig ab. Untersuchungen der Langzeitstabilität zeigten, dass der spezifische Widerstand der Wasserstoff-dotierten Schichten ebenfalls durch Lagerung bei Raumtemperatur an Luft stetig zunimmt. Allerdings konnte dies auf die Anlagerung von Sauerstoff zurück geführt werden, der im Vakuum abgedampft werden kann, wodurch die Schichten ihre ursprünglichen Eigenschaften zurück erhalten.

Auch im ternären Mischsystem ZnO_{1-x}S_x führt die Dotierung mit Wasserstoff zu einer Erhöhung der freien Ladungsträgerdichte, die allerdings mit steigendem Schwefelgehalt stetig abnimmt. Dabei lässt sich für Materialzusammensetzungen bis $x \approx 0.80$ eine messbare *n*-Typ-Leitfähigkeit nachweisen. Der Transport der Ladungsträger wird bei Raumtemperatur weiterhin durch die Streuung an Korngrenzen bestimmt, während die Temperaturabhängigkeit der freien Ladungsträgerdichte und der HALL-Beweglichkeit durch eine Kombination des SETO-Modells mit der Annahme eines parallel ablaufenden

5. Zusammenfassung

Leitungskanals mit konstanter HALL-Beweglichkeit zufriedenstellend beschrieben werden kann.

Durch die reduzierende Wirkung von Wasserstoff wird der Parameterraum für die Abscheidung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ zur sulfidischen Seite hin verschoben, so dass mehr Sauerstoff beigemischt werden muss, um die gleiche Materialzusammensetzung wie im undotierten Fall zu erhalten. XPS-Messungen bestätigten jedoch, dass die Gültigkeit des VEGARDSchen Gesetzes weiterhin gegeben ist.

Wie für die Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten ist ebenfalls für die $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schichten die Dotierung bis ca. 200 °C thermisch stabil. Oberhalb deutet sich ein analoges Verhalten zu dem von reinem Zinkoxid an, so dass die freie Ladungsträgerdichte schrittweise reduziert wird.

Durch die Abscheidung von n -leitendem Zinkoxid und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ auf p -leitendem Galliumnitrid konnten Licht-emittierende Heterostruktur-Dioden hergestellt werden, wobei im bandkantennahen Bereich nur die DAP-Rekombination im Magnesium-dotierten Galliumnitrid bei ca. 2.8 eV zum Emissionsspektrum beiträgt, deren charakteristisches Verhalten in leistungs- und temperaturabhängigen Messungen bestätigt wurde. Auch durch eine deutliche Verbesserung der Kristallqualität über die Abscheidung bei hohen Temperaturen konnte keine Lichtemission aus den oxidischen Schichten in diesem Energiebereich erzielt werden. Zusätzlich sind Lumineszenzbanden im gelben und roten Spektralbereich zu beobachten, deren Entstehung durch das verwendete Galliumnitrid-Templat erklärt werden könnte, wobei jedoch ebenfalls, vor allem für die rote Bande, Defekte im Zinkoxid oder an der Grenzfläche der beiden Materialien als Ursprung in Frage kommen.

Aufgrund des in den von *Osram Opto-Semiconductor* zur Verfügung gestellten GaN-Templaten integrierten Tunnelkontakts, wodurch eine direkte Kontaktierung der p -GaN-Schicht umgangen werden kann, fallen die Schwellspannungen für die verschiedenen Dioden-Strukturen generell niedrig aus. Ferner kann durch den Betrieb mit gepulstem Stromfluss eine Erwärmung des pn -Übergangsbereichs erfolgreich verhindert werden, die ansonsten zu einer beträchtlichen Reduzierung der Emissionsintensität führt.

Ein systematischer Einfluss der Schwefelkonzentration der aufgebrachtten Schichten auf das Emissionsverhalten der Heteroübergänge konnte nicht beobachtet werden.

A. Anhang

A.1. Analyseverfahren

A.1.1. Optische Spektroskopie - Transmission und Reflexion

Die optische Transmissions- und Reflexionsspektroskopie ist eine Standardmethode zur Charakterisierung von Halbleiterdünnschichten, um z. B. über den Einsatzpunkt der Fundamentalabsorption die Bandlücke des untersuchten Materials zu ermitteln oder durch die Analyse der Reflexionseigenschaften im nahen Infrarot Einblicke in die Dichte der freien Ladungsträger in der Schicht zu erhalten. Weiterhin kann, bei bekannter Dispersion des Brechungsindex, aus der Wellenlängenlage von durch konstruktive und destruktive Interferenz des an der Oberfläche und der Schicht-Substrat-Grenze reflektierten Strahlungsanteils entstehende lokale Hoch- und Tiefpunkte des Messsignals die Dicke einer dünnen Schicht berechnet werden.

Alle Transmissions- und Reflexionsmessungen wurden an einem Spektrometer vom Typ *Lambda 900* der Firma *Perkin Elmer* durchgeführt. Dieses deckt den Wellenlängenbereich von 190 bis 3300 nm ab, wobei der ultraviolette Spektralbereich von einer Deuterium-Lampe und der sichtbare und nahe infrarote Bereich mit einer Halogenlampe erzeugt wird. Für die Messung wird über ein optisches Gitter aus der Lampenstrahlung ein monochromatischer Primärstrahl erzeugt, dessen Wellenlänge variiert und die zugehörige Intensität nach dem Durchgang durch die untersuchte Probe, bzw. Reflexion an deren Oberfläche, erfasst wird. Die Analyse der transmittierten bzw. reflektierten Strahlungsintensität erfolgt im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich durch einen Szintillator mit nachgeschaltetem Sekundärelektronenvervielfacher und im nahen Infrarot-Bereich ($\lambda > 860$ nm) durch eine PbS-Zelle. Das *Lambda 900* verwendet zur Signalerfassung eine Zweistrahlgeometrie, wofür der Primärstrahl vor dem Probendurchgang optisch geteilt wird. Der Referenzstrahl wird mit gleicher Weglänge an der Probe vorbei durch das Spektrometer geführt, um anschließend das Intensitätsverhältnis der beiden Strahlen als Signal zu interpretieren. Dieses Messverfahren macht das Spektrometer unempfindlich gegenüber Betriebsdauer bedingten Intensitätsschwankungen der verwendeten Lampen. Um Proben vermessen zu können, deren Ausmaße kleiner als die des Primärstrahls sind, können zusätzliche Blenden in den Strahlengang eingebracht werden, die gewährleisten, dass nur die Intensität des durch die Probe geführten Strahlenteils als Messsignal erfasst wird. Reflexionsmessungen können mit einer Probenbühne durchgeführt werden, die den Primärstrahl unter einem Einfallswinkel von 6° (zur Oberflächennormalen) auf die Probe lenkt und den reflektierten Strahl zum Detektor leitet. Für alle Messungen wurde zuvor eine Basislinie des verwendeten Substrats aufgenommen, die anschließend in der eigentlichen Messung als Referenzsignal genutzt wurde. Durch dieses Vorgehen können die Einflüsse der Schicht von denen des Substrats separiert werden. Für Reflexionsmessungen stehen ein Gold- und ein Aluminiumspiegel zur Verfügung, deren Reflexionseigenschaften, je nach gewünschtem Wellenlängenbereich,

als Basissignal für eine nahezu 100 %tige Reflexion genutzt werden können. Eine detaillierte Beschreibung des *Lambda 900*-Spektrometers kann der Anleitung des Geräteherstellers entnommen werden, während für eine ausführliche Erläuterung optischer Spektroskopiemethoden auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen sei [65, 167].

A.1.2. Röntgenbeugung - XRD

Die kristalline Struktur einer Festkörperprobe lässt sich mittels Röntgenbeugung (XRD: engl. x-ray diffraction) zerstörungsfrei untersuchen. Um ein Beugungsexperiment durchführen zu können, muss die Wellenlänge der verwendeten Strahlung in der Größenordnung der zu untersuchenden Strukturen liegen. Die Netzebenenabstände kristalliner Festkörper liegen in der Regel im Angströmbereich, weshalb sich, neben der im Folgenden beschriebenen Untersuchung mit Röntgenstrahlung, ebenfalls Strukturanalysen mit Neutronen oder Elektronen durchführen lassen. Zu diesem Zweck muss deren kinetische Energie so gewählt werden, dass die zugehörige Materiewelle eine passende DE-BROGLIE-Wellenlänge besitzt. Vor allem die Hochenergie-Elektronenbeugung (RHEED: engl. reflection high energy electron diffraction) ist eine weit verbreitete Methode zur *in situ* Charakterisierung von hoch-kristallinen Dünnschichten während des Wachstums mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE), da die Methode sehr oberflächensensitiv ist. Röntgenbeugungsexperimente werden in der Regel mit monochromatischer Röntgenstrahlung durchgeführt. Lediglich beim LAUE-Verfahren wird ein Einkristall mit einem kontinuierlichen Spektrum bestrahlt, um möglichst viele Kristallebenen gleichzeitig vermessen zu können. Trifft monochromatische Röntgenstrahlung unter dem Winkel Θ auf eine Schar von parallelen, durch die MILLERSchen-Indizes (hkl) charakterisierte, Netzebenen mit dem Abstand d_{hkl} und erfüllt dabei die BRAGG-Bedingung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (n \in \mathbb{N}), \quad (\text{A.1})$$

so lässt sich unter dem Winkel 2Θ (Winkel zwischen ein- (primär) und ausfallendem (sekundär) Strahl) ein Beugungsmaximum finden. Analog zur Beugung am optischen Gitter wird die Ordnung des Intensitätsmaximums mit einer natürlichen Zahl n nummeriert. Neben der Winkellage des entstehenden (hkl) -Reflexes, die bei bekannter Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung über Gleichung (A.1) den Netzebenenabstand liefert, ist dessen Halbwertsbreite direkt von der Anzahl der beteiligten Netzebenen und damit von der Korngröße und der Kristallqualität abhängig [69].

Um die Netzebenenabstände und die Orientierungsverteilung der Kristallite in einer polykristallinen Dünnschicht zu untersuchen, wird in der Regel eine Messung in der BRAGG-BRENTANO-Geometrie durchgeführt. Der schematische Aufbau des nach diesem Prinzip arbeitenden und im Rahmen dieser Arbeit verwendeten 2-Kreis-Röntgendiffraktometers vom Typ *D5000* der Firma *Siemens* ist in Abbildung A.1 dargestellt. Die Röntgenröhre ist in der Anlage fest montiert, während der Einfallswinkel Θ durch Drehung des Probenhalters, der sich in der Mitte des Goniometerkreises befindet, eingestellt werden kann. Zur Durchführung einer Θ - 2Θ -Messung, bei der die Signalerfassung des ausfallenden Strahls unter dem gleichen Winkel erfolgen muss, wie der der einfallenden Röntgenstrahlung, wird der Probenhalter mit vorgegebener Winkelgeschwindigkeit gedreht und der Röntgendetektor, der aus einem NaJ:Tl-Szintillator mit nachgeschaltetem Sekundärelektronenvervielfacher besteht, entsprechend mitgeschwenkt. Ein auf die-

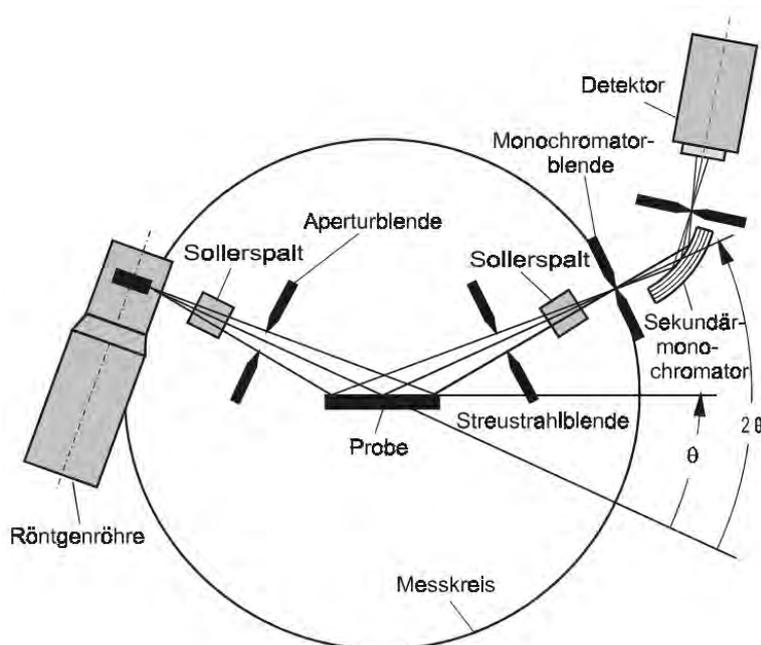


Abbildung A.1.: Schematische Darstellung des Aufbaus eines 2-Kreis-Röntgendiffraktometers in BRAGG-BRENTANO-Geometrie. Grafik aus [168].

se Weise aufgenommenes Diffraktogramm beinhaltet alle (hkl) -Reflexe der Netzebenen, die parallel zur Oberfläche der untersuchten Probe liegen und deren Netzebenenabstand im aufgenommenen Winkelbereich die BRAGG-Bedingung erfüllt.

Zusätzlich zu den Θ - 2Θ -Messungen lassen sich im verwendeten Diffraktometer auch ω -Messungen durchführen, bei denen der 2Θ -Winkel zwischen Röhre und Detektor fest auf einen zuvor gefundenen Reflex eingestellt wird und nur der Einfallswinkel durch eine kontinuierliche Drehung des Probenhalters verändert wird. Die Halbwertsbreite der gemessenen Intensitätsverteilung, die als Rocking-Kurve bezeichnet wird, ist ein Maß für die Gleichmäßigkeit der Netzebenenausrichtungen senkrecht zur Probenoberfläche, da durch Variation des Einfallswinkels ebenfalls fehlorientierte Kristallite zur Reflexbildung beitragen.

Das *D5000* Diffraktometer besitzt eine Röntgenröhre, die mit einer Kupferanode versehen ist und für die Messung deren charakteristische Röntgenstrahlung verwendet. Diese setzt sich hauptsächlich aus der $K_{\alpha 1}$ - und der $K_{\alpha 2}$ -Strahlung mit Wellenlängen von 1.54060 und 1.54443 Å zusammen, wobei deren Intensitätsverhältnis bei etwa 2:1 liegt. Die Röntgenröhre wurde für alle Messungen mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 20 oder 30 mA betrieben. Die gewählten 40 kV entsprechen grob dem 4-fachen der minimalen Spannung, die zur Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung bei Verwendung einer Kupferanode benötigt wird ($U_{Ch} = 8.98$ kV, Energie zur Entfernung eines Elektrons aus der K -Schale). Dies führt zu einem optimalen Intensitätsverhältnis zwischen charakteristischer Strahlung und Bremsstrahlung. Für die Messung können, wie in Abbildung A.1 zu erkennen, an drei Stellen Begrenzungsspalte mit verschiedenen Öffnungsbreiten in den Strahlengang eingebracht

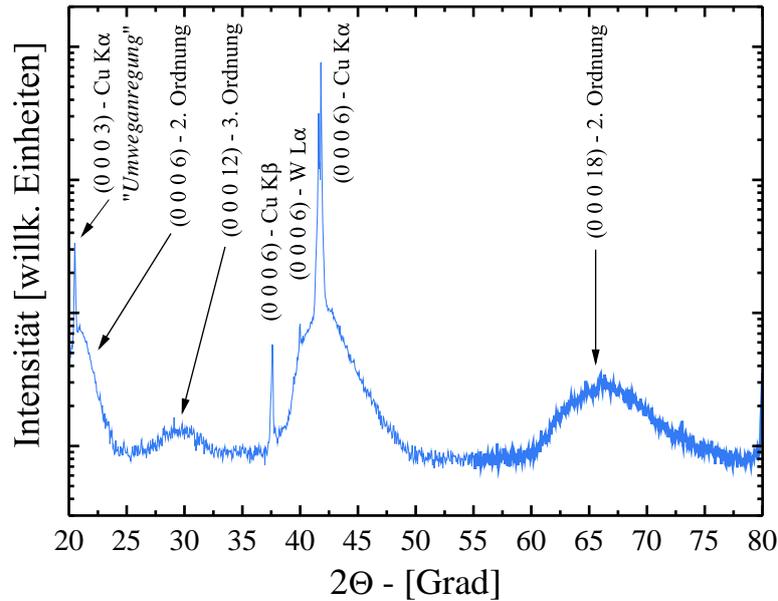


Abbildung A.2.: Θ - 2Θ -Übersichtsdiffraktogramm eines *c*-Saphir-Substrats. Die sichtbaren Reflexe sind neben den zugehörigen Netzebenen ebenfalls durch die zur Entstehung beitragenden Strahlung gekennzeichnet.

werden. Dabei ist stets ein guter Kompromiss zwischen ausreichender Signalintensität und benötigter Winkelauflösung zu finden.

Bei hoher Kristallqualität können zusätzliche durch die K_{β} -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1.39225 \AA erzeugte Reflexe im Diffraktogramm sichtbar sein. Der vor dem Detektor befindliche Graphit-Monochromator (Sekundärmonochromator) schwächt diese Strahlung zwar deutlich ab, kann sie jedoch bei hoher Beugungsintensität und großen Spaltbreiten nicht vollständig unterdrücken [169]. Zusätzlich können in diesem Fall auch Teile des Bremsspektrums den Monochromator passieren. In Abbildung A.2 ist das Θ - 2Θ -Diffraktogramm eines *c*-Saphir-Substrats gezeigt, an dessen Beispiel das mögliche Auftreten zusätzlicher Beugungsmaxima im Folgenden erläutert werden soll.

Die strukturelle Einheitszelle der α -Phase von Al_2O_3 besitzt eine hexagonale Symmetrie mit den Gitterparametern $a = 4.7589 \text{ \AA}$ und $c = 12.991 \text{ \AA}$ [59]. In den verwendeten *c*-Saphir-Substraten liegt die $[0001]$ -Richtung senkrecht zur Substratoberfläche, weshalb nur $(000l)$ -Reflexe in einem Θ - 2Θ -Diffraktogramm sichtbar sein können. Die Atomverteilung innerhalb der Einheitszelle unterdrückt alle $(000l)$ -Reflexe, die nicht der Bedingung $l = 6n$ genügen, wobei n eine natürliche Zahl ist. Daher ist der durch die Kupfer K_{α} -Strahlung erzeugte (0006) -Reflex bei ca. 41.68° dominierend. Aufgrund der hohen Beugungsintensität können, wie zuvor beschrieben, Teile des Bremsspektrums den Monochromator passieren, weshalb der Reflex von einem breiten Untergrund begleitet wird. Zusätzlich sind bei ca. 37.6° und 40.0° die durch Cu- K_{β} - bzw. W- L_{α} -Strahlung an der selben Netzebenenschar erzeugten Beugungsmaxima als schmale Reflexe sichtbar. Die Cu- K_{β} -Linie könnte durch den Einsatz eines selektiven Metallabsorbers (Nickel) unterdrückt werden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass ebenfalls die Intensität der K_{α} -Strahlung geschwächt wird. Wird die Dicke des Nickel-Filters beispielsweise so ge-

wählt, dass die K_β -Strahlung auf 1% abgeschwächt wird, passieren nur noch 55% der K_α -Strahlung den Filter. Um eine möglichst hohe Empfindlichkeit für alle eventuell sichtbaren Reflexe zu gewährleisten wurde im Rahmen dieser Arbeit daher auf dessen Einsatz verzichtet. Das Auftreten von $W-L_\alpha$ -Strahlung ist bei Verwendung einer Kupferanode zunächst unerwartet. Allerdings kann dies durch das Auslösen von Atomen aus der, in der Röntgenröhre verbauten, Wolfram-Glühkathode erklärt werden. Diese scheiden sich auf der Anode ab und wirken dort als neue Röntgenquelle [58]. Der Effekt gewinnt über die Lebensdauer einer Röntgenröhre hinweg immer stärker an Bedeutung, bis die Strahlungsintensität, wie im vorliegenden Fall, ausreicht, um zusätzliche Reflexe im Diffraktogramm zu erzeugen.

Obwohl, wie zuvor beschrieben, der (0003)-Reflex strukturbedingt unterdrückt sein müssten, ist dieser an den über die Gitterparameter berechenbaren Winkelpositionen von 20.49° zu beobachten. Ursächlich ist hier das Phänomen der *Umweganregung*, das die Entstehung eines verbotenen Reflexes durch Mehrfachbeugung beschreibt [170]. Möglich ist dies nur, wenn sich die (hkl) -Werte der beteiligten Netzebenen zu denen des verbotenen Reflexes aufaddieren lassen (z. B. $(11\bar{2}3) + (\bar{1}\bar{1}20) = (0003)$). Dabei dient der an einer Netzebenenschar zunächst nicht in die Richtung des Detektors gebeugte Strahl als Primärstrahl für ein zweites Beugungsereignis, dessen ausfallender Strahl schließlich auf den Detektor trifft. Während die Intensität von erlaubten Beugungsmaxima, wie dem (0006)-Reflex, von einer Φ -Drehung (Drehung des Proben Tellers in der Ebene seiner Oberfläche) unabhängig ist, führt eine solche Drehung bei den durch *Umweganregung* entstehenden Reflexen zu einer Veränderung derer Intensität. Dies erklärt, warum das Intensitätsverhältnis des (0006)- und (0003)-Reflexes in den in Abbildung 4.1 (auf Seite 28) gezeigten Messungen an der bei 350°C auf *c*-Saphir abgeschiedenen Zinkoxid- und der Zinksulfidschicht unterschiedlich ausfällt, da die Probe bei der Messung bezüglich des Φ -Winkels willkürlich auf dem Proben teller orientiert ist.

Während durch *Umweganregung* das schmalen Beugungsmaxima an den 2Θ -Positionen des verbotenen (0003)-Reflexes erklärt werden kann, wird das an der gleichen Winkelposition befindliche breite Untergrundsignal von einem weiteren Effekt hervorgerufen. Zusätzlich zu den Wellenlängen im Bereich der $\text{Cu-}K_\alpha$ -Strahlung können ebenfalls Strahlungsteile der doppelten und dreifachen Wellenlänge aus dem Bremsspektrum den Monochromator passieren, da diese in höherer Ordnung die BRAGG-Bedingung für den Graphit-Monochromator erfüllt. Daher entsteht der (0006)-Reflex in doppelter Ordnung an der Winkelposition des (0003)-Reflexes. Da sich im Bremsspektrum an dieser Stelle keine charakteristische Röntgenstrahlung befindet, fehlt ein intensiver schmaler Reflex, der unabhängig davon lediglich durch die beschriebene *Umweganregung* an der gleichen 2Θ -Position zusätzlich entstehen kann. Die gleiche Überlegung erklärt die breiten Untergrundsignale an der Winkelposition des (0009)-Reflexes (ca. 64.51° , 2. Ordnung des (00018)-Reflexes) und an der des (0004)-Reflexes (ca. 27.44° , 3. Ordnung des (00012)-Reflexes).

In Abbildung A.3 ist das Θ - 2Θ -Diffraktogramm dargestellt, das am Aluminium-Proben teller des *Siemens D5000* ohne aufgelegte Probe von 20 bis 80° aufgenommen wurde. Im gemessenen Winkelbereich sind alle für Aluminium möglichen Reflexe sichtbar, die mit Hilfe der Datenbank der ICCD den entsprechenden Netzebenen des kubischen Gitters zugeordnet werden können [16]. Werden im Diffraktometer Proben untersucht, deren Abmessungen kleiner als die des Primärstrahls sind, so können die Reflexe des Proben Tellers im aufgenommenen Diffraktogramm sichtbar sein und müssen bei dessen

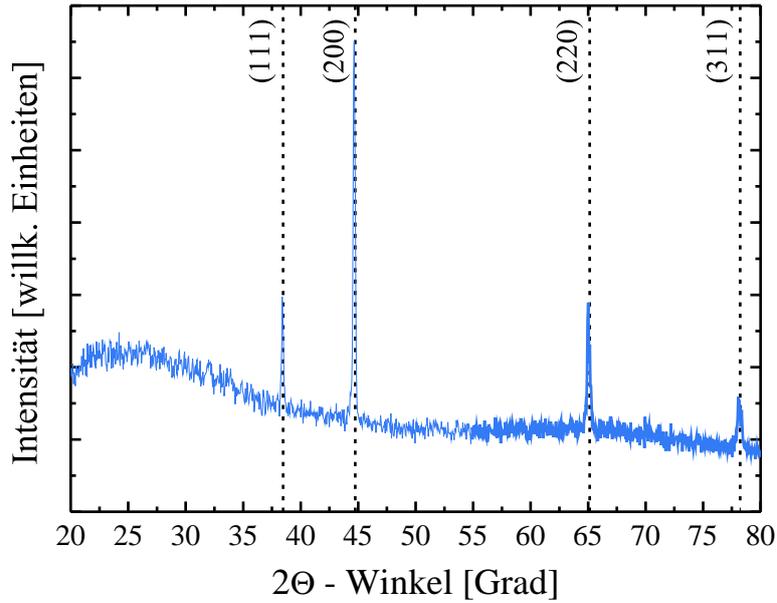


Abbildung A.3.: Θ - 2Θ -Übersichtsdiffraktogramm des Aluminium-Probentellers ohne aufgelegte Probe. Die sichtbaren Reflexe sind den entsprechenden Netzebenen des kubischen Gitters zugeordnet.

Interpretation entsprechend berücksichtigt werden.

Um zusätzliche Einblicke in die Symmetrie des untersuchten Kristallsystems und die Orientierungsverteilung zu erhalten, können z. B. Messungen an einem 4-Kreis-Diffraktometer durchgeführt werden, dessen Aufbau schematisch in Abbildung A.4 dargestellt ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein *Siemens-Stoe AED2*-Röntgendiffraktometer verwendet, dessen 4-Kreis-Goniometer Probe und Detektor über die vier den Winkeln 2Θ , ω , X und Φ zugehörigen Drehachsen in die gewünschten Positionen bringen kann. Das Gerät ist mit einer Molybdän-Anode bestückt, wobei ein der Röntgenröhre direkt nachgeschalteter Monochromator nur die $K_{\alpha 1}$ - und die $K_{\alpha 2}$ -Strahlung mit Wellenlängen von 0.70930 und 0.71359 Å passieren lässt.

Während in einem Diffraktogramm, das in der zuvor beschriebenen BRAGG-BRENTANO-Geometrie aufgenommen wurde, nur Reflexe von Netzebenen sichtbar sind, deren Normale senkrecht zur Probenoberfläche steht, können im 4-Kreis-Goniometer auch anders orientierte Netzebenen vermessen werden, wenn die zugehörige Normale durch Variation der Winkel X und Φ in die Ebene des Primär- und Sekundärstrahls gedreht und die BRAGG-Bedingung erfüllt wird. Auf diese Weise lässt sich z. B. an einer, der Einfachheit halber einkristallinen, Zinksulfidschicht, die in der hexagonalen Wurtzitstruktur mit der $[0001]$ -Richtung senkrecht zur Substratoberfläche aufgewachsen ist, neben den $(000l)$ -Reflexen, deren zugehörige Netzebenennormalen ($[000l]$ -Richtungen) mit der $[0001]$ -Richtung übereinstimmen, z. B. der $(10\bar{1}3)$ -Reflex vermessen, dessen zugehörige Netzebenennormale ($[10\bar{1}3]$ -Richtung) mit der $[0001]$ -Richtung einen Winkel von ca. 32° einschließt (Die Lage der $(10\bar{1}3)$ -Netzebenen in der Wurtzitstruktur ist in Abbildung 4.3 auf Seite 31 schematisch dargestellt). Zu diesem Zweck müssen ω und 2Θ auf den Glanzwinkel des Reflexes (BRAGG-Bedingung), der Winkel X auf 32° eingestellt

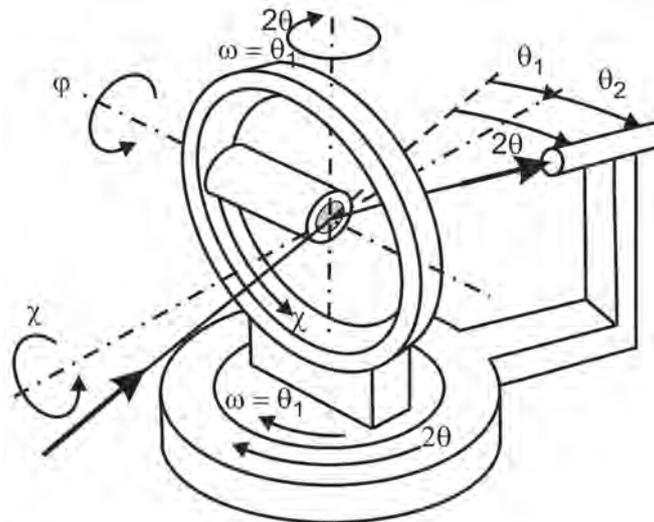


Abbildung A.4.: Schematische Darstellung des Aufbaus eines 4-Kreis-Diffraktometers mit den zu den Winkeln 2Θ , ω , X und Φ gehörenden Drehachsen. Grafik aus [58].

und die Probe über den Winkel Φ so ausgerichtet werden, dass die $[10\bar{1}3]$ -Richtung in einer Ebene mit dem Primär- und Sekundärstrahl liegt. Werden alle Winkel konstant gehalten und Φ kontinuierlich um 360° gedreht, so tritt an sechs Winkelpositionen ein Reflex in Erscheinung, da die Ebenen $(10\bar{1}3)$, $(01\bar{1}3)$, $(\bar{1}013)$, $(0\bar{1}13)$, $(\bar{1}103)$ und $(1\bar{1}03)$ in der Wurtzitstruktur äquivalent sind.

Zur Aufnahme einer Polfigur wird die zuvor beschriebene 360° -Rotation des Φ -Kreises nicht nur für einen X -Winkel, sondern in einem ausgewählten Bereich mit vorab eingestellter X -Schrittweite mehrfach durchgeführt. Die Winkel ω und 2Θ werden wie gehabt auf den Glanzwinkel des zu untersuchenden Reflexes eingestellt. Die auf diese Weise erstellte Polfigur spiegelt daher die Intensitätsverteilung des ausgewählten Reflexes in Abhängigkeit der beiden Winkel X und Φ wider, wodurch Einblicke in die Orientierung der zugehörigen Kristallrichtungen und deren Symmetrie gewonnen werden können, wenn z. B. ein Reflex innerhalb einer kompletten Φ -Rotation 2-, 3-, 4- oder 6-fach auftritt. Generell nimmt die Beugungsintensität für Reflexe bei hohen X -Werten ab, da bedingt durch den schräg auf die Probenoberfläche eintreffenden Primärstrahl eine Verbreiterung des Beugungssignals entsteht. Außerdem kann bereits eine kleine Fehljustierung der Probenhöhe dazu führen, dass der Primärstrahl die Probe in diesem Fall nicht oder nur noch teilweise erfasst. Zusätzlich wird für X -Winkel über ca. 70° die Absorptionskorrektur unsicher und es kann zu geometrischen Abschattungen kommen, weshalb dieser in der Regel als Obergrenze gewählt wird.

Für die Darstellung von Polfiguren ist in der Kristallographie die stereographische Projektion üblich, da sie die Punktsymmetrieelemente des untersuchten Gitters widerspiegelt. Wird allerdings lediglich die Lage weniger oder nur einzelner Reflexe betrachtet, ist die direkte Auftragung der Beugungsintensität gegen X und Φ in der Regel, außer für den erfahrenen Kristallographen, intuitiv leichter mit den Eigenschaften des zugrundeliegenden Kristallgitters zu verknüpfen. Daher wurden alle Polfiguren innerhalb dieser Arbeit in dieser Form aufgetragen. Durch die Darstellung mehrerer an einer Probe auf-

genommenen Polfiguren innerhalb einer Auftragung (zusammengesetzte Polfigur), lässt sich die Winkellage der Reflexe untereinander gut verdeutlichen.

Eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen Bauarten von Röntgendiffraktometern, deren Komponenten, der mit ihnen möglichen Messverfahren und der Erkenntnisse, die daraus gewonnen werden können, die hier in zusammengefasster Form dargestellt wurden, können dem Buch „*Moderne Röntgenbeugung*“ von Spieß et al. oder vergleichbaren Fachbüchern entnommen werden [58].

A.1.3. Röntgenreflektometrie - XRR

Für dünne Schichten bietet die Röntgenreflektometrie (XRR: engl. x-ray reflectometry) eine sehr präzise Methode zur Bestimmung deren Dicke d , wobei das Auflösungsvermögen unter einem Nanometer liegt. Die messbare Schichtdicke ist jedoch mit $5 \text{ bis } 10 \text{ nm} < d < 200 \text{ bis } 250 \text{ nm}$ begrenzt. Als Messsignal wird winkelabhängig die Intensität eines auf der Schichtoberfläche reflektierten Röntgenstrahls unter flachen Ein- und Ausfallswinkel (typischerweise $> 0.1^\circ$ bis $< 2.0^\circ$) erfasst. Wie bei der Bestimmung der Dicke durch optische Transmissions- und Reflexionsmessungen (im infraroten bis ultravioletten Spektrum) basiert die Methode auf der Ausbildung von lokalen Hoch- und Tiefpunkten der Signalintensität, die durch Interferenz der an der Schichtoberfläche und der Schicht-Substrat-Grenze reflektierten Strahlenteile verursacht wird.

Allgemein ist der komplexe Brechungsindex durch

$$\tilde{n} = 1 - \delta - i\beta \quad (\text{A.2})$$

definiert, wobei δ die Dispersion berücksichtigt und β die Absorption durch das Material beschreibt. Da die Frequenz von Röntgenstrahlung oberhalb der elektronischen Resonanz der Polarisierbarkeit von Festkörpern liegt, ist in diesem Fall der Realteil $\text{Re}(\tilde{n}) < 1$. Folglich stellt die Luft-Schichtoberflächen-Grenze einen Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium dar, wodurch unter flachem Einfallswinkel Totalreflexion entsteht. Der Winkel unterhalb dessen dies geschieht, wird als kritischer Winkel Θ_c bezeichnet und ist für einen elementaren Festkörper durch

$$\Theta_c = \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{N_A r_e \rho (Z + f')}{\pi A}} \quad (\text{A.3})$$

gegeben, wobei λ die verwendete Wellenlänge, N_A die Avogadrozahl, r_e der klassische Elektronenradius, ρ die Dichte des Materials, Z die Kernladungszahl, f' ein Korrekturfaktor der Kernladungszahl, der die Oszillatorstärken berücksichtigt, die in der klassischen Rechnung vernachlässigt werden, und A die relative Atommasse ist. Die Winkellage von Θ_c , die für alle Festkörper in einem relativ engen Bereich zwischen 0.2 bis 0.6° liegt, ermöglicht daher bei bekannter Materialzusammensetzung die Bestimmung der Dichte. Ein großer Vorteil der Röntgenreflektometrie ist, dass die optischen Eigenschaften im Röntgenbereich im Wesentlichen von der Elektronendichte der einzelnen Atome bestimmt werden, während die Bindungseigenschaften der Gitteratome kaum Einfluss haben. Dies ermöglicht die Berechnung des komplexen Brechungsindex für jede beliebige Verbindung, da nur die Eigenschaften der Einzelelemente benötigt werden, die entsprechend der Stöchiometrie des Materials gewichtet werden.

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem *Siemens D5000* Diffrakto-

meter mit einem Röntgenreflektometrieaufsatz von *Bruker-AXS* und einer Winkelauflösung von 0.001° durchgeführt. Mögliche Verkippungen der Probenoberfläche sind stets vorab durch eine Anpassung des Θ - zu 2Θ -Verhältnisses auf das Intensitätsmaximum im totalreflektierenden Winkelbereich ausgeglichen worden. Die Analyse der Schichtdicke und der Materialdichte erfolgte mit der Auswertesoftware *RefSim*, mit der eine simulierte Messkurve der untersuchten Probe erstellt werden kann. Diese wird durch die Anpassung der Materialparameter mit der gemessenen Kurve zur Überlagerung gebracht. Neben der Dichte und der Schichtdicke müssen dabei auch die Rauheiten von Schicht- und Substratoberfläche berücksichtigt werden, die sich auf den Intensitätsabfall zu höheren Winkeln und die Amplitude der Interferenzstruktur auswirken.

Eine ausführliche theoretische Beschreibung der Röntgenreflektometrie-Messmethode, die hier zusammengefasst dargestellt wurde, kann dem Handbuch „*Röntgen-Reflektometrie zur Dünnschichtanalyse*“ von Kriegseis entnommen werden [171].

A.1.4. Elektrische Charakterisierung

Um die wichtigsten elektrischen Kenngrößen einer Halbleiterdünnschicht bzw. eines dünnen Volumenkristalls zu bestimmen, wird in der Regel eine Leitfähigkeitsmessung nach der VAN-DER-PAUW-Methode und eine HALL-Effekt-Messung durchgeführt, wobei in vielen Veröffentlichungen oft von „*HALL-Effekt-Messungen in VAN-DER-PAUW-Geometrie*“ die Rede ist, um diese Kombination zu beschreiben [172]. Für beide Methoden ist eine elektrische Kontaktierung der Probe an vier Punkten nötig (4-Punkt-Messung), die somit nur einmal erfolgen muss. In Abbildung A.5 sind die typischerweise verwendeten Anordnungen schematisch dargestellt. Neben der Messung bei Raumtemperatur liefert die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Materialeigenschaften Informationen über die Aktivierungsenergie von donator- oder akzeptorartigen Defekten und die Streuprozesse, die in verschiedenen Temperaturbereichen das Transportverhalten der freien Ladungsträger und somit deren Beweglichkeit bestimmen.

Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes nach der von VAN-DER-PAUW beschriebenen Methode bietet den großen Vorteil, dass ein beliebig geformtes Probestück vermessen werden kann, solange die Bedingungen

- die Probe ist einfach zusammenhängend, das heißt, sie besitzt eine glatte Oberfläche ohne eingeschlossene Löcher,
- die Probe weist eine homogene Dicke auf,
- die vier Kontakte sind an der Umrandung der Probe aufgebracht,
- und das Verhältnis von Kontaktgröße zu Probengröße ist klein

erfüllt sind [172]. Für die Messung fließt zunächst ein Strom der Stärke I_{12} zwischen den Kontakten 1 und 2, der einen Spannungsabfall U_{34} zwischen den Kontakten 3 und 4 erzeugt (siehe Abbildung A.5). Dieser wird abgegriffen und aus den beiden Werten der Widerstand

$$R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}}. \quad (\text{A.4})$$

A. Anhang

ermittelt. Um den spezifischen Widerstand zu berechnen, würde es genügen in einer zweiten Messung den Widerstand

$$R_{23,41} = \frac{U_{23}}{I_{41}}. \quad (\text{A.5})$$

zu bestimmen, wobei über die Indizes die verwendeten Kontakte wie zuvor beschrieben zugeordnet werden können. Üblicherweise wird die Prozedur allerdings für alle möglichen Kontaktpaarungen und Stromrichtungen durchgeführt, um den statistischen Fehler zu minimieren. Aus den auf diese Weise bestimmten acht Widerständen lässt sich der spezifische Widerstand der Probe schließlich durch

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{1}{8} \left[(R_{21,34} - R_{12,34} + R_{32,41} - R_{23,41}) f_a + (R_{43,12} - R_{34,12} + R_{14,23} - R_{41,23}) f_b \right] \quad (\text{A.6})$$

berechnen, wobei d die Dicke der Probe ist. Die Koeffizienten f_a und f_b werden als VAN-DER-PAUW-Faktoren bezeichnet und berücksichtigen die Geometrie der Kontaktanordnung auf der Probe. Für eine quadratische Anordnung gilt $f_a = f_b = 1$. Weicht die Geometrie von der quadratischen Form ab, würde ohne Anpassung der Faktoren ein zu großer spezifischer Widerstand bestimmt werden. Die VAN-DER-PAUW Faktoren sind über die Funktion

$$\frac{Q_{a,b} - 1}{Q_{a,b} + 1} = \frac{f_{a,b}}{\ln 2} \cdot \operatorname{arcosh} \left[\frac{1}{2} \exp \left(\frac{\ln 2}{f_{a,b}} \right) \right] \quad (\text{A.7})$$

definiert. Dabei werden $Q_{a,b}$ aus den Verhältnissen der Widerstände gemäß

$$Q_a = \frac{R_{21,34} - R_{12,34}}{R_{32,41} - R_{23,41}} \quad \text{und} \quad Q_b = \frac{R_{43,12} - R_{34,12}}{R_{14,23} - R_{41,23}} \quad (\text{A.8})$$

gebildet.

Nach klassischen Rechnungen ist der Betrag der HALL-Spannung durch

$$U_H = \frac{IB}{ned} = R_H \frac{IB}{d}, \quad (\text{A.9})$$

gegeben, wenn der Stromfluss senkrecht zum Magnetfeld steht [65]. Dabei ist d , wie gehabt, die Dicke der Probe, I die Stromstärke, B die Stärke des Magnetfeldes, e die Elementarladung und n die freie Ladungsträgerdichte in der Probe. Die Größe

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (\text{A.10})$$

wird als HALL-Konstante bezeichnet, die den Zusammenhang der Messgrößen mit der freien Ladungsträgerdichte der Probe liefert. Eine ausführliche Quantenmechanische Betrachtung des HALL-Effektes zeigt, dass die HALL-Konstante korrekterweise durch

$$R_H = \frac{r_H}{ne} \quad (\text{A.11})$$



Abbildung A.5.: Unterschiedliche Kontaktanordnungen und Probengeometrien, die typischerweise für die Messungen des spezifischen Widerstandes nach der VAN-DER-PAUW-Methode bevorzugt werden, da sie gleichzeitig für die Durchführung von HALL-Effekt-Messungen geeignet sind.

gegeben ist, wobei r_H als HALL-Faktor bezeichnet wird. Dieser ist von der Streuzeit der Ladungsträgerbewegung und damit vom den Transport bestimmenden Streuprozess abhängig und kann Werte $1 \leq r_H \leq 2$ annehmen.

Die HALL-Beweglichkeit der freien Ladungsträger kann über

$$\mu_H = R_H \sigma = \frac{r_H}{ne} ne\mu = r_H \mu \quad (\text{A.12})$$

aus der spezifischen Leitfähigkeit σ , die dem Reziproken des spezifischen Widerstandes entspricht, berechnet werden. Sie ist demzufolge nicht mit der Drift-Beweglichkeit der Elektronen μ gleichzusetzen. Den Umrechnungsfaktor zwischen den beiden Werten liefert der HALL-Faktor. Lässt sich durch die Bestimmung von ρ , n und μ_H bei verschiedenen Temperaturen der im jeweiligen Temperaturbereich dominierende Streuprozess identifizieren, so kann r_H grob bestimmt und bei der Berechnung von n und μ berücksichtigt werden. Da dies für viele Proben, vor allem bei generell kleiner Beweglichkeit der Ladungsträger, oft nicht eindeutig möglich ist, wird in der Fachliteratur üblicherweise $r_H = 1$ verwendet, so dass sich der Zusammenhang zwischen spezifischem Widerstand, freier Ladungsträgerdichte und deren Beweglichkeit zu

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = ne\mu_H = ne\mu \quad (\text{A.13})$$

ergibt.

Zur experimentellen Bestimmung der HALL-Konstante fließt ein Strom der Stärke I_{13} zwischen den Kontakten 1 und 3 und die resultierende HALL-Spannung U_{24} wird zwischen den Kontakten 2 und 4 abgegriffen (siehe Abbildung A.5). Wie für den spezifischen Widerstand wird ebenfalls zur Minimierung des statistischen Fehlers eine Messung in alle möglichen Kontaktpaarungen und Stromrichtungen durchgeführt und anschließend über

$$R_H = \frac{d}{4BI} (\Delta U_{31,42} - \Delta U_{13,42} + \Delta U_{42,13} - \Delta U_{24,13}) = \frac{1}{ne} \quad (\text{A.14})$$

der gemittelte Wert berechnet. Die Werte ΔU werden dabei durch die Differenz der bei eingeschaltetem Magnetfeld und ohne diesem gemessenen Werte bestimmt. Dieses Vorgehen ist nötig, da ein Teil der zur Erzeugung des Stromflusses angelegten Spannung

ebenfalls zwischen den Kontakten abfällt, an denen die HALL-Spannung abgegriffen wird, wenn die beiden Verbindungslinien der jeweils gegenüberliegenden Kontakte sich nicht senkrecht schneiden, was in der Realität nie in Perfektion zutrifft. Diese zusätzliche Spannung fällt ebenfalls zwischen den Kontakten ab, wenn das Magnetfeld nicht eingeschaltet ist und kann aus dieser Messung erfasst und bei der Bestimmung der realen HALL-Spannung, nach zuvor beschriebenen Verfahren, berücksichtigt werden. Die Situation kann verbessert werden, indem die Form der Probe vor der Messung in geeigneter Weise strukturiert wird. Beispiele hierfür stellen die beiden in Abbildung A.5 rechts schematisch gezeigten Proben dar, die zu einer Kleeblatt- (englisch: cloverleaf) bzw. Kreuz-Form (englisch: greek-cross) strukturiert wurden. Die Strukturierung der Probe kann neben der Reduzierung der zuvor beschriebenen Zusatzspannung allerdings auch negative Auswirkungen haben, da durch das Ablösen von Probenteilen das Gesamtvolumen verringert wird, und der elektrische Widerstand zwischen den Kontakten steigt. Da, wie im Folgenden noch erläutert wird, aufgrund der Messgeräte Spannung und Stromstärke innerhalb gewisser Grenzen liegen müssen, kann die Situation auftreten, dass nach der Strukturierung nicht mehr mit der gleichen Stromstärke wie zuvor gemessen werden kann. Da diese direkt die Größe der resultierenden Messspannungen bestimmt, muss für jede Probe durchdacht werden, ob eine Strukturierung die Messsituation wirklich verbessert.

Bei allen elektrischen Messungen tritt stets ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Rauschen in Erscheinung, das sich auf die Qualität der Messwerte auswirkt. Dies wird zum Teil durch die thermische Bewegung der Ladungsträger (Wärmerauschen oder JOHNSON-Rauschen) hervorgerufen, das nicht gezielt beeinflusst werden kann. Weiterhin kommt es zu einem $1/f$ -Rauschen, was primär auf den Einfluss thermisch driftender Messsignale zurückzuführen ist [65]. Wie der Name vermuten lässt, nimmt dieses Rauschen bei Erhöhung der Messfrequenz ab. Es ist daher für alle Messungen stets ein Kompromiss zu finden, der garantiert, dass die Genauigkeit der einzelnen Messwerte gewährleistet ist, was in der Regel durch mehrmaliges Messen bei ausreichender Messdauer erreicht wird, jedoch andererseits die Aufnahme der später miteinander zu verrechnenden Werte zeitlich nicht zu weit auseinanderliegt, um die beschriebenen thermischen Drift-Effekte minimal zu halten.

Alle HALL-Effekt-Messungen wurden an einem am I. Physikalischen Institut selbst aufgebauten Messplatz durchgeführt, der während der Entstehung dieser Arbeit kontinuierlich überarbeitet und verbessert wurde. Das Magnetfeld wird durch einen AEG-Elektromagneten mit einer Feldstärke von 1 T erzeugt, der durch ein EA-PS 9300-25 Netzteil der Firma *Elektro-Automatik* versorgt wird. Als Stromquelle wurde zu Beginn eine *Keithley SMU 236* (englisch: source mearsure unit) verwendet, die später durch eine *Keithley 6220* Konstantstromquelle ersetzt wurde. Die real fließende Stromstärke wird durch ein *Keithley 487* Picoammeter überprüft. Die an den jeweiligen Kontakten abfallenden Messspannungen wurden zu Beginn mit einem *Keithley 617* Elektrometer abgegriffen, das ebenfalls später durch ein *Keithley 2182A* Nanovoltmeter ersetzt wurde. Um die elektrischen Leitungen der Geräte mit den benötigten Kontakten auf der Probe zu verbinden, wird ein *Keithley 705* Scanner mit integrierter *Keithley 7065* HALL-Effekt-Messkarte verwendet, der über eine Steuermatrix jede beliebige Kontaktverteilung verschalten kann. Alle Geräte werden über einen Rechner gesteuert, der den Ablauf der gesamten Messung durch ein LABVIEW-Programm, das später durch eine C#-Variante ersetzt wurde, kontrolliert und die elektrischen Kenngrößen aus den Messspannungen

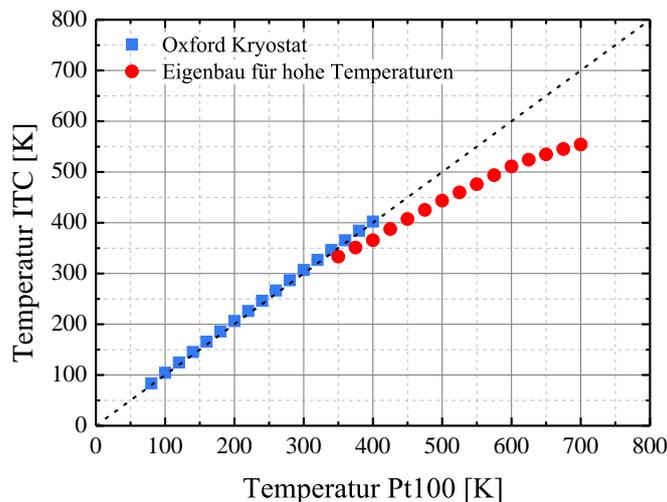


Abbildung A.6.: Abweichung der realen Proben temperatur (gemessen mit Pt100) von der auf dem Temperaturregler (ITC) angezeigten bei Verwendung des Fluss-Kryostaten von Oxford (blaue Quadrate) und der selbstkonstruierten Probenkammer für Messungen bei höheren Temperaturen (rote Kreise).

und der vorgegebenen Dicke der Probe berechnet. Eine Besonderheit der Gerätekombination *Keithley 6220* und *2182A* ist, dass Messungen im sogenannten DELTA-Modus durchgeführt werden können. Dabei wird die Richtung des Stromflusses zwischen zwei Kontakten in vorgegebenen Zeitabständen mehrfach gewechselt und gleichzeitig die zwischen den beiden anderen Kontakten abfallende Spannung synchronisiert gemessen. Auf diese Weise lassen sich in den Zuleitungen entstehende thermoelektrische Spannungsabfälle korrigieren und zusätzlich der Rauschanteil deutlich verringern. In den Gleichungen (A.6) und (A.14) werden in diesem Fall jeweils die Spannungen bei gleicher Kontaktbelegung und unterschiedlicher Stromrichtung zusammengefasst.

Die elektrische Kontaktierung der Probe erfolgte durch das Auflöten von dünnen Kupferdrähten mit Indium bei ca. 350 °C, wobei darauf geachtet wurde, dass die Probe selbst dabei nur minimal aufgeheizt wurde. In allen Fällen zeigte sich ein ohmsches Verhalten der zur Kontrolle aufgenommenen U-I-Kennlinie. Zur Messung wurden die Probe in einen *Oxford* Fluss-Kryostaten eingebaut, der anschließend auf einen Unterdruck im 10^{-5} mbar-Bereich evakuiert wurde. Alle elektrischen Leitungen außerhalb der Messkammer wurden mit Triaxialkabeln realisiert, die den Einfluss von Störfeldern und Leckströmen minimieren. Die temperaturabhängigen Messungen im Bereich unterhalb von 400 K wurden in dem bereits erwähnten Fluss-Kryostaten durchgeführt, der wahlweise mit flüssigem Stickstoff oder Helium gekühlt wird. Die für eine Messung gewünschte Temperatur wird anschließend durch einen integrierten Heizer, der von einem *Oxford ITC503* (englisch: intelligent temperature controller) gesteuert wird, eingestellt. Zu Beginn dieser Arbeit musste die Temperatureinstellung noch per Hand vorgenommen werden, da der Fluss des verwendeten Kühlstoffes nicht automatisiert geregelt werden konnte. Dieses Problem wurde allerdings durch den Einsatz eines elektrisch steuerbaren Ventils behoben, so dass im Folgenden vollautomatisierte Messungen durchgeführt

werden konnten, wodurch auch die Schrittweite der Messtemperatur kleiner gewählt werden konnte. Um Messungen bei höheren Temperaturen durchzuführen, wurde eine vorhandene, selbstkonstruierte Messkammer verwendet, in der die Probe im Vakuum auf Temperaturen bis ca. 550 K (ca. 280 °C) erhitzt werden kann. Da bei diesen hohen Temperaturen die ansonsten verwendeten Indium-Kontakte schmelzen würden, wurden Titan-Gold-Kontakte (25 bis 35 nm Ti + 60 bis 100 nm Au) auf die Probe aufgedampft, die anschließend über aufgepresste Metallnadeln kontaktiert wurden, wodurch ebenfalls ein ohmscher Kontakt erzeugt werden konnte.

Um zu gewährleisten, dass die an der Kontrolleinheit angezeigte Temperatur der tatsächlichen Proben temperatur entspricht, was für die Auswertung der Messdaten entscheidend ist, wurde ein PT100-Temperatursensor anstelle einer Probe, allerdings in gleicher Weise, eingebaut. In Abbildung A.6 sind die aufgenommenen Messwerte einer Temperaturserie für beide Messkammern aufgetragen. Während bei Verwendung des *Oxford* Fluss-Kryostaten beide Temperaturen perfekt übereinstimmen, ist für die selbstkonstruierte Messkammer eine deutliche Abweichung festzustellen, da der im Probenhalter verbaute Temperatursensor näher an der Heizspirale sitzt und entsprechend höhere Temperaturen registriert. Für die Auswertung der Messdaten wurde in diesem Fall eine entsprechende Korrektur der Proben temperatur anhand der Messkurve aus Abbildung A.6 durchgeführt.

Zur Charakterisierung der $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Heterostruktur-Dioden wurden Strom-Spannungs-Kennlinien unter Verwendung verschiedener Kontaktpaarung (*nn*, *pp*, *pn*) durchgeführt. Dies erfolgte in einem FARADAY-Käfig (Abschirmung aller elektromagnetischer Felder) der Arbeitsgruppe Eickhoff des I. Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen, wobei zur elektrischen Kontaktierung der aufgedampften Kontaktflächen Metallnadeln aufgepresst wurden. Die Messungen wurden mit einer *Keithley SMU 2400* durchgeführt, die gleichzeitig als Spannungsquelle und zum Erfassen des Messstroms genutzt werden kann.

A.1.5. Rasterelektronenmikroskopie - REM

Das maximale Auflösungsvermögen eines Mikroskops ist stets durch die Wellenlänge, der zur Messung genutzten Strahlung, limitiert. Daher können mit klassischen Lichtmikroskopen, aufgrund der verwendeten, für das menschliche Auge sichtbaren, elektromagnetischen Strahlung nur Strukturen mit mehreren 100 nm Größe abgebildet werden.

In einem Elektronenmikroskop werden zur Bildgebung Elektronen verwendet, die aus einem Filament thermisch ausgelöst und anschließend über eine Spannung von mehreren kV beschleunigt werden. Im Zuge des Welle-Teilchen-Dualismus kann den Elektronen des auf die Probenoberfläche gelenkten Strahls über die DE BROGLIE-Beziehung eine Wellenlänge zugeordnet werden. Im relativistischen Fall (Beschleunigung mit $U = 10 \text{ kV} \Rightarrow v/c \approx 0.2$) gilt

$$\lambda_{\text{dB}} = \frac{h}{p} \Rightarrow \lambda_{\text{dB}} = \frac{hc}{\sqrt{E_{\text{kin}}(2E_0 + E_{\text{kin}})}}, \quad (\text{A.15})$$

wobei E_0 die Ruheenergie eines Elektrons ($\approx 511 \text{ keV}$), E_{kin} dessen kinetische Energie, p dessen Impuls, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit und h das PLANCKsche-Wirkungsquantum ist. Für typische Beschleunigungsspannungen von 5 bis 20 kV ergeben sich somit Wellenlängen um die 0.1 Å.

Für elektronenmikroskopische Aufnahmen wird der Primärstrahl aus Elektronen zeilenweise über einen ausgewählten Oberflächenbereich gerastert, weshalb sich die Bezeichnung Rasterelektronenmikroskop (REM) etabliert hat. Als Messsignal können sowohl die rückgestreuten Primärelektronen als auch die, durch die Wechselwirkung des Strahls mit der Probe, ausgelösten Sekundärelektronen genutzt werden. Über die Synchronisation mit dem Raster des Primärstrahls wird eine orts aufgelöste Messung realisiert. Die Analyse der Sekundärelektronen beinhaltet vor allem Informationen über die Topographie der Probenoberfläche. Obwohl die Eindringtiefe des Primärstrahls relativ hoch ist (im μm -Bereich), verlassen, aufgrund der geringen Energie von weniger als 100 eV, lediglich Sekundärelektronen aus oberflächennahen Bereichen die Probe. Die Tiefeninformation liegt daher unter 2 nm, wodurch sich der gute Topographiekontrast des Sekundärelektronenbildes erklären lässt. Die Analyse der hochenergetischen Rückstreuielektronen, die während des Streuprozesses nur wenig Energie verlieren, bringt Einblick in die Verteilung verschiedener Elemente in der Probenoberfläche, wobei die Tiefeninformation hier im Bereich von mehreren 10 bis 100 nm liegt. Gebiete, die Atome höherer Kernladungszahl Z beinhalten, erzeugen dabei eine höhere Rückstreuintensität, da der Wirkungsquerschnitt der Elektron-Kern-Streuung proportional zu Z^2 ist. Eine Zuordnung des Messsignals zu einzelnen Atomsorten ist allerdings nicht möglich, sondern es entsteht lediglich ein Oberflächenabbild mit Z -Kontrast.

Während jeder Messung muss die Probenkammer eines Rasterelektronenmikroskops in den Hochvakuumbereich (ca. 10^{-6} bis 10^{-7} mbar) evakuiert werden, um eine hinreichend große freie Weglänge der Primär und Sekundärelektronen zu gewährleisten. Die laterale Auflösung moderner Rasterelektronenmikroskope liegt im einstelligen Nanometerbereich, so dass die Kornstrukturen polykristalliner Materialien untersucht werden können. Ist eine atomare Auflösung erforderlich, lässt sich dies nur in hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen (HRTEM) erreichen, in denen eine sehr dünne Probe (einige Nanometer dick) in Durchsicht betrachtet wird.

Ein Nachteil der Elektronenmikroskopie ist, dass nur leitfähige Proben untersucht werden können, da sich die Probenoberfläche durch den kontinuierlichen Elektronenbeschuss ansonsten negativ auflädt und den weiteren Elektronenfluss beeinträchtigt. Um dennoch nichtleitende Materialien betrachten zu können, werden diese mit einer dünnen Schicht (wenige nm Dicke) aus Platin (Pt) oder Gold (Au) bedampft. Dabei ist allerdings meist ein Kompromiss zwischen ausreichender Dicke der Metallschicht, zur vollständigen Unterdrückung von Aufladungseffekten, und hinreichender Dünne, um die darunterliegenden Strukturen nicht zu sehr zu überdecken, nötig. Eine detaillierte Beschreibung der rasterelektronenmikroskopischen Messmethode kann dem Buch „*Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*“ von Egerton, dem auch die Inhalte der obigen Abschnitte entspringen, oder vergleichbarer Fachliteratur entnommen werden [173].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Rasterelektronenmikroskope der Arbeitsgruppe Janek des Physikalisch-Chemischen Instituts der Justus-Liebig Universität in Gießen genutzt. Dies waren zum einen ein HREM (hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop) vom Typ *LEO Gemini 982* mit einem Auflösungsvermögen von ca. 2 nm und zum anderen ein HREM vom Typ *Merlin* der Firma *Zeiss* mit einem Auflösungsvermögen von ca. 1 nm. Beide Mikroskope verwenden einen Schottky-Feldemitter als Elektronenquelle (Mikroskopdaten aus [174]). Alle Aufnahmen wurden mit Beschleunigungsspannungen von 5 oder 10 kV und einem Arbeitsabstand (Abstand zwischen Elektronenquelle und

Probenoberfläche) von 3 bis 4.5 mm aufgenommen. Zur Bildgebung wurde in der Regel der in der optischen Achse liegende (*in lens*) Detektor verwendet.

A.1.6. Rasterkraftmikroskopie - AFM

Das Verfahren der Rasterkraftmikroskopie (AFM, englisch: atomic force microscopy) wurde 1985 von Binnig, Quate und Gerber entwickelt und basiert auf der Wechselwirkung der Probenoberfläche mit einer sehr dünnen, im Idealfall einatomigen Spitze, die, an einem Kantilever befestigt, rasterförmig über die Oberfläche bewegt wird [175]. Da die Wechselwirkung hauptsächlich durch repulsive, sehr kurzreichweitige, interatomare Kräfte bestimmt wird, lässt sich auf diesem Wege die Oberflächentopographie der Probe mit hoher Auflösung untersuchen.

Ein großer Vorteil der Rasterkraftmikroskopie ist, dass sie, im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie, nicht in einer evakuierten Probenkammer durchgeführt werden muss, sondern in Luftatmosphäre betrieben werden kann. Zusätzlich werden keine Anforderungen an die elektrischen Eigenschaften der zu untersuchenden Probe gestellt, so dass die Oberflächen von Leitern, Halbleitern und Isolatoren gleichsam abgebildet werden können.

Rasterkraftmikroskope können typischerweise in zwei Modi betrieben werden. Im *Kontakt-Modus* wird die Spitze mit vordefinierter Kraft über die Probenoberfläche geführt, wobei die vertikale Auslenkung direkt als Bildsignal dient. Im *Nicht-Kontakt-Modus* wird die Spitze zu einer Schwingung nahe der Eigenfrequenz des Kantilevers angeregt und die Veränderungen der Schwingungsfrequenz durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche wird als Signal interpretiert. In beiden Fällen wird die vertikale Auslenkung der Tastspitze meist über ein Laser-Spiegel-System, mit einem typischen Auflösungsvermögen von 0.01 nm, erfasst und in ein dreidimensionales Bild des gerasterten Oberflächenteils umgesetzt.

Kommerziell erhältliche Messsonden haben Spitzenradien zwischen 5 und 10 nm, während die zugehörigen Kantilever Resonanzfrequenzen mit einigen 100 kHz besitzen. Hohe Schwingungsfrequenzen sind für die Messung förderlich, da sie Kopplungen mit niederfrequenten Störsignalen (z. B. Gebäudevibrationen) reduzieren. Um die Probe mit der benötigten Genauigkeit unter der Spitze bewegen zu können, was üblicherweise als Messvariante bevorzugt wird, werden piezoelektrische Kristalle verwendet, die sich durch das Anlegen einer elektrischen Spannung mechanisch verformen lassen. Die hier zusammengefassten Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie sind in ausführlicher Form in „*Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*“ von Friedbacher et al. oder vergleichbarer Fachliteratur zu finden [176] .

Alle Aufnahmen innerhalb dieser Arbeit wurden im *Nicht-Kontakt-Modus* an einem Rasterkraftmikroskop des Typs *SmartSPM* der Firma *AIST-NT* (Advanced Integrated Scanning Tools for Nano-Technology) durchgeführt, das von der Arbeitsgruppe Schlettwein des Angewandten Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen betrieben wird. Die maximale Rastergröße des Mikroskops sind $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ und das Auflösungsvermögen wird vom Hersteller mit $< 0.1 \text{ nm}$ angegeben [177]. Die Rohdaten wurden anschließend mit der frei verfügbaren Auswertesoftware *Gwyddion* bearbeitet und die benötigten Größen wie Oberflächenrauigkeit und laterale Korngröße bestimmt.

A.1.7. Photo- und Elektrolumineszenzspektroskopie - PL, EL

Die Photo- (PL) und Elektrolumineszenzspektroskopie (EL) untersucht die strahlende Rekombination von Elektron-Loch-Paaren in einem Festkörperkristall, die Informationen über die Art und Anzahl der beteiligten Störstellen und Defekte liefert. Beide Methoden werden primär zur Charakterisierung von Halbleitern angewendet, wobei Photolumineszenzspektroskopie ebenfalls zur Analyse von elektrischen Isolatoren dienlich sein kann.

Um zunächst freie Elektronen im Leitungsband und freie Löcher im Valenzband zu erzeugen, wird bei einer Photolumineszenzmessung die zu untersuchende Probe mit einer intensitätsstarken Lichtquelle, meist einem Laser, bestrahlt. Die Photonenenergie muss dabei hoch genug gewählt werden, so dass Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben werden können (Überbandanregung). Elektrolumineszenzspektroskopie wird in der Regel an Leuchtdioden und ähnlichen Bauelementen betrieben, in denen Elektronen und Löcher über einen Stromfluss durch den enthaltenen pn-Übergang in dessen Raumladungszone gebracht werden, wo sie zum Teil strahlend rekombinieren. Bevor ein Elektron-Loch-Paar im Kristallgitter rekombiniert, bildet sich in der Regel aufgrund der COULOMB-Wechselwirkung zunächst ein Exziton aus, so dass Elektron und Loch räumlich aneinander gebunden sind. Anhand der Energie der emittierten Photonen, die während der Messung erfasst wird, können Rückschlüsse auf die Umgebung, in der sich das Exziton vor der Rekombination befand, gezogen werden. Die wichtigsten Rekombinationsmechanismen stellen dabei

- die Rekombination von freien Exzitonen (FX),
- die Rekombination von an neutralen oder ionisierten Störstellen gebundenen Exzitonen (neutrale: (D^0, X) und (A^0, X) bzw. ionisierte: (D^+, X) und (A^-, X)),
- die Rekombination aus einer Störstelle in ein Band oder andersherum (Donator-Band-Übergang (D^0, h) bzw. Band-Akzeptor-Übergang (e, A^0)),
- und die Rekombination von einer donatorartigen Störstelle in eine akzeptorartige Störstelle (Donator-Akzeptor-Paar-Übergang, DAP)

dar.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Photolumineszenzmessungen wurden an zwei verschiedenen Aufbauten realisiert. In beiden Fällen erfolgte die Anregung mit der 325 nm Linie eines Helium-Cadmium-Lasers, die sowohl für Zinkoxid als auch für Galliumnitrid eine Überbandanregung ermöglicht. Ein Teil der Messungen wurde an einem *Renishaw inVia* Raman-Mikroskop, das von der Arbeitsgruppe Klar des I. Physikalischen Instituts der Justus-Liebig Universität betrieben wird, durchgeführt. Die Aufnahme der PL-Spektren erfolgte bei Raumtemperatur in einer Rückstreugeometrie unter Verwendung der vom Gerätehersteller beigefügten für den sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich benötigten Linsen, Gitter und Objektive. Die Signalerfassung erfolgt durch einen CCD-Sensor (englisch: charge-couple device), der gekoppelt mit einem Gittersystem nacheinander die Intensität der Lumineszenz bei verschiedenen Wellenlängen analysiert.

Zusätzlich wurden Messungen auf einem am I. Physikalischen Institut selbst aufgebauten Photolumineszenzmessplatz durchgeführt, auf dem auch die Aufnahme der Elektrolumineszenzspektren erfolgte. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird

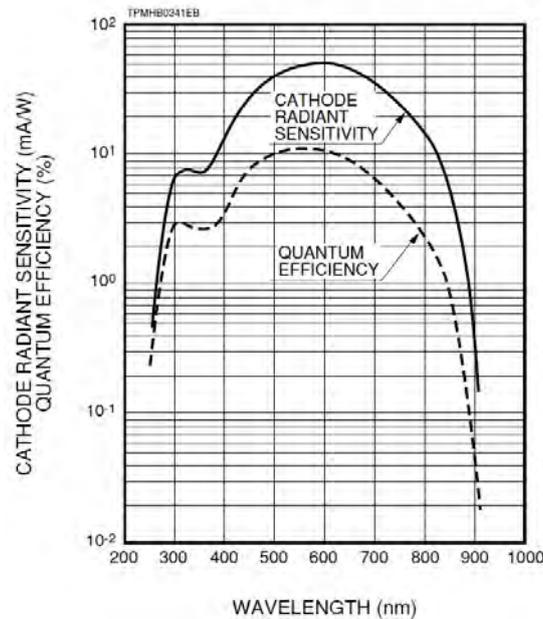


Abbildung A.7.: Empfindlichkeit des verwendeten Photoelektronenvervielfachers R669 der Firma Hamamatsu in Abhängigkeit von der Wellenlänge des zu detektierenden Lichts. Grafik aus [178].

die Analyse des von der Probe emittierten Lichts über ein Lock-In-Verfahren durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde das Anregungssignal (Laserstrahl) mit einem optischen Zerkhacker (*HMS - SRS SR 540*, englisch: Chopper) in ein Rechtecksignal mit einer Frequenz von etwa 77 Hz zerlegt, das als Referenzsignal auf den Lock-In-Verstärker (*EG&G-Instruments 7260*) gegeben wurde, um das Messsignal des verwendeten *Hamamatsu R669*-Photoelektronenvervielfachers (geeignet für Wellenlängen von 300 bis 900 nm) auszuwerten. In Abbildung A.7 ist die Empfindlichkeit des Photoelektronenvervielfachers in Abhängigkeit von der eingestrahlteten Wellenlänge dargestellt, die bei ca. 600 nm maximal ist. Während sie zwischen 300 und 800 nm um eine halbe bis knapp eine ganze Größenordnung variiert, nimmt sie außerhalb dieses Bereichs enorm ab. Bei der Auswertung der aufgenommenen PL- und EL-Spektren muss daher berücksichtigt werden, dass die Wellenlängenposition eines lokalen Intensitätsmaximums leicht verfälscht werden kann. Zwischen Probe und Detektor wurde ein *1681A*-Monochromator der Firma *SPEX* zur Zerlegung des emittierten Lichts verwendet, der mit einem Blazegitter (englisch: to blaze, deutsche Übersetzung: funkeln) ausgestattet ist (1200 l/mm, 500 nm Blaze). Dieser verstärkt die reduzierte Empfindlichkeit für lange und kurze Wellenlängen zusätzlich. Zur Führung des optischen Strahlengangs wurden UV-durchlässige Linsen (*Suprasil II*) verschiedener Brennweite und optische Spiegel verwendet und in den Strahlengang des Anregungslasers wurde zusätzlich ein Bandpassfilter eingebracht, der dessen Blaue-Emissionslinie bei 442 nm absorbiert.

Für die Elektrolumineszenzmessungen im statischen Betrieb wurde das von der Leuchtdiode emittierte Licht durch den Zerkhacker geleitet, bevor es auf den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert wurde. Die elektrische Versorgung der Leuchtdiode erfolgte

über eine *SMU-2400* der Firma *Keithley*, die als Konstantstromquelle betrieben wurde. Zur Aufnahme von Elektrolumineszenzspektren im gepulsten Betrieb wurde in die elektrische Zuleitung zur Leuchtdiode ein Feldeffekttransistor (*BUZ20*) integriert. Dieser wurde über einen Frequenzgenerator (*Hewlett Packard 33120A*) geschaltet und dessen Synchronisationssignal als Referenzsignal in den Lock-In-Verstärker eingekoppelt.

Für temperaturabhängige Messungen wurde die Probe in einem *Oxford* Fluss-Kryostaten mit flüssigem Helium gekühlt und über den integrierten Heizer, der über eine *Oxford ITC502* gesteuert wurde, vor der Aufnahme eines Spektrums auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Eine ausführliche Beschreibung der Photolumineszenzspektroskopie und des verwendeten PL-Messaufbaus, die hier zusammengefasst dargestellt wurde, kann der Dissertation von Dr. Joachim Sann sowie der gängigen Fachliteratur zur Festkörperspektroskopie entnommen werden [179].

A.1.8. Sekundärionen-Massenspektrometrie - SIMS

Mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS, englisch: secondary ion mass spectrometry) kann die elementare Zusammensetzung einer Festkörperprobe untersucht werden, wobei die Sensitivität für die meisten Elemente im ppm- (englisch: parts per million) und für einige sogar im ppb-Bereich (englisch: parts per billion) liegt.

Während der Messung wird die Oberfläche der zu untersuchenden Probe mit einem Ionenstrahl rasterförmig abgetragen, wodurch neutrale sowie ionisierte Atome und Moleküle aus der Probenoberfläche ausgelöst werden. Letztere werden als Sekundärionen bezeichnet, deren Anzahl anschließend in einem Detektor, nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis getrennt, analysiert wird. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit können selbst kleine Elementkonzentrationen in der Probe nachgewiesen werden, weshalb die Methode vor allem zur Identifizierung von Verunreinigungen eingesetzt wird.

Neben einem einfachen Massenspektrum, das die Signale aller in der Probe gefundenen Elemente beinhaltet, können auch gezielt einzelne Atomsorten über ihre Masse ausgewählt und deren Messsignal während des kontinuierlichen Abtragens der Schicht verfolgt werden. Auf diese Weise lassen sich Informationen über die Verteilung in der Tiefe der untersuchten Probe gewinnen. Zusätzlich kann ebenfalls durch die Synchronisation von abtragendem Ionenstrahl und Detektor die laterale Verteilung einzelner Elemente innerhalb der Oberfläche untersucht werden.

Soll die elementare Zusammensetzung der Probe nicht nur qualitativ untersucht werden, muss zunächst die Aufnahme von Primär-Standards erfolgen. Da die Ausbeute an Sekundärionen für ein bestimmtes Element von vielen Faktoren abhängt, wie z. B. der Matrix, in der es sich befindet, der Wahl der Primärionen, der Sensitivität des Detektors in verschiedenen Massenbereichen etc., können diese Standards nicht berechnet werden, sondern müssen durch die Analyse einer Probe mit der gleichen Matrix und bekannter Konzentration des zu untersuchenden Elements experimentell ermittelt werden. Aus diesen Messungen werden sogenannte *relative Sensitivitätsfaktoren* (kurz *RSF*, englisch: relative sensitivity factor) bestimmt, die in folgenden Messungen zur Quantifizierung verwendet werden können. Wie bereits beschrieben, gelten diese *RSFs* allerdings stets nur für eine bestimmte Matrix. Zwar lässt sich ein qualitativer Zusammenhang der *RSFs* für die verschiedenen Elemente untereinander feststellen, allerdings ist die Übertragung auf eine andere Matrix dennoch nicht ohne größere Ungenauigkeiten möglich.

Alle Messungen wurden an einer *MIQ256* SIMS-Anlage der Firma *Cameca/Riber* durchgeführt, die über zwei Ionenquellen verfügt. Dies ist nötig, da sich bestimmte Elemente leichter positiv bzw. negativ ionisieren lassen und deren Ausbeute dabei von der verwendeten Primärionenart abhängt. Soll die Detektion von positiven Ionen erfolgen, wird daher mit Sauerstoffionen (O_2^+) abgetragen, während zur Erzeugung von negativen Sekundärionen die Messung mit Cäsiumionen (Cs^+) durchgeführt wird. Die Analyse der aus der Probenoberfläche ausgestäubten Sekundärionen erfolgt durch ein Massenspektrometer, das sich aus einem Quadrupol, der selektiv nur Teilchen mit ausgewähltem Masse-zu-Ladungsverhältnis passieren lässt, und einem als Detektor nachgeschalteten Kanalelektronenvervielfacher (englisch: channel electron multiplier) zusammensetzt. Als Analysefläche wurde standardmäßig $250 \times 250 \mu m^2$ gewählt [66]. Für die Materialsysteme Galliumnitrid (GaN), Zinkoxid (ZnO), Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) und Kupfer(II)-oxid (CuO) stehen Primär-Standards zur Verfügung, die eine Quantifizierung der in ihnen enthaltenen Elemente ermöglichen. Die hier zusammengefasst dargestellten Grundlagen, Analysetechniken der Sekundärionen-Massenspektrometrie sowie die Parameter der verwendeten SIMS-Anlage können in ausführlicher Form der Dissertation von Dr. Andreas Laufer und der Diplomarbeit von Hauke Metelmann entnommen werden [180, 181].

A.1.9. Röntgenphotoelektronenspektroskopie - XPS

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. x-ray photoelectron spectroscopy) zählt zu den wichtigsten Oberflächenanalyse-Verfahren, da sie neben der qualitativen und quantitativen Elementanalyse ebenfalls Einblicke in die chemische Umgebung der Atome innerhalb der Probe liefert. Zur Aufnahme eines Messspektrums wird ein monochromatischer Röntgenstrahlung auf die Oberfläche des zu untersuchenden Materials gerichtet, der durch Photoeffekt Elektronen aus dem Material in das Ultrahochvakuum (UHV) der Spektrometer-Messkammer auslöst. Letzteres wird benötigt, um eine ausreichende freie Weglänge der emittierten Elektronen zu gewährleisten, damit diese auf ihrem Weg zum Energieanalysator keine Stoßprozesse mit Restgasatomen erfahren. Die gemessene Intensitätsverteilung der kinetischen Energie der ausgelösten Elektronen lässt sich über

$$E_B^V = h\nu - E_{\text{kin}} \quad (\text{A.16})$$

auf die Bindungsenergie der Elektronen in der Probe bezogen auf die Vakuumenergie zurückführen, wobei $h\nu$ die Photonenenergie der zur Anregung verwendeten Röntgenstrahlung ist. Da in der Regel die Austrittsarbeit des untersuchten Materials nicht direkt zugänglich ist, werden die Bindungsenergien auf die FERMI-Energie bezogen. Dabei wird ausgenutzt, dass, wenn Probe und Spektrometer im elektrischen Kontakt stehen, sich deren FERMI-Energien angleichen. Somit lässt sich die Bindungsenergie in Bezug auf das FERMI-Niveau durch

$$E_B^F = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi_S \quad (\text{A.17})$$

berechnen, wobei Φ_S die Austrittsarbeit des Spektrometers ist, die zuvor einmalig durch die Vermessung standardisierter Materialien, meist Edelmetalle, bestimmt werden muss. Eine elektrisch nicht bzw. schlecht leitende Probe kann sich während der Messung allerdings elektrisch aufladen, da nicht genügend Elektronen nachfließen können, um den Verlust durch die Photoelektronen auszugleichen. In diesem Fall wird in der Regel ausgenutzt, dass die Bindungsenergie des C 1s-Orbitals von, in der Regel stets auf der

Oberfläche adsorbierten, Kohlenstoffverunreinigungen für die typischerweise vorhandenen C-H- und C-C-Verbindungen 285 eV beträgt. Weicht das zugehörige Photoelektronensignal von der Literaturposition ab, kann das Messspektrum nachträglich durch eine Energieverschiebung korrigiert werden.

Nachdem das Photoelektron aus einer inneren Schale ausgelöst wurde, wird das zugehörige Energieniveau durch ein Hüllenelektron aus einer energetisch höheren Schale entweder durch einen strahlenden Übergang aufgefüllt, wobei charakteristische Röntgenstrahlung entsteht, oder die Übergangsenergie wird verwendet, um ein weiteres Hüllenelektron auszulösen. Letzteres wird als AUGERElektron bezeichnet, dessen kinetische Energie anders als die des Photoelektrons nicht von der Anregungsenergie der Röntgenstrahlung abhängig ist.

Da die Bindungsenergie eines Orbitals innerhalb eines Atoms nicht nur von der Atomsorte, sondern ebenfalls von dessen Umgebung abhängig ist, können aus der energetischen Lage des zugehörigen Photoelektronensignals Rückschlüsse auf die Bindungszustände der betrachteten Atomsorte gezogen werden. Die gemessene Bindungsenergie alleine liefert allerdings nicht immer den direkten Zugang zur chemischen Umgebung, da diese z. B. durch nicht exakt korrigierte Aufladungseffekte verschoben sein kann. Daher ist es meist dienlich, in einem WAGNER-Plot die kinetische Energie der zugehörigen AUGERElektronen gegen die Bindungsenergie der Photoelektronen aufzutragen. Die Summe der beiden Energien liefert den AUGER-Parameter, anhand dessen die Bindungsverhältnisse der untersuchten Atomsorte in der Regel eindeutig zugeordnet werden können [74]. Da nur Elektronen aus den obersten 5 bis 10 nm die Probe ohne weitere Streuung verlassen können, ist die Methode sehr oberflächensensitiv. Die aus tieferen Regionen entstammenden Elektronen verlieren auf ihrem Weg zur Oberfläche durch elastische Streuprozesse Energie und bilden einen statistischen Untergrund, der in jedem Messspektrum sichtbar ist. Tiefere Schichtregionen können nur vermessen werden, wenn die Oberfläche zuvor durch Ionenbeschuss abgetragen wurde. Dies kann allerdings zu Veränderungen der chemischen und Elementzusammensetzung in der Oberfläche führen, da einzelne Elemente präferentiell abgetragen werden können.

Die Bezeichnung eines Photoelektronensignals erfolgt üblicherweise durch Atomsorte, Hauptquantenzahl n und Gesamtdrehimpuls $j = |l + s|$ (Bahndrehimpuls l , Elektronenspin s) des zugehörigen Orbitals, wie z. B. die im Rahmen dieser Arbeit stets betrachteten Zn $2p_{3/2}$, S $2p_{3/2}$ - und O $1s$ -Signale, während für die AUGERElektronensignale die röntgenspektroskopische Notation verwendet wird. Wird ein AUGERElektron beispielsweise durch den Übergang eines Elektrons aus einer L -Schale in ein freies Niveau einer M -Schale erzeugt, so wird das zugehörige Signal mit LMM bezeichnet. Da für diesen Prozess die Kombination unterschiedlicher Orbitale der einzelnen Schalen möglich ist, werden diese weiterhin durch Nummerierungen gekennzeichnet, so dass das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte AUGERElektronensignal von Zink durch Zn $L_3M_{45}M_{45}(1G)$ bezeichnet wird.

In modernen XPS-Anlagen lassen sich alle Elemente außer Wasserstoff und Helium detektieren, wobei die Nachweisgrenze bei ca. 1 at% liegt. Die Zuordnung der Messsignale zu den zugehörigen Atomsorten erfolgt üblicherweise durch Vergleichsspektren, da die Berechnung der Bindungsenergie für komplexere Verbindung in der Regel zu kompliziert ist. Die relative Elementquantifizierung erfolgt über die Flächenverhältnisse der für die einzelnen Elemente sichtbaren Photoelektronensignale gewichtet mit den relativen Sensitivitätsfaktoren nach SCOFIELD [182]. Um die benötigten Flächen korrekt zu ermitteln,

muss der zuvor beschriebene statistische Untergrund bei der Integration berücksichtigt werden, was in der Regel über Anpassungen nach SHIRLEY oder TOUGAARD erfolgt [183, 184]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde stets eine Anpassung nach SHIRLEY durchgeführt. Eine ausführlich Beschreibung der XPS-Methodik und der Interpretation der aufgenommenen Messdaten, die hier im Überblick dargestellt wurden, kann der Fachliteratur entnommen werden [185–187].

Alle Messungen wurden an einer *VersaProbe* XPS-Anlage der Firma *PHI* durchgeführt, die von der Arbeitsgruppe Janek des Physikalisch-Chemischen Instituts der Justus-Liebig Universität in Gießen betrieben wird. Als Anregungsquelle wurde die K_{α} -Strahlung der in der Röntgenröhre verbauten Aluminium-Anode verwendet, die eine Energie von 1486.6 eV besitzt und mit einer Linienbreite von 0.4 eV auf die Probe gestrahlt wird. Die Anregung erfolgte dabei senkrecht zur Schichtoberfläche, während die Energieanalyse der Photoelektronen durch einen sphärischer Kugelanalysator elektrostatisch über den integrierten 128-Multikanal-Detektor unter einem Winkel von 45° zur Probenoberfläche erfolgte. Für alle Messungen wurde auf eine elektrische Kontaktierung der Proben verzichtet, da diese zum großen Teil elektrisch isolierend waren. Zur Neutralisation wurde mit einem Gemisch aus langsamen Elektronen und Ar^{+} -Ionen der elektrischen Aufladung des untersuchten Materials entgegengewirkt [66].

A.2. Strukturfaktoren für Röntgenbeugung

A.2.1. Zinkoxid - (ZnO)

h	k	i	l	d [Å]	I [%]
1	0	-1	1	2.47592	100.0
1	0	-1	0	2.81430	57.0
0	0	0	2	2.60332	44.0
1	1	-2	0	1.62472	32.0
1	0	-1	3	1.47712	29.0
1	0	-1	2	1.91114	23.0
1	1	-2	2	1.37818	23.0
2	0	-2	1	1.35825	11.0
2	1	-3	3	0.90694	8.0
2	0	-2	3	1.09312	7.0
2	1	-3	1	1.04226	6.0
1	0	-1	5	0.97663	5.0
2	0	-2	0	1.40715	4.0
3	0	-3	2	0.88256	4.0
1	1	-2	4	1.01595	4.0
2	0	-2	2	1.23801	4.0
3	0	-3	0	0.93812	3.0
2	1	-3	0	1.06384	3.0
2	0	-2	5	0.83703	3.0
2	2	-4	0	0.81247	3.0
0	0	0	4	1.30174	2.0
2	1	-3	2	0.98464	2.0
2	1	-3	4	0.82370	2.0
1	0	-1	4	1.18162	1.0
2	0	-2	4	0.95561	1.0
0	0	0	6	0.86768	1.0
1	0	-1	6	0.82928	1.0

Tabelle A.1.: Nach relativem Strukturfaktor (höchste Intensität auf 100% gesetzt) geordnete Auflistung der Röntgenbeugungs-Reflexe von Zinkoxid in Wurtzitstruktur (PDF-Nr. 00-0036-1451) [16].

A.2.2. Zinksulfid - (ZnS)

h	k	i	l	d [Å]	I [%]
1	0	-1	0	3.30992	100.0
1	0	-1	1	2.92592	87.0
0	0	0	2	3.12924	84.0
1	1	-2	0	1.91027	81.0
1	0	-1	3	1.76423	54.0
1	1	-2	2	1.63027	47.0
1	0	-1	2	2.27342	28.0
2	0	-2	3	1.29605	15.0
2	1	-3	3	1.07266	15.0
2	0	-2	1	1.59943	12.0
1	0	-1	5	1.17062	11.0
2	0	-2	0	1.65434	11.0
3	0	-3	2	1.04028	10.0
2	1	-3	1	1.22637	9.0
3	0	-3	0	1.10309	9.0
2	1	-3	5	0.88465	8.0
2	0	-2	5	0.99819	7.0
2	0	-2	2	1.46263	6.0
2	2	-4	2	0.91354	6.0
2	1	-3	0	1.25064	6.0
2	1	-3	2	1.16139	6.0
2	2	-4	0	0.95527	5.0
1	1	-2	6	0.91537	5.0
0	0	0	6	1.04283	3.0
3	1	-4	2	0.88072	3.0
0	0	0	4	1.56411	2.0

h	k	l	d [Å]	I [%]
1	1	1	3.12606	100.0
2	2	0	1.91432	49.8
3	1	1	1.63253	29.4
4	2	2	1.10523	9.0
2	0	0	2.70725	8.9
3	3	1	1.24217	8.5
4	0	0	1.35363	5.7
2	2	2	1.56303	1.7
4	2	0	1.21072	1.4

Tabelle A.2.: Nach relativem Strukturfaktor (höchste Intensität auf 100% gesetzt) geordnete Auflistung der Röntgenbeugungs-Reflexe von Zinksulfid in Wurtzitstruktur (oben, PDF-Nr. 00-0036-1450) und Zinkblendestructur (unten, PDF-Nr. 01-077-2100)[16].

Literaturverzeichnis

- [1] M. Grundmann, H. Frenzel, A. Lajn, M. Lorenz, F. Schein und H. von Wenckstern, *Phys. Status Solidi A* **207**(6), 1437–1449 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200983771>
- [2] U.S. Department of Energy, Critical Materials Strategy (2011).
http://www.energy.gov/sites/prod/files/DOE_CMS2011_FINAL_Full.pdf
- [3] L. Erdmann und T. E. Graedel, *Environ. Sci. Technol.* **45**(18), 7620–7630 (2011).
<http://dx.doi.org/10.1021/es200563g>
- [4] A. M. Diederer, *TNO Defence, Security and Safety* (2009).
http://www.tno.nl/downloads/Metal_minerals_scarcity2.pdf
- [5] B. K. Meyer und P. J. Klar, *Phys. Status Solidi R* **5**(9), 318–323 (2011).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201105366>
- [6] A. Okamoto, T. Minemoto und H. Takakura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**(4), 04DP10 (2011).
<http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.50.04DP10>
- [7] H. von Wenckstern, H. Schmidt, M. Brandt, A. Lajn, R. Pickenhain, M. Lorenz, M. Grundmann, D. M. Hofmann, A. Polity, B. K. Meyer, H. Saal, M. Binnewies, A. Börger, K.-D. Becker, V. A. Tikhomirov und K. Jug, *Prog. Solid State Ch.* **37**(2–3), 153–172 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2009.11.008>
- [8] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. K. Meyer und A. Waag, *Physik Journal* **01**, 33 (2006).
- [9] Th. Krämer, *Synthese und Charakterisierung der Halbleiterlegierungen ZnOS und ZnOSe*, Dissertation, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2006).
- [10] S. Locmelis, C. Brünig, M. Binnewies, A. Börger, K.-D. Becker, T. Homann und T. Bredow, *J. Mater. Sci.* **42**(6), 1965–1971 (2007).
<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0415-y>
- [11] A. Polity, B. K. Meyer, Th. Krämer, C. Wang, U. Haboek und A. Hoffmann, *Phys. Status Solidi A* **203**(11), 2867–2872 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200669570>
- [12] M. Bachmann, *Theoretical Investigations of thermoelectric properties in nanostructured materials*, Dissertation, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2012).

- [13] M. Bachmann, M. Czerner, S. Edalati-Boostan und C. Heiliger, *Eur. Phys. J. B* **85**(5), 1–9 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2012-20503-y>
- [14] M. Bachmann, M. Czerner und C. Heiliger, *Phys. Status Solidi A* **210**(1), 125–130 (2013).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201228429>
- [15] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek und A. V. Rodina, *Phys. Status Solidi B* **241**(2), 231–260 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200301962>
- [16] *Datenband des "International Centre for Diffraction Data"*.
<http://www.icdd.com>
- [17] W. M. Haynes (Herausgeber), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 93. Auflage (2012).
- [18] K. Ellmer, A. Klein und B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2008).
- [19] A. Ashrafi und C. Jagadish, *J. Appl. Phys.* **102**(7), 071101 (2007).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2787957>
- [20] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok und T.-Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.* **76**(5), 550–552 (2000).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.125851>
- [21] A. A. Ashrafi, A. Ueta, H. Kumano und I. Suemune, *J. Cryst. Growth* **221**(1–4), 435–439 (2000).
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00732-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00732-6)
- [22] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* **58**, 14102–14105 (1998).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.14102>
- [23] C. W. Litton, D. C. Reynolds und T. C. Collins (Herausgeber), *Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Application*, John Wiley and Sons Ltd (2011).
- [24] A. Janotti und C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **87**(12), 122102 (2005).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2053360>
- [25] M. D. McCluskey und S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.* **106**(7), 071101 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3216464>
- [26] L. S. Ramsdell, *Am. Mineral.* **32**, 64 (1947).
- [27] M. Farkas-Jahnke, *Acta Crystallogr.* **18**(3), 571–572 (1965).
<http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X65001287>

- [28] O. Madelung, U. Rössler und M. Schulz, *Landolt Börstein; Group III, Condensed Matter; Volume 41, Semiconductors; Subvolume B, II-IV and I-VII Compounds, Semimagnetic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1999).
- [29] H. C. Ong und R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **79**(22), 3612–3614 (2001).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1419229>
- [30] T. Yasuda, K. Hara und H. Kukimoto, *J. Cryst. Growth* **77**(1–3), 485–489 (1986).
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90341-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(86)90341-6)
- [31] P. Prathap, N. Revathi, Y. P. V. Subbaiah, K. T. Ramakrishna Reddy und R. W. Miles, *Solid State Sci.* **11**(1), 224–232 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.04.020>
- [32] M. Kitagawa, Y. Tomomura, A. Suzuki und S. Nakajima, *J. Cryst. Growth* **95**(1–4), 509–511 (1989).
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90454-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(89)90454-5)
- [33] S. Yamaga, A. Yoshikawa und H. Kasai, *J. Cryst. Growth* **86**(1–4), 252–256 (1990).
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90725-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(90)90725-Z)
- [34] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 6 Auflage (2002).
- [35] S. B. Zhang, S.-H. Wei und A. Zunger, *J. Appl. Phys.* **83**(6), 3192–3196 (1998).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.367120>
- [36] Y.-Z. Yoo, Z.-W. Jin, T. Chikyow, T. Fukumura, M. Kawasaki und H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **81**(20), 3798–3800 (2002).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1521577>
- [37] Y. He, L. Wang, L. Zhang, M. Li, X. Shang, Y. Fang und C. Chen, *J. Alloy. Compd.* **534**(0), 81–85 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.040>
- [38] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, Th. Krämer und C. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **85**(21), 4929–4931 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1825053>
- [39] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, Th. Krämer, C. Wang, U. Haboeck und A. Hoffmann, *Phys. Status Solidi C* **1**(4), 694–697 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200304256>
- [40] L. Vegard, *Z. Phys.* **5**(1), 17–26 (1921).
<http://dx.doi.org/10.1007/BF01349680>
- [41] H. L. Pan, T. Yang, B. Yao, R. Deng, R. Y. Sui, L. L. Gao und D. Z. Shen, *Appl. Surf. Sci.* **256**(14), 4621–4625 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.061>
- [42] R. R. Thankalekshmi und A. C. Rastogi, *J. Appl. Phys.* **112**(6), 063708 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4754014>

- [43] C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, D. Abou-Ras, J. Malmström, J. Kessler und L. Stolt, *J. Appl. Phys.* **100**(4), 044506 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2222067>
- [44] B. W. Sanders und A. Kitai, *Chem. Mater.* **4**(5), 1005–1011 (1992).
<http://dx.doi.org/10.1021/cm00023a015>
- [45] E. B. Yousfi, T. Asikainen, V. Pietu, P. Cowache, M. Powalla und D. Lincot, *Thin Solid Films* **361–362**(0), 183–186 (2000).
[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00860-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00860-3)
- [46] C. Persson, C. Platzer-Björkman, J. Malmström, T. Törndahl und M. Edoff, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146403 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.146403>
- [47] I. Khan und I. Ahmad, *Int. J. Quantum Chem.* **113**(9), 1285–1292 (2013).
<http://dx.doi.org/10.1002/qua.24277>
- [48] D. Kieven, A. Grimm, I. Lauermann, M. Ch. Lux-Steiner, J. Palm, T. Niesen und R. Klenk, *Phys. Status Solidi R* **6**(7), 294–296 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201206195>
- [49] *Internetpräsenz des Instituts für Produktentwicklung Karlsruhe*, Universität Karlsruhe (März 2008).
www.ipek.uni-karlsruhe.de
- [50] K. Wasa und Sh. Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology*, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, U.S.A. (1992).
- [51] H. Frey, *Vakuum-Beschichtung 1, Plasmaphysik - Plasmadiagnostik - Analytik*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1995).
- [52] A. Kronenberger, *Sputterdeposition von Zinkoxid bei hohen Substrattemperaturen*, Diplomarbeit, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2008).
- [53] S. Graubner, *Synthese und Charakterisierung von Kupferoxiddünnschichten*, Dissertation, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2010).
- [54] B. Pachner, *Herstellung und Charakterisierung von YSZ-Dünnschichten*, Diplomarbeit, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2011).
- [55] K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume und O. Tada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 944 (1985).
<http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.24.944>
- [56] M. K. Dietrich, *Sputterdeposition von H- und Ga-dotiertem ZnO*, Diplomarbeit, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2009).
- [57] S. Eisermann, A. Kronenberger, M. Dietrich, S. Petznick, A. Laufer, A. Polity und B. K. Meyer, *Thin Solid Films* **518**(4), 1099–1102 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.050>

- [58] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und Ch. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg+Teubner, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage (2009).
- [59] W. E. Lee und K. P. D. Lagerlof, *J. Electron Micr. Tech.* **2**(3), 247–258 (1985).
<http://dx.doi.org/10.1002/jemt.1060020309>
- [60] G. Beutier, S. P. Collins, G. Nisbet, E. N. Ovchinnikova und V. E. Dmitrienko, *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* **208**(1), 53–66 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1140/epjst/e2012-01606-3>
- [61] A. Savitzky und M. J. E. Golay, *Anal. Chem.* **36**(8), 1627–1639 (1964).
<http://dx.doi.org/10.1021/ac60214a047>
- [62] S. Kasap und P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer Science + Business Media, Inc. (2006).
- [63] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc. New York (1975).
- [64] K. W. Boer, *Survey of Semiconductor Physics*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 2. Auflage (2002).
- [65] K. Seeger, *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 9. Auflage (2004).
- [66] Mündliche Mitteilung von Benedikt Kramm und André Portz (Juni 2013).
- [67] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor & Francis, London (1990).
- [68] J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.* **46**(12), 5247–5254 (1975).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.321593>
- [69] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* **2**, 98–100 (1918).
- [70] S. H. Deulkar, J.-L. Huang und M. Neumann-Spallart, *J. Electron. Mater.* **39**(5), 589–594 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-009-1069-8>
- [71] T. Minemoto, A. Okamoto und H. Takakura, *Thin Solid Films* **519**(21), 7568–7571 (2011).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.117>
- [72] J. Tauc, R. Grigorovici und A. Vancu, *Phys. Status Solidi B* **15**(2), 627–637 (1966).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
- [73] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly und G. Nunes, *Appl. Phys. Lett.* **82**(7), 1117–1119 (2003).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1553997>
- [74] C. D. Wagner, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **60**, 291–300 (1975).
<http://dx.doi.org/10.1039/DC9756000291>

- [75] L. S. Dake, D. R. Baer und J. M. Zachara, *Surf. Interface Anal.* **14**(1–2), 71–75 (1989).
<http://dx.doi.org/10.1002/sia.740140115>
- [76] G. Deroubaix und P. Marcus, *Surf. Interface Anal.* **18**(1), 39–46 (1992).
<http://dx.doi.org/10.1002/sia.740180107>
- [77] Bergmann, Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik: Band 3 - Optik*, Walter de Gruyter, Berlin - New York, 10. Auflage (2004).
- [78] A. L. Cauchy, *Bull. Sci. Math.* **14**, 6–10 (1830).
- [79] J. H. Gladstone und T. P. Dale, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **153**, 317–343 (1863).
- [80] S. H. Wemple und M. DiDomenico, *Phys. Rev. B* **3**, 1338–1351 (1971).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1338>
- [81] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, W. J. Fan, H. S. Kwok, X. H. Zhang und S. J. Chua, *J. Appl. Phys.* **98**(1), 013505 (2005).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1940137>
- [82] S. Eisermann, J. Sann, A. Polity und B. K. Meyer, *Thin Solid Films* **517**(20), 5805–5807 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.145>
- [83] I. Ohkubo, Y. Matsumoto, A. Ohtomo, T. Ohnishi, A. Tsukazaki, M. Lippmaa, H. Koinuma, D. Y. Kim und S. L. M. Kawasaki, *Appl. Surf. Sci.* **159–160**(0), 514–519 (2000).
[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00138-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00138-0)
- [84] S. Petznick, *Herstellung und Charakterisierung von wasserstoffdotierten Zinkoxid-Dünnschichten*, Bachelorthesis, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2008).
- [85] A. Kronenberger, A. Polity, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, A. Schleife und F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **86**, 115334 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115334>
- [86] E. Mollwo, *Z. Phys.* **138**, 478–488 (1954).
<http://dx.doi.org/10.1007/BF01340694>
- [87] D. G. Thomas und J. J. Lander, *J. Chem. Phys.* **25**(6), 1136–1142 (1956).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1743165>
- [88] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012–1015 (2000).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1012>
- [89] S. F. J. Cox, E. A. Davis, S. P. Cottrell, P. J. C. King, J. S. Lord, J. M. Gil, H. V. Alberto, R. C. Vilão, J. Piroto Duarte, N. Ayres de Campos, A. Weidinger, R. L. Lichti und S. J. C. Irvine, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2601–2604 (2001).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2601>

- [90] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt und P. G. Baranov, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 045504 (2002).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.045504>
- [91] J. Robertson, K. Xiong und S. J. Clark, *Thin Solid Films* **496**(1), 1–7 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.175>
- [92] C. Kiliç und A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **81**(1), 73–75 (2002).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1482783>
- [93] A. Janotti und C. G. Van de Walle, *Nat. Mater.* **6**(1), 44–47 (2007).
<http://dx.doi.org/10.1038/nmat1795>
- [94] E. V. Lavrov, F. Herklotz und J. Weber, *Phys. Rev. B* **79**, 165210 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.165210>
- [95] G. A. Shi, M. Stavola, S. J. Pearton, M. Thieme, E. V. Lavrov und J. Weber, *Phys. Rev. B* **72**, 195211 (2005).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.195211>
- [96] S. Zh. Karazhanov, E. S. Marstein und A. Holt, *J. Appl. Phys.* **105**(3), 033712 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3074304>
- [97] L.-Y. Chen, W.-H. Chen, J.-J. Wang, F. C.-N. Hong und Y.-K. Su, *Appl. Phys. Lett.* **85**(23), 5628–5630 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1835991>
- [98] T. Minami, T. Miyata und Y. Ohtani, *Phys. Status Solidi A* **204**(9), 3145–3151 (2007).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200622533>
- [99] H. P. Chang, F. H. Wang, J. Y. Wu, C. Y. Kung und H. W. Liu, *Thin Solid Films* **518**(24), 7445–7449 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.05.020>
- [100] S. Tark, Y.-W. Ok, M. Kang, H. Lim, W. Kim und D. Kim, *J. Electroceram.* **23**, 548–553 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1007/s10832-008-9532-0>
- [101] H. Chen, H.-J. Jin, C.-B. Park und G. C. Hoang, *Trans. Electr. Electron. Mater.* **10**(3), 93–96 (2009).
- [102] J. N. Duenow, T. A. Gessert, D. M. Wood, D. L. Young und T. J. Coutts, *J. Non-Cryst. Solids* **354**(19–25), 2787–2790 (2008).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.10.070>
- [103] B.-Y. Oh, M.-C. Jeong, D.-S. Kim, W. Lee und J.-M. Myoung, *J. Cryst. Growth* **281**(2-4), 475-480 (2005).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.045>

- [104] D.-H. Kim, S.-H. Lee, G.-H. Lee, H.-B. Kim, K. H. Kim, Y.-G. Lee und T.-H. Yu, *J. Appl. Phys.* **108**(2), 023520 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3456527>
- [105] G. Baccarani, B. Riccò und G. Spadini, *J. Appl. Phys.* **49**(11), 5565–5570 (1978).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.324477>
- [106] S. Cornelius, M. Vinnichenko, N. Shevchenko, A. Rogozin, A. Kolitsch und W. Möller, *Appl. Phys. Lett.* **94**(4), 042103 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3074373>
- [107] K. Ellmer und R. Mientus, *Thin Solid Films* **516**(14), 4620–4627 (2008).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.084>
- [108] S. Lautenschlaeger, S. Eisermann, B. K. Meyer, G. Callison, M. R. Wagner und A. Hoffmann, *Phys. Status Solidi R* **3**(1), 16–18 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssr.200802215>
- [109] E. Burstein, *Phys. Rev.* **93**(3), 632–633 (1954).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>
- [110] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. B* **67**(10), 775 (1954).
<http://dx.doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/306>
- [111] T. Tsuji und M. Hirohashi, *Appl. Surf. Sci.* **157**(1–2), 47–51 (2000).
[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00517-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00517-6)
- [112] J. D. Ye, S. L. Gu, S. M. Zhu, S. M. Liu, Y. D. Zheng, R. Zhang und Y. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **86**(19), 192111 (2005).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1928322>
- [113] J. G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, Y. Z. Zhang, L. P. Zhu, H. P. He und B. H. Zhao, *J. Appl. Phys.* **101**(8), 083705 (2007).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2721374>
- [114] B. Singh, Z. A. Khan, I. Khan und S. Ghosh, *Appl. Phys. Lett.* **97**(24), 241903 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3525575>
- [115] Y. Kim, W. Lee, D.-R. Jung, J. Kim, S. Nam, H. Kim und B. Park, *Appl. Phys. Lett.* **96**(17), 171902 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3419859>
- [116] J. Jia, A. Takasaki, N. Oka und Y. Shigesato, *J. Appl. Phys.* **112**(1), 013718 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4733969>
- [117] T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska und E. Leja, *Thin Solid Films* **174**, Part 1(0), 217–223 (1989).
[http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90892-4](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(89)90892-4)

- [118] A. P. Roth, J. B. Webb und D. F. Williams, *Solid State Commun.* **39**(12), 1269–1271 (1981).
[http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90224-6](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(81)90224-6)
- [119] P. E. Schmid, *Phys. Rev. B* **23**, 5531–5536 (1981).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5531>
- [120] A. P. Roth, J. B. Webb und D. F. Williams, *Phys. Rev. B* **25**, 7836–7839 (1982).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.25.7836>
- [121] S. C. Jain, J. M. McGregor und D. J. Roulston, *J. Appl. Phys.* **68**(7), 3747–3749 (1990).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.346291>
- [122] S. C. Jain und D. J. Roulston, *Solid State Electron.* **34**(5), 453–465 (1991).
[http://dx.doi.org/10.1016/0038-1101\(91\)90149-S](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1101(91)90149-S)
- [123] K.-F. Berggren und B. E. Sernelius, *Phys. Rev. B* **24**, 1971–1986 (1981).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.24.1971>
- [124] F. Chaabouni, M. Abaab und B. Rezig, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **100**(1–2), 200–204 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.059>
- [125] M. Takata, D. Tsubone und H. Yanagida, *J. Am. Ceram. Soc.* **59**(1–2), 4–8 (1976).
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb09374.x>
- [126] D. H. Yoon und G. M. Choi, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **45**(3), 251–257 (1997).
[http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00316-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00316-X)
- [127] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi und M. Nagatani, *Anal. Chem.* **34**(11), 1502–1503 (1962).
<http://dx.doi.org/10.1021/ac60191a001>
- [128] M. Nakagawa und H. Mitsudo, *Surf. Sci.* **175**(1), 157–176 (1986).
[http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90089-0](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(86)90089-0)
- [129] K. Ellmer und R. Mientus, *Thin Solid Films* **516**(17), 5829–5835 (2008).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.082>
- [130] B. Kramm, A. Laufer, D. Reppin, A. Kronenberger, P. Hering, A. Polity und B. K. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **100**(9), 094102 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3685719>
- [131] W. S. Han, Y. Y. Kim, B. H. Kong und H. K. Cho, *Thin Solid Films* **517**(17), 5106–5109 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.149>
- [132] H. Zheng, Z. X. Mei, Z. Q. Zeng, Y. Z. Liu, L. W. Guo, J. F. Jia, Q. K. Xue, Z. Zhang und X. L. Du, *Thin Solid Films* **520**(1), 445–447 (2011).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.06.029>

- [133] R. W. Chuang, R.-X. Wu, L.-W. Lai und C.-T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **91**(23), 231113 (2007).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2822817>
- [134] D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, A. Yasan, K. Minder, P. Kung und M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **88**(14), 141918 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2195009>
- [135] Ya. I. Alivov, J. E. Van Nostrand, D. C. Look, M. V. Chukichev und B. M. Ataev, *Appl. Phys. Lett.* **83**(14), 2943–2945 (2003).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1615308>
- [136] J. B. You, X. W. Zhang, S. G. Zhang, J. X. Wang, Z. G. Yin, H. R. Tan, W. J. Zhang, P. K. Chu, B. Cui, A. M. Wowchak, A. M. Dabiran und P. P. Chow, *Appl. Phys. Lett.* **96**(20), 201102 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3430039>
- [137] L. Zhao, C. S. Xu, Y. X. Liu, C. L. Shao, X. H. Li und Y. C. Liu, *Appl. Phys. B* **92**(2), 185–188 (2008).
<http://dx.doi.org/10.1007/s00340-008-3099-y>
- [138] H. Y. Xu, Y. C. Liu, Y. X. Liu, C. S. Xu, C. L. Shao und R. Mu, *Appl. Phys. B* **80**(7), 871–874 (2005).
<http://dx.doi.org/10.1007/s00340-005-1790-9>
- [139] J. W. Dong, A. Osinsky, B. Hertog, A. M. Dabiran, P. P. Chow, Y. W. Heo, D. P. Norton und S. J. Pearton, *J. Electron. Mater.* **34**(4), 416–423 (2005).
<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-005-0121-6>
- [140] Y. I. Alivov, Ü. Özgür, X. Gu, C. Liu, Y. Moon, H. Morkoç, O. Lopatiuk, L. Chernyak und C. W. Litton, *J. Electron. Mater.* **36**(4), 409–413 (2007).
<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-006-0061-9>
- [141] A. Behrends, A. Bakin, A. Waag, H.-S. Kwack und L. S. Dang, *Phys. Status Solidi C* **7**(6), 1709–1711 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200983219>
- [142] S. Lee und D. Y. Kim, *Mater. Sci. Eng. B* **137**(1–3), 80–84 (2007).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2006.10.014>
- [143] 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, *J. Phys. D Appl. Phys.* **41**(15), 155103 (2008).
<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/41/15/155103>
- [144] B. H. Kong, W. S. Han, Y. Y. Kim, H. K. Cho und J. H. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **256**(16), 4972–4976 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.011>
- [145] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press (2003).

- [146] J. F. Wheeldon, C. E. Valdivia, A. Walker, G. Kolhatkar, T. J. Hall, K. Hinzer, D. Masson, S. Fafard, A. Jaouad, A. Turala, R. Ares und V. Aimez, *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE*, 000106–000111 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1109/PVSC.2009.5411723>
- [147] Q. Z. Liu und S. S. Lau, *Solid State Electron.* **42**(5), 677–691 (1998).
[http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1101\(98\)00099-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1101(98)00099-9)
- [148] L. J. Brillson und Y. Lu, *J. Appl. Phys.* **109**(12), 121301 (2011).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3581173>
- [149] Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-J. Koh, K.-Z. Park, K. Hiraga, Z. Zhu und T. Yao, *J. Appl. Phys.* **84**(7), 3912–3918 (1998).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.368595>
- [150] H. Zhu, C. X. Shan, B. H. Li, J. Y. Zhang, B. Yao, Z. Z. Zhang, D. X. Zhao, D. Z. Shen und X. W. Fan, *J. Phys. Chem. C* **113**(7), 2980–2982 (2009).
<http://dx.doi.org/10.1021/jp8098768>
- [151] H. Obloh, K. H. Bachem, U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, A. Ramakrishnan und P. Schlotter, *J. Cryst. Growth* **195**(1–4), 270–273 (1998).
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00578-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00578-8)
- [152] U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, H. Obloh, A. Ramakrishnan, B. Santic und P. Schlotter, *Appl. Phys. Lett.* **72**(11), 1326–1328 (1998).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.120983>
- [153] U. Kaufmann, M. Kunzer, H. Obloh, M. Maier, Ch. Manz, A. Ramakrishnan und B. Santic, *Phys. Rev. B* **59**, 5561–5567 (1999).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.5561>
- [154] D. M. Hofmann, B. K. Meyer, H. Alves, F. Leiter, W. Burkhard, N. Romanov, Y. Kim, J. Krüger und E. R. Weber, *Phys. Status Solidi A* **180**(1), 261–265 (2000).
[http://dx.doi.org/10.1002/1521-396X\(200007\)180:1<261::AID-PSSA261>3.0.CO;2-2](http://dx.doi.org/10.1002/1521-396X(200007)180:1<261::AID-PSSA261>3.0.CO;2-2)
- [155] C. J. Pan, B. J. Pong, B. W. Chou, G. C. Chi und C. W. Tu, *Phys. Status Solidi C* **3**(3), 611–613 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200564163>
- [156] D. W. Hamby, D. A. Lucca, J.-K. Lee und M. Nastasi, *Nucl. Instrum. Meth. B* **242**(1–2), 663–666 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2005.08.135>
- [157] B. J. Pierce und R. L. Hengehold, *J. Appl. Phys.* **47**(2), 644–651 (1976).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.322627>
- [158] T. Monteiro, C. Boemare, M. J. Soares, E. Rita und E. Alves, *J. Appl. Phys.* **93**(11), 8995–9000 (2003).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1573341>

- [159] H. Nanto, T. Minami und S. Takata, *Phys. Status Solidi A* **65**(2), K131–K134 (1981).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210650252>
- [160] R. B. Lauer, *J. Phys. Chem. Solids* **34**(2), 249–253 (1973).
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(73\)90084-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(73)90084-X)
- [161] Y. G. Wang, S. P. Lau, X. H. Zhang, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay und H. H. Hng, *Chem. Phys. Lett.* **375**(1–2), 113–118 (2003).
[http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00842-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00842-X)
- [162] V. A. Coleman, J. E. Bradby, C. Jagadish und M. R. Phillips, *Appl. Phys. Lett.* **89**(8), 082102 (2006). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2338552>
- [163] S. A. Studenikin, N. Golego und M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* **84**(4), 2287–2294 (1998).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.368295>
- [164] S. Eisermann, *Hochtemperatur-Synthese und Charakterisierung von Zinkoxid-Dünnschichten*, Diplomarbeit, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2007).
- [165] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, Cambridge University Press, New York, 2. Auflage (2006).
- [166] Y. P. Varshni, *Physica* **34**(1), 149–154 (1967).
[http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914\(67\)90062-6](http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914(67)90062-6)
- [167] Perkin Elmer Instruments LLC, Shelton, *Lambda 800/900 User's Guide* (2001).
- [168] W. Kriegseis, *Röntgenbeugung*, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2003).
- [169] Email Kontakt mit Bruker-AXS (September 2013).
- [170] M. Renninger, *Z. Phys.* **106**, 141–176 (1937).
- [171] W. Kriegseis, *Röntgen-Reflektometrie zur Dünnschichtanalyse*, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2002).
- [172] L. J. Van der Pauw, *Philips Tech. Rev.* **20**(8), 220–224 (1958).
- [173] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer Science + Business Media, Inc. (2005).
- [174] *Internetpräsenz der JLU-Gießen* (Februar 2013).
<http://www.uni-giessen.de/cms/fbz/fb08/Inst/physchem/janek>
- [175] G. Binnig, C. F. Quate und Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- [176] G. Friedbacher und H. Bubert, *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2011).

- [177] AIST-NT, *SmartSPM - Instruction Manual*, Herstelleranleitung (Februar 2010).
- [178] Hamamatsu Photonics K.K., Electron Tube Division, 314–5, Shimokanzo, Iwata City, Shizuoka Pref., 438–0193, Japan, *Hamamatsu PHOTOMULTIPLIER TUBE R669 - Produktbeschreibung* (Juli 2006).
- [179] J. Sann, *Photolumineszenz gebundener Exzitonen in Zinkoxid*, Dissertation, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2008).
- [180] A. Laufer, *Sekundärionen-Massenspektrometrie an Kupferoxid und Zinkoxid*, Dissertation, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2011).
- [181] H. Metelmann, *Sekundärionenmassenspektrometrie an Kupfer(I)-oxid*, Diplomarbeit, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2011).
- [182] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc.* **8**(2), 129–137 (1976).
[http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
- [183] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709–4714 (1972).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
- [184] S. Tougaard, *J. Electron Spectrosc.* **52**(0), 243–271 (1990).
[http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048\(90\)85022-2](http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(90)85022-2)
- [185] B. Kramm, *Photoelektrische Charakterisierung der Heterostruktur Kupferoxid-Zinkoxid*, Diplomarbeit, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Gießen (2011).
- [186] J. C. Vickerman und I. S. Gilmore, *Surface analysis : the principal techniques*, Wiley, Chichester, U.K. (2009).
- [187] C. R. Brundle, *Encyclopedia of materials characterization : surfaces, interfaces, thin films*, Butterworth-Heinemann et al., Boston et al. (1992).

Publikationsliste

- S. Eisermann, A. Kronenberger, M. Dietrich, S. Petznick, A. Laufer, A. Polity und B. K. Meyer, Hydrogen and nitrogen incorporation in ZnO thin films grown by radio-frequency (RF) sputtering, *Thin Solid Films* **518**(4), 1099-1102, (2009).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.050>
- G. Homm, M. Piechotka, A. Kronenberger, A. Laufer, F. Gather, D. Hartung, C. Heiliger, B. K. Meyer, P. J. Klar, S. O. Steinmüller und J. Janek, Thermoelectric Measurements on Sputtered ZnO/ZnS Multilayers, *J. Electron. Mater.* **39**(9), 1504-1509, (2010).
<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-010-1293-2>
- G. Homm, F. Gather, A. Kronenberger, M. Becker, B. K. Meyer, P. J. Klar, P. Ziolkowski und E. Müller, Correlation of local and global thermoelectric properties in laterally structured thermoelectric materials, *AIP Conf. Proc.* **1449**, 389-392, (2012).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4731578>
- S. Eisermann, A. Kronenberger, A. Laufer, J. Bieber, G. Haas, S. Lautenschläger, G. Homm, P. J. Klar und B. K. Meyer, Copper oxide thin films by chemical vapor deposition: Synthesis, characterization and electrical properties, *Phys. Status Solidi A* **209**(3), 531-536, (2012).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201127493>
- B. Kramm, A. Laufer, D. Reppin, A. Kronenberger, P. Hering, A. Polity und B. K. Meyer, The band alignment of Cu₂O/ZnO and Cu₂O/GaN heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* **100**(9), 094102-094102, (2012).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3685719>
- A. Kronenberger, A. Polity, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, A. Schleife und F. Bechstedt, Structural, electrical, and optical properties of hydrogen-doped ZnO films, *Phys. Rev. B* **86**(11), 115334, (2012).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115334>
- G. Homm, F. Gather, A. Kronenberger, S. Petznick, T. Henning, M. Eickhoff, B. K. Meyer, C. Heiliger, P. J. Klar, Effects of interface geometry on the thermoelectric properties of laterally microstructured ZnO-based thin films, *Phys. Status Solidi A* **210**(1), 119-124, (2013).
<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201228463>
- F. Gather, A. Kronenberger, D. Hartung, M. Becker, A. Polity, P. J. Klar und B. K. Meyer, Possibility of enhancing the thermoelectric figure of merit of ZnO by sulfur incorporation. *Appl. Phys. Lett.* **103**(8), 082115-082115, (2013).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4819158>

Danksagung

Im Folgenden möchte ich all denjenigen danken, die in direkter oder indirekter Weise zur Erstellung dieser Arbeit beigetragen haben. Im einzelnen sind dies:

- *Prof. Dr. Bruno K. Meyer* für die Möglichkeit, diese Arbeit innerhalb seiner Arbeitsgruppe zu erstellen sowie für viele Ratschläge und Diskussionen zu verschiedensten Themen der Halbleiter- und Festkörperphysik. Ebenfalls dafür, dass er mir die Freiheit ließ eigenen Ideen nachzugehen und stets eine selbständige Arbeitsweise unterstützt und gefordert hat.
- *PD Dr. Angelika Polity* für die Betreuung während der gesamten Zeit, die ich am I. Physikalischen Institut verbracht habe, die nicht besser hätte sein können, sowie das Korrekturlesen etlicher meiner Schriften inklusive dieser Arbeit.
- *Prof. Dr. Detlev M. Hofmann*, der in vielen Gesprächen und Diskussionen sein Interesse an meinen Ergebnissen bekundet hat und dabei immer wieder entscheidende Beiträge zu deren Interpretation geliefert hat.
- *Dr. André Schleife* und *Prof. Dr. Friedhelm Bechstedt* für die Durchführungen der DFT-Rechnungen zur Beschreibung der Bandlückenenergie von Wasserstoff-dotiertem Zinkoxid in Abhängigkeit von der freien Ladungsträgerdichte sowie für die freundliche Zusammenarbeit bei der Erstellung der zugehörigen Publikation.
- *Dr. Jürgen Bläsing* aus Magdeburg für die Beantwortung meiner Fragen zu weiterführenden Effekte, die bei der Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten zu beachten sind.
- Der *EU* für die Förderung des FP7 Projekts *Orama*, innerhalb dessen meine Stelle zum Teil finanziert wurde, sowie *Osram Opto-Semiconductor* für die verwendeten Galliumnitrid-Template.
- *Steve Petznick* dafür, dass er im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit einige der ersten Wasserstoff-dotierten Zinkoxidschichten hergestellt und charakterisiert hat, die eine solide Grundlage für alle weiteren Experimente lieferten.
- *Julian Benz* und *Markus Schäfer* für die Durchführung der Lithographieschritte, die zur Herstellung der Heterostruktur-Dioden sowie zur Vorbereitung einiger Proben für HALL-Effekt-Messungen nötig waren. Außerdem für deren stetig anhaltende hilfsbereite und freundliche Art.
- *Martin Fischer* dafür, dass er im Rahmen seiner Master-Arbeit die Zerstäubungsraten der Ionenstrahlätzanlage für die wichtigsten Materialien bestimmt hat, die als Grundlage sämtlicher auf dieser Anlage durchgeführten Strukturierungsprozesse dienen.

Danksagung

- *Prof. Dr. Peter J. Klar, Dr. Torsten Henning, Florian Gather, Gert Homm und David Hartung* für die tolle Zusammenarbeit im Hinblick auf die Verwendung der $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Dünnschichten als thermoelektrische Materialien. Weiterhin den restlichen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Klar, die maßgeblich zum unvergleichlichen Arbeitsklima am I. Physikalischen Institut beigetragen haben. Darunter sind an dieser Stelle im Einzelnen noch *Thomas Sander, Dr. Limei Chen, Diana Leichner, Markus Piechotka, Florian Kuhl, Christian Reindl, Christian „MoD“ Will, Dr. Matthias „Max“ Elm, Sabrina Darmawi und Tobias Lind* zu nennen.
- *Prof. Dr. Jürgen Janek* dafür, dass ich die Rasterelektronenmikroskope seiner Arbeitsgruppe verwenden durfte sowie *Dr. Klaus Peppler* und *Rabea Dippel* für die freundliche Hilfestellung bei der Durchführung der Messungen.
- *Bianca Eifert* dafür, dass ich Ihren Mathematica-Code zur bildlichen Darstellung von Kristallstrukturen nutzen durfte, der im übrigen über eine sehr gelungene Eingabehilfe verfügt, und dafür, dass Sie sich die Zeit genommen hat, diesen auf meinem recht eigenwilligen Uni-Rechner zum Laufen zu bekommen.
- *Prof. Dr. Christian Heiliger* und den *Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe*, die mir auf meine Fragen zur theoretischen Festkörperphysik und zum Umgang mit *Mathematica* stets hilfreiche Antworten lieferten und die entscheidend zum freundlichen und angenehmen Arbeitsklima im 2. Stock des Instituts beitragen. Darunter sind an dieser Stelle im Einzelnen noch *Dr. Michael Czerner, Andreas Rühl, Marcel Giar, Michael Bachmann, Markus Heinemann, Christian Franz, Robert Henrich, Saeideh Edalati Boostan und Dr. Jia Zhang* zu nennen
- *Pascal Becker* und *Melanie Pinnisch* für die Hilfe beim Aufbau des Elektrolumineszenzmessplatzes und der Kalibrierung des Monochromators sowie für die Durchführung eines Teils der PL-Messungen.
- *Jens Wallys* für den steten Ansporn in der Endphase der Doktorarbeit und den Wettkampf um den früheren Abgabezeitpunkt.
- *Prof. Dr. Martin Eickhoff* dafür, dass ich für die Aufnahme von UI-Kennlinien die elektrischen Messgeräte seiner Arbeitsgruppe verwenden durfte sowie allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das freundschaftliche Arbeitsklima. Darunter sind an dieser Stelle im Einzelnen noch *Dr. Jörg Teubert, Dr. Jörg Schörmann, Max Kracht, Jan Müßener, Gesche Müntze und Pascal Hille* zu nennen.
- *Martin Becker* für die Erstellung der Oberflächenaufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop sowie für unzählige Gespräche und Diskussionen zu verschiedensten Themen der Festkörper- und Halbleiterphysik.
- *Florian Heck* für die Abscheidung von Zinkoxidschichten mittels CVD, die sich leider nicht in LED-Strukturen umsetzen ließen.
- *Marc Dietrich*, der im Zuge seiner Diplomarbeit die thermische Stabilität von Wasserstoff in Zinkoxid untersucht hat und mir darüber hinaus als Laborpartner stets mit einer helfenden Hand zur Seite stand.

- *Philipp Schurig*, der mich im Zuge seines Halbleiterpraktikums bei der Analyse der thermischen Stabilität von Zinksulfid unterstützt hat.
- *Christian Kandzia* dafür, dass er mich auf einen Fehler in meiner Diplomarbeit hingewiesen hat, den ich fast beim Erstellen dieser Arbeit wiederholt hätte.
- *Kerim Yilmaz* dafür, dass er im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit die ersten Untersuchungen an $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ mit dem 4-Kreis-Diffraktometer durchgeführt hat.
- *Dr. Swen Graubner* für die Herstellung des Aluminium-dotierten $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Targets.
- *Philipp Hering* dafür, dass er meine Arbeit zur Verbesserung des HALL-Effekt-Messaufbaus erfolgreich fortgeführt hat und für die Programmierung der Software zur Steuerung des 4-Kreis-Diffraktometers sowie für viele Diskussionen und Gespräche zu den elektrischen Eigenschaften von Halbleitern.
- *Benedikt Kramm* für die Durchführung von XPS- und SIMS-Messungen sowie den unermüdlichen Arbeitseinsatz bei dessen Auswertung und die große Geduld bei der Beantwortung meiner Fragen zu den beiden Messmethoden. Außerdem für die Bereitschaft mir kurzfristig bei der Überarbeitung des Literaturverzeichnisses behilflich zu sein sowie für die Freundschaft, die sich im Laufe unserer Zusammenarbeit entwickelt hat.
- *Dr. Andreas Laufer* für die Durchführungen von SIMS-Messungen sowie für eine lange und schöne gemeinsame Zeit im Büro und die daraus entstandene Freundschaft.
- *Gunther Haas* für viele Diskussionen und Gespräche zum 4-Kreis-Diffraktometer und dem Materialsystem Zinksulfid sowie für die schönen Erinnerungen an die gemeinsame Zeit im Institut und bei sportlichen Aktivitäten im Ag-Meyer-Fußball-Team und beim Gießener-Stadtlauf.
- *Dr. Yurong Su* für die schöne gemeinsame Zeit im Büro.
- *Philip Klement* dafür, dass er im Rahmen seiner Bachelorarbeit einen Teil der Heterostruktur-Dioden hergestellt und charakterisiert hat sowie für die schöne gemeinsame Zeit im Büro.
- *Hans Peter Jorde* für die Lösung der zum Teil absurden und nicht logisch nachvollziehbaren Probleme mit meinem Uni-Rechner sowie für das stets gefüllte *Haribo*-Glas und viele freundschaftliche Gespräche.
- *Helge Höchsmann, Anja Denhardt* und *Dr. Martin Güngerich* für die Bewältigung aller von meiner Seite anfallenden administrativen Anliegen.
- *Norbert Kuhrmann, Karl Lautenbach* und *Udo Bachmann* für die technische Betreuung der von mir verwendeten Sputteranlagen sowie in Zusammenarbeit mit den *Mitarbeitern der elektrischen und feinmechanischen Werkstätten* für die Hilfestellung bei allen sonstigen elektrischen und mechanischen Problemen, die im Laufe meiner Zeit am I. Physikalischen Institut anfielen.

Danksagung

- Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Meyer, die unzählige kleinere und größere Hilfestellungen in jeglicher Form geleistet und eine der angenehmsten Arbeitsatmosphären geschaffen haben, die man sich wünschen kann. Im Einzelnen seien an dieser Stelle noch *Dr. Jennifer Stiebich, Dr. Joachim Sann, Dr. Thomas Leichtweiss, Dr. Sebastian Eisermann, Dr. Stefan Lautenschläger, Dr. Christoph Knies, Dr. Jan Stehr, Hauke Metelmann, Eric Hofmann, Steffen Barczyk, Benjamin Lotz, Stephanie Bonnet, Waldemar Gärtner, Peter Köhler, Jan Philipps, Elisabeth Zolnowski, Johannes Bieber, Benjamin Pachner, Michel Hofmann, Udo Römer, Oliver Graw, Daniel Reppin, Sebastian Zöller, Yinmei Lu, Anna Zagan, André Portz, Dr. Jie Jiang* und *Alba Seibert* erwähnt.
- Den Mitgliedern der *IPI-Band: Lukas Nadjiri, Martin Busche, Carsten Mahr, Benedikt Kramm, Andreas Rühl, Sabrina Darmawi, Martin Busche* und *Simone Uhrig* für die gemeinsame musikalische Zeit, die hoffentlich noch über meine Arbeit am I. Physikalischen Institut hinweg anhält.
- *Meinen Eltern* und *Geschwistern* für die stetige Unterstützung in allen Bereichen meines Lebens.
- *Juliane*: Applaus, Applaus, für Deine Worte. Mein Herz geht auf, wenn Du lachst. Applaus, Applaus, für Deine Art mich zu begeistern. Hör niemals damit auf! Ich wünsch' mir so sehr, Du hörst niemals damit auf.¹

¹wörtliches Zitat: Sportfreunde Stiller, Lyrics: *Applaus, Applaus* 2013

Erklärung

Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen den 04.11.2013

Achim Kronenberger