

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften

am Fachbereich 07 - Fachrichtung Physik -
der Justus-Liebig-Universität Gießen

Sekundärionenmassenspektrometrie an Zinkoxid

Niklas Volbers
geb. in Marburg/Lahn

November 2007

1. Physikalisches Institut
Justus-Liebig-Universität Gießen

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Bernd Baumann

1. Gutachter: Prof. Dr. Bruno K. Meyer

2. Gutachter: Prof. Dr. Peter Klar

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Das Materialsystem Zinkoxid	3
2.1	Materialeigenschaften	3
2.2	Hydrothermales Wachstum	3
2.3	p-Dotierung	6
3	Experimentelle Grundlagen	9
3.1	Ionenimplantation	9
3.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	12
3.3	Rutherford-Rückstreuung (RBS)	13
3.4	Röntgendiffraktometrie (XRD)	14
3.5	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)	15
3.6	Profilometrie	15
4	Sekundärionenmassenspektrometrie als Analysemethode	17
4.1	Grundlagen der SIMS	17
4.1.1	Allgemeines Prinzip	17
4.1.2	Zerstäubungsprozess	20
4.1.3	Modelle der Sekundärionenbildung	21
4.2	Apparative Aspekte	24
4.2.1	Primärionenerzeugung	25
4.2.2	Sekundärionennachweis	25
4.2.3	Experimentelle Gegebenheiten	26
4.3	Quantifizierung	27
4.3.1	Tiefenskalierung	27
4.3.2	Konzentrationsbestimmung	28
4.3.3	Bestimmung von RSF	29
5	Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren für Zinkoxid	37
5.1	Primärstandards	37
5.1.1	Übersicht	37
5.1.2	Allgemeine Beobachtungen	37

Inhaltsverzeichnis

5.1.3	SIMS-Messungen	40
5.2	Sekundärstandards	50
5.2.1	Übersicht	50
5.2.2	SIMS-Messungen	50
5.3	Ergebnisse und Diskussion	51
5.3.1	Übersicht über alle bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren	51
5.3.2	Einordnung der Faktoren in eine Systematik	53
5.3.3	Inter- und Extrapolation weiterer RSF-Werte	55
6	Charakterisierung von undotiertem Zinkoxid	61
6.1	Zinkoxid-Einkristalle	61
6.1.1	Verunreinigungen	61
6.1.2	Substratverbesserung durch Temperung	64
6.1.3	Abtragraten	66
6.2	Homoepitaktisch gewachsenes Zinkoxid	68
6.2.1	Verunreinigungen	68
6.2.2	Einfluss der Substratpolarität	70
6.3	Ergebnisse und Diskussion	72
7	Dotierung von Zinkoxid mit Arsen	75
7.1	Implantation mit Arsen	75
7.1.1	Strahlenschäden	76
7.1.2	Tiefenverteilung des Arsens	80
7.1.3	Tiefenverteilung der Verunreinigungen	81
7.1.4	Bildung von Fremdphasen	82
7.1.5	Arseneinbau	82
7.2	Epitaktisch gewachsenes, Arsen-dotiertes Zinkoxid	86
7.2.1	Prozessparameter	86
7.2.2	Zusammensetzung	87
7.2.3	Arseneinbau	93
7.3	Ergebnisse und Diskussion	93
8	Zusammenfassung	97
	Literaturverzeichnis	99
	Publikationsliste	105

Abbildungsverzeichnis

2.1	Hexagonale Wurtzitstruktur von ZnO	4
2.2	Hydrothermales Wachstumsverfahren	5
2.3	Wachstumsrichtungen eines ZnO-Kristalls	5
3.1	Schema XPS	13
3.2	Schema RBS	14
4.1	Schema SIMS	18
4.2	Beispielspektren SIMS	19
4.3	Modelle der Sekundärionenbildung	21
4.4	Schema Bindungsbrechungs-Modell	22
4.5	Schema Elektronen-Tunnel-Modell	23
4.6	Beispiel Profilometriemessung	28
4.7	Beispiele für berechnete Implantationsprofile	30
4.8	RSF-System für positive Sekundärionen	33
4.9	RSF-System für negative Sekundärionen	34
5.1	Mögliche SIMS-Messprobleme an implantierten Kristallen	39
5.2	Wasserstoff-Signal nach messtechnischer Optimierung	42
5.3	Tiefenprofil Wasserstoff in ZnO	42
5.4	Mögliche Massen zum Stickstoff-Nachweis	44
5.5	Tiefenprofil Stickstoff in ZnO	45
5.6	Tiefenprofil Phosphor in ZnO	46
5.7	Tiefenprofil Eisen in ZnO	47
5.8	Tiefenprofil Nickel in ZnO	48
5.9	Tiefenprofil Sekundärstandard Cobalt	51
5.10	Übersicht der RSF-Faktoren für positive Sekundärionen	54
5.11	Übersicht der RSF-Faktoren für negative Sekundärionen	56
5.12	Übersicht über experimentell bestimmte und interpolierte RSF-Werte.	57
6.1	Verunreinigungskonzentrationen in hydrothermale ZnO	62
6.2	Einfluss einer Temperaturbehandlung auf Verunreinigungen in ZnO	65
6.3	Bestimmung der Abtrage aus gemessenen Kratertiefen	67

Abbildungsverzeichnis

6.4	Bestimmung des Schichtübergangs bei homoepitaktischem ZnO	69
6.5	Verunreinigungen von ZnO-Schichten auf Zn- und O-polarem ZnO	71
7.1	RBS/C-Spektren einiger As-implantierten ZnO Kristalle nach dem Ausheilen.	76
7.2	Veränderung des Amorphisationsgrads von As-implantiertem ZnO	77
7.3	Tiefenprofil eines noch nicht ausgeheilten, As-implantierten ZnO-Kristalls. .	78
7.4	Charakterisierung des Strahlenschadens mittels SIMS	79
7.5	Veränderung der As-Verteilung nach Temperaturbehandlungen	80
7.6	Verunreinigungen in einer As-implantierten, getemperten Probe	81
7.7	XRD und SIMS-Messung an As-implantiertem ZnO nach dem Ausheilen . .	83
7.8	XPS-Detailspektren der As_{3d} -Region für implantiertes ZnO	85
7.9	Ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit von der Reservoirtemperatur . . .	87
7.10	Tiefenprofil von ZnO:As mit Reservoirtemperatur 560°C	88
7.11	XRD-Spektren bei Variation der Reservoir-Temperatur	90
7.12	SIMS-Tiefenprofil der 3h lang gewachsenen Probe	91
7.13	Vorspannungsabhängige Tiefenprofile von As-dotiertem ZnO	92
7.14	XPS-Detailspektren der As_{3d} -Region der epitaktisch gewachsenen Proben . .	94

Tabellenverzeichnis

2.1	Materialgrößen von ZnO	4
2.2	Ionenradien möglicher Dotanden der Gruppe V	6
4.1	Überblick über die für diese Arbeit verwendeten SIMS-Anlagen	26
5.1	Parameter der durchgeführten Ionenimplantationen.	38
5.2	Empfindlichkeitsfaktoren aus Sekundärstandards	50
5.3	Übersicht über alle experimentell bestimmten RSF-Werte	52
5.4	Steigungen der primären log RSF vs. I Linien.	53
5.6	Übersicht über alle bestimmten RSF-Werte in ZnO	59
6.1	Vergleich der Verunreinigungskonzentrationen in hydrothermalen Kristallen.	63
6.2	Ionenradien möglicher Kationen beim hydrothermalen Wachstum	64
6.3	Veränderungen der Verunreinigungskonzentrationen durch Tempern	66
7.1	Zusammensetzung der epitaktisch gewachsenen Proben	88
7.2	Standard-Bildungsenthalpien für Verbindungen aus Zn, As und O	89

1 Einleitung

Seit einigen Jahren verzeichnet man in der wissenschaftlichen Fachwelt einen regelrechten Zinkoxid-Boom, was an der enormen Zahl von Veröffentlichungen deutlich wird: Allein seit Anfang 2005 wurden weltweit mehr als 1600 Artikel zu dem Thema publiziert.

Der Grund für dieses große Interesse liegt in den vielen möglichen Anwendungen, die das Material bietet: Zinkoxid (ZnO) ist mit einer Bandlücke von 3.37 eV im sichtbaren bis nahen UV-Spektralbereich transparent. Wegen der hohen Bindungsenergie des freien Exzitons von 60 meV wird es zudem als aussichtsreiches System für den Bau hocheffizienter LEDs und Laser im nahen UV-Bereich betrachtet. Zinkoxid ist sehr strahlungshart, wodurch es für Weltraumanwendungen interessant wird, und es ist nicht zuletzt ein möglicher Kandidat für spintronische Bauelemente.

Die aktuelle Forschung konzentriert sich darauf, das n-leitende Material bipolar zu dotieren. Erst mit der Verwirklichung dieses Ziels können p-n Übergänge realisiert werden, die die Grundlage für die Leucht- und Laserdiodentechnik bilden. Mittlerweile wurden als Ursachen für die schlechte p-Dotierbarkeit einige intrinsische Defekte und Verunreinigungen identifiziert, die als kompensierende Donatoren wirken. Daher ist es notwendig, dass die in Bauelementen verwendeten Schichten eine hohe kristalline Güte und eine niedrige Konzentration von Restverunreinigungen aufweisen. Auf Grund der Verfügbarkeit von ZnO-Substraten liegt es nahe, solche Schichten mittels Homoepitaxie herzustellen, denn dabei werden Defekte vermieden, die durch Gitterfehlpassungen und Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten hervorgerufen werden. Leider erschwert die schwankende Qualität der Substrate das reproduzierbare Wachstum von Schichten. Daher ist es wichtig, die richtigen Substrate auszuwählen bzw. die richtige Vorbehandlung zu finden. Neben der Kristallqualität und der Oberflächenbeschaffenheit spielt dabei auch die Konzentration residueller Verunreinigungen eine wesentliche Rolle.

Zur Analyse der Verunreinigungen kommen viele Methoden in Frage. Dabei ist die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) besonders interessant, da sie - im Gegensatz zu vielen anderen Messmethoden - die chemische Identität der Elemente direkt bestimmt, unabhängig von Faktoren wie Ionisationszustand oder den Bindungsverhältnissen. Zudem ist man in der Lage, schon sehr geringe Konzentrationen an Verunreinigungen zu detektieren, für einige Elemente bis in den ppm-Bereich. Da diese Informationen zudem tiefenabhängig messbar sind, eignet sich die SIMS auch zur Charakterisierung von Dünnschichtsystemen.

Zur Quantifizierung der SIMS-Daten können die sogenannten relativen Empfindlichkeitsfaktoren verwendet werden. Diese variieren allerdings leicht von Apparatur zu Apparatur

1 Einleitung

und müssen zudem für jede Matrix (Wirtskristall) neu bestimmt werden. Während für Silizium und für einige Verbindungshalbleiter wie GaAs, InP oder GaN bereits Tabellenwerke der benötigten Empfindlichkeiten existieren, sucht man solche Referenzen für ZnO bisher vergeblich.

Sind die Möglichkeiten zur Charakterisierung des Ausgangsmaterials gegeben, so kann im nächsten Schritt auch die Löcher-Dotierung von ZnO betrachtet werden. Während dabei z.B. die Gruppe-I-Elemente auf Grund ihrer Selbstkompensation problematisch sind, bieten sich Elemente der Gruppe V an, um möglicherweise Akzeptoren auszubilden. Die Mehrzahl der experimentellen Arbeiten befasst sich mit der Dotierung mit Stickstoff. Die ebenfalls aussichtsreiche Dotierung mit Arsen wurde hingegen seltener angegangen; zudem ist es derzeit umstritten, ob sich das Arsen auf Sauerstoffplatz einbaut oder ob andere, komplizierte Modelle zum Einbau notwendig sind.

Als Methode zur Dotierung bietet sich die Ionenimplantation an, da sie einen entscheidenden Vorteil bietet: Es können alle Elemente in alle Materialien implantiert werden, im Gegensatz zur Dotierung eines Festkörpers während des Wachstums, die oft durch die chemische Löslichkeit und die Schmelztemperatur beschränkt ist. Zudem ist die Ionenimplantation schnell und reproduzierbar. Ein nicht vernachlässigbarer Nachteil der Methode ist die Notwendigkeit eines anschließenden Ausheilens. Dabei kann stets eine Mobilisierung sowohl der implantierten Atome als auch der residuellen Verunreinigungsatome stattfinden. Daher ist es für die Deutung der Ergebnisse aus anderen Messmethoden unverzichtbar, die Verteilung des Dotanden und die der Strahlenschäden vorab zu bestimmen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Analyse von Verunreinigungen in Zinkoxid mittels SIMS sowie mit der Dotierung des Systems mit Arsen. Der Aufbau dieser Arbeit gliedert sich wie folgt:

Zunächst wird das Materialsystem Zinkoxid näher vorgestellt (Kapitel 2).

Anschließend werden die für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen experimentellen Techniken erläutert, wobei der Sekundärionenmassenspektrometrie ein eigenes Kapitel gewidmet ist (Kapitel 3 und 4).

Als Grundlage für die Quantifizierungen werden dann die SIMS-Empfindlichkeitsfaktoren experimentell und rechnerisch bestimmt (Kapitel 5).

Konkrete Anwendung finden diese Faktoren dann bei der Analyse von Verunreinigungen in ZnO-Substraten und Dünnschichten (Kapitel 6).

Schließlich wird die Möglichkeit der Arsen-Dotierung von Zinkoxid mit zwei verschiedenen Verfahren, der Ionenimplantation einerseits und dem epitaktischen Wachstum aus der Gasphase andererseits, untersucht (Kapitel 7).

Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst (Kapitel 8).

2 Das Materialsystem Zinkoxid

In diesem einführenden Kapitel wird der II-VI Verbindungshalbleiter Zinkoxid (ZnO) vorgestellt und die im Rahmen dieser Arbeit benötigten Eigenschaften, Materialkonstanten und Hintergründe erläutert. Dies umfasst die Kristallstruktur, die Herstellung mittels des hydrothermalen Wachstumsverfahrens und die Problematik der p-Dotierung.

2.1 Materialeigenschaften

Zinkoxid ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 3.37 eV bei Raumtemperatur.

Es kristallisiert unter normalen Bedingungen in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Weitere mögliche Kristallstrukturen des Zinkoxids sind die Zinkblende- und Kochsalz-Struktur, die aber nur auf kubischen Substraten bzw. unter hohem Druck hergestellt werden können.

In der Wurtzitstruktur ist die Einheitszelle, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, ein hexagonaler Zylinder. Die Gitterparameter sind die Höhe c und die Länge a . Die Wurtzitstruktur besitzt in Richtung der c -Achse die Stapelfolge ABAB. Jedes O-Atom ist von vier Zn-Atomen umgeben, die sich an den Kanten eines Tetraeders befinden. Der Kristall weist sp^3 -kovalenten Bindungscharakter auf. Wegen den unterschiedlichen Elektronegativitäten von Zink (1.6) und Sauerstoff (3.5) ist aber auch ein stark ionischer Anteil vorhanden; Sauerstoff und Zink liegen daher als O^{2-} Anionen und Zn^{2+} Kationen vor.

Die Kristallstruktur besitzt kein Inversionszentrum. Damit treten bezüglich der c -Achse zwei verschiedene Polaritäten auf, die im Allgemeinen als $+c$ (Zn-polar) und $-c$ (O-polar) bezeichnet werden.

Die für diese Arbeit wichtigen Eigenschaften und Parameter von Zinkoxid sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

2.2 Hydrothermales Wachstum

Für die Herstellung von Zinkoxid-Einkristallen werden im wesentlichen drei Methoden verwendet: Das Wachstum aus der Schmelze, der chemische Gasphasentransport [SG71] und das hydrothermale Wachstum [SYS⁺01, OOS⁺04, OON⁺04]. Wegen des hohen Dampfdrucks von ZnO ist das Wachstum aus der Schmelze nahezu unmöglich. Daher wird vor allem das hydrothermale Verfahren verwendet.

Der Aufbau beim hydrothermalen Wachstum ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt: Ein äußerer Stahlzylinder dient als Druckbehälter für eine versiegelte und mit Wasser gefüllte

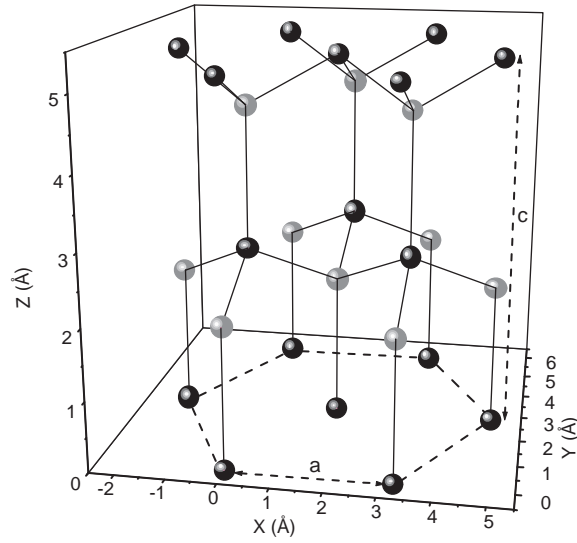


Abbildung 2.1: Darstellung der hexagonalen Wurtzitstruktur von ZnO. Die schwarzen Kugeln stellen die Zn-Atome, die weißen Kugeln die O-Atome dar (aus [Lei03]).

Eigenschaften von Zinkoxid (Festkörper)	
Bandlückenenergie bei Raumtemperatur	3.37 eV
Temperaturabhängigkeit der Bandlücke bis 300 K	$E_G(T) = E_G(T = 0) - \frac{5.05 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{900 - T}$
Gitterkonstanten	$a = 3.250 \text{ \AA}$ $c = 5.206 \text{ \AA}$
effektive Elektronenmasse	$m_e = 0.28 m_0$
effektive Löchermasse	$m_h = 0.59 m_0$
Natürliche Isotopenverteilung	^{64}Zn (64.921 amu, 48.63%) ^{66}Zn (65.926 amu, 27.90%) ^{67}Zn (66.927 amu, 4.10%) ^{68}Zn (67.925 amu, 18.75%) ^{70}Zn (69.925 amu, 0.62%)
Dichte bei Raumtemperatur	5.61 g/cm^{-3}

Tabelle 2.1: Materialgrößen von ZnO (nach [ÖAT⁺05]).

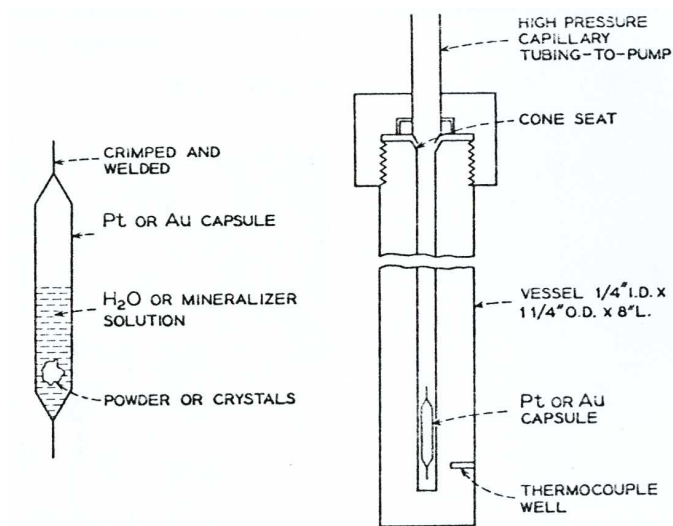


Abbildung 2.2: Hydrothermales Wachstumsverfahren (aus [Lau70, 281]).

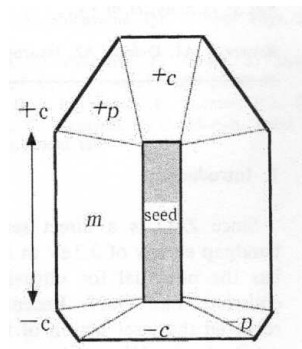


Abbildung 2.3: Wachstumsrichtungen eines ZnO-Kristalls (aus [SYS⁺01]).

Platinröhre, die eine ZnO-Quelle und den Impfkristall enthält. Zusätzlich werden Lithium und Kalium in Form von LiOH bzw. KOH zugegeben, um die Löslichkeit des Zinks in Wasser zu erhöhen. Der Druckbehälter wird auf einen Druck von 70 bis 100 MPa in einen Zwei-Zonen-Ofen mit einer Temperatur von 370-415°C gebracht, wobei zwischen dem kälteren Impfkristall und der wärmeren Lösung ein Temperaturunterschied von 10°C vorliegt. Die Wachstumsrate bei diesem Aufbau beträgt etwa 10 mm in 2 Wochen. [SYS⁺01]

In Abbildung 2.3 sind die verschiedenen Wachstumsrichtungen eines ZnO-Kristalls aufgezeigt. Am Kristallhabitus erkennt man, dass die +c Fläche beim hydrothermal gewachsenen ZnO kleiner ist als die der -c Fläche, d.h. die Wachstumsgeschwindigkeit in +c Richtung ist größer. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Wachstumskinetik auf den verschiedenen Wachstumsflächen unterschiedlich abläuft. Konsequenterweise unterscheiden sich die in unterschiedlichen Richtungen gewachsenen Bereiche stark in ihren optischen und elektronischen Eigenschaften: So beschreiben z.B. Ohshima et al., dass bei den von ihnen untersuchten Kristallen der Firma Tokyo Denpa die Zn-terminierte Seite (+c) farblos ist, während

Ion	O ²⁻	N ³⁻	P ³⁻	As ³⁻	Sb ³⁻
Ionenradius (Å)	1.32	1.71	2.12	2.22	2.45
Bindungslänge (Å)	1.93	1.88	2.18	2.23	-

Tabelle 2.2: Ionenradien möglicher Dotanden der Gruppe V und die berechneten Bindungslängen zum nächsten Nachbarn (nach [PSW02]).

die O-terminierte Seite (-c) fahlgrün ist. Als mögliche Ursache werden Aluminium- und Eisen-Verunreinigungen genannt [OON⁺04]. Dass dieser Einbau präferentiell auf der -c Seite geschieht, wird der polaren Natur des ZnO zugeschrieben. Sakagami et al. beobachten zudem, dass die -c Seite mehr Defekte aufweist [SYS⁺01].

2.3 p-Dotierung

Eine verlässliche und reproduzierbare p-Dotierung von ZnO ist bisher noch nicht gelungen, hauptsächlich weil die Mechanismen, die zur Ausbildung der stets vorhandenen, kompensierenden Donatoren führen, lange Zeit unverstanden waren. Mittlerweile hat man eine Vielzahl dieser unerwünschten Mechanismen identifiziert, wie z.B. interstitielles Zink, das als Donator einer p-Dotierung entgegenwirkt. Auch intrinsische Defekte können als kompensierende Zentren wirken, entweder isoliert oder als Komplexe mit den Dotanden. Daher ist ein hohes Maß an Defektfreiheit und eine möglichst hohe Reinheit notwendig, um Ausgangsmaterial herzustellen, das als Grundlage für eine p-Dotierung dienen kann.

Eine Möglichkeit Akzeptoren einzubringen ist die Dotierung mit Erdalkalimetallen, z.B. mit Lithium oder Natrium. Wegen deren hohen Mobilität kommt es allerdings zur Selbstkompensation, d.h. die Dotanden werden auch im Zwischengitter eingebaut, wo sie als flache Donatoren die Akzeptoren kompensieren. Zudem sind die experimentell beobachteten Bindungsenergien des Lithium- bzw. Natriumakzeptors mit 800 meV bzw. 600 meV sehr hoch.

Ein weiterer Weg zur p-Leitung ist die Dotierung mit Elementen der Gruppe V, also mit Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon. Diese würden, wenn sie sich auf Sauerstoffplatz einbauten, als Akzeptoren wirken. In Tabelle 2.2 sind die Ionenradien und berechneten Bindungslängen der Gruppe-V Elemente aufgeführt. Man erkennt, dass unter diesem Kriterium Stickstoff der am meisten Erfolg versprechende Dotand ist, weil seine Bindungslänge - im Gegensatz z.B. zum Arsen - am ehesten der Zink-Sauerstoff-Bindungslänge von 1.93 Å entspricht.

Entsprechend haben sich bereits sehr viele Gruppen an der Dotierung mit Stickstoff versucht, während es bisher nur wenige experimentelle Arbeiten zur Dotierung von ZnO mit Arsen gibt. Unter den verschiedenen Ansätzen zur Herstellung solcher Arsen-dotierten Schichten findet sich z.B. das Sputtern von ZnO auf GaAs mit anschließender thermischer Diffusion [WCY⁺06], die Herstellung polykristalliner Filme mittels physikalischer Laserdeposition (PLD) [RZL⁺00, RLW03, RLL⁺06, RLL07, VLK05], die Verdampfung einer Zinkarsenid-

Vorstufe mit anschließendem Sputtern auf dieser Schicht [LRBIS04] und schließlich auch die Ionenimplantation. Eine solche Implantation mit Arsen kann unter beliebig komplizierten Bedingungen durchgeführt werden, wie z.B. mittels der CIRA-Methode¹, bei der die Implantation bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff ausgeführt und die Probe im Anschluss in situ ausgeheilt wird. Durch dieses Vorgehen soll sich die Defektdichte verringern lassen [BMS05]. Aber auch der einfachere Ansatz, die Implantation bei Raumtemperatur mit anschließendem Ausheilen, wurde schon durchgeführt [JHYP04, JHK⁺05].

Bei allen im letzten Absatz aufgeführten Arbeiten veranschlagen die Autoren für sich, p-dotiertes ZnO hergestellt zu haben. Die Belege dafür umfassen zumeist Messungen der Ladungsträgerkonzentration, des Ladungsträgertyps und der Mobilität mittels Hall-Effekt. Dabei wird selten auf den möglichen Einfluss des Substrats eingegangen, welches mit einer typischen Dicke von 300 μm gegenüber einer 1 μm dünnen Schicht bei elektrischen Messungen möglicherweise ausschlaggebend ist. Zudem ist oft unklar, ob es sich tatsächlich um Zinkoxid handelt oder ob sich eventuell Fremdphasen gebildet haben, die als Ursache für die beobachteten Effekte gelten könnten.

Zum Einbau des Arsens gibt es derzeit zwei theoretische Vorhersagen. Die naheliegendere ist der Einbau des Arsens auf Sauerstoffplatz (As_O). Da es sich dabei um einen tiefen Akzeptor handeln würde, und sich unter Sauerstoff-reichen Bedingungen spontan das als Donator wirkende As_{Zn}^{3+} bilden kann, scheint die Realisierung von p-leitendem Zinkoxid nur erschwert möglich [PSW02]. Andere first-principle Berechnungen kommen zu dem Schluss, dass auch ein $As_{Zn} - 2V_{Zn}$ Komplex als Akzeptor dienen könnte und eine relativ niedrige Formationsenergie von 1.59 eV aufweist [LZWP04].

Welcher der Vorschläge die Realität am besten beschreibt ist derzeit umstritten. So wurde z.B. mittels Umwandlungselektronen-Emission von radioaktivem ^{73}As untersucht, an welche Gitterpositionen sich das Arsen einbaut. Dabei wurde beobachtet, dass das As vor allem den Zn-Platz besetzt [WRC⁺05]. Andererseits konnte mittels XANES² gezeigt werden, dass sich Arsen in PLD-gewachsenen, p-leitenden Schichten auf Sauerstoffplatz mit einer Wertigkeit von -3 einbaut.

¹CIRA, engl. *Cold Implantation Rapid Annealing*

²XANES, engl. *X-ray Absorption Near-Edge structure Spectroscopy*

3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel sollen zunächst die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Techniken und die verwendeten Apparaturen vorgestellt werden. Dies ist zum einen die Methode der Ionenimplantation, die sowohl bei der Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren in der SIMS eine wesentliche Rolle spielt, als auch bei der in Kapitel 7 beschriebenen Dotierung von Zinkoxid zum Einsatz kommt.

Als analytische Methoden werden die Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlung (XPS), die Rutherford-Rückstreuung (RBS), die Röntgenbeugung (XRD), die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und die Profilometrie kurz erläutert. Auf die SIMS wird in Kapitel 4 gesondert eingegangen, da sie den Schwerpunkt dieser Arbeit darstellt.

3.1 Ionenimplantation

Unter Ionenimplantation versteht man das Einbringen von Atomen in einen Festkörper durch Beschuss mit Ionen. Dazu werden zunächst die einzubringenden Atome in einer Ionenquelle ionisiert und extrahiert. Nach einer Massenseparation werden die Ionen auf Energien im Bereich von einigen keV bis zu einigen MeV beschleunigt und auf den Festkörper gelenkt. Die Eindringtiefe der Ionen wird bestimmt durch die Beschleunigungsenergie und die Dichte des Targets und kann einige Nanometer bis hin zu einigen Mikrometer betragen. Somit ist durch die Ionenimplantation ein gezieltes Einbringen von Atomen in den Festkörper möglich.

Die Ursprünge dieser Technik reichen bis 1957 zurück, als Shockley das erste Patent auf das Verfahren erhielt. In den 60er Jahren schufen Lindhard, Scharff und Schiott dann die theoretischen Grundlagen. Mittlerweile ist die Ionenimplantation ein Standardverfahren in der Halbleitertechnik, vor allem durch die vielen Vorteile, die sich ergeben:

1. Die Methode ist schnell und weist eine hohe Reproduzierbarkeit auf, da es nur wenige Prozessparameter gibt. Dies sind im wesentlichen die Energie, die die Tiefe bestimmt und die Dosis der Ionen, über die die Konzentration eingestellt wird.
2. Es können alle Elemente in alle Substrate implantiert werden.
3. Die Ionenimplantation ist unabhängig von der chemischen Löslichkeit. Somit können die bei anderen Methoden notwendigen hohen Prozesstemperaturen vermieden werden.
4. Die Anforderungen an die Reinheit der Ausgangsmaterialien sind gering, da nach erfolgter Ionisation eine Massenseparation erfolgt.

3 Experimentelle Grundlagen

5. Es lässt sich eine hohe laterale Homogenität erreichen. Durch Verwendung von Masken ist auch die kontrollierte, teilweise Implantation möglich.

Natürlich ergeben sich auch einige Nachteile. So ist die Methode zum Beispiel auf oberflächennahe Schichten geringer Dicke begrenzt. Der wesentliche Nachteil ist allerdings die Tatsache, dass es durch die Implantation stets zu einer Schädigung des Festkörpers kommt (Strahlenschäden). Dies geht einher mit einer Änderung der optischen und elektrischen Eigenschaften innerhalb des implantierten Bereichs. Da die Atome ungerichtet eingebracht werden, sind sie zudem elektrisch nicht aktiv. Daher ist stets eine anschließende Temperaturbehandlung notwendig, um den Kristall zu rekristallisieren und die implantierten Ionen zu aktivieren. Bei einer solchen Temperaturbehandlung kann es allerdings auch zu unerwünschten Diffusionsprozessen kommen.

Die für diese Arbeit durchgeführten Implantationen wurden an der Universität Erlangen und am Forschungszentrum Rossendorf bei Dresden durchgeführt.

Reichweite der Ionen

Werden geladene Teilchen auf einen Festkörper geschossen, so kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen, die zu einer Abnahme der Energie entlang der Wegstrecke führen. Man unterscheidet dabei zwischen elastischen und unelastischen Stößen der Ionen mit den Elektronen und Atomkernen des Targets. Die elastische Wechselwirkung mit den gebundenen Elektronen und die unelastischen Kernstöße spielen im verwendeten Energiebereich keine große Rolle [RR78]. Damit verbleiben zwei Arten der Wechselwirkung: Zum einen die *unelastische elektronische Wechselwirkung*, z.B. durch Anregung oder Ionisierung von Atomen oder Anregung von Plasmonen. Dabei sind eventuelle Winkelablenkungen vernachlässigbar. Zum anderen kommt es zur *elastischen Wechselwirkung* durch Kernstöße. Hierbei treten merkliche Winkelablenkungen auf.

Die Charakterisierung dieser Wechselwirkungen geschieht über den elektronischen bzw. nuklearen Bremsquerschnitt S_e bzw. S_n . Diese sind definiert als

$$S_{e,n} = -\frac{1}{n} \left(\frac{dE}{dx} \right),$$

wobei $-dE/dx$ dem Energieverlust je Wegstrecke und n der Atomzahldichte der Bremssubstanz entspricht. Unter der Annahme, dass die Wechselwirkungen voneinander unabhängig sind, ergibt sich der „totale Bremsquerschnitt“ aus der Summe der beiden Anteile:¹

$$S = S_e + S_n$$

¹Für Mehrkomponentensysteme (wie z.B. ZnO), nutzt man den Umstand aus, dass Bremsquerschnitte im allgemeinen additiv sind, d.h. $S_{A_y B_z} = yS_A + zS_B$. Prinzipiell sind insbesondere für kovalent gebundene Stoffe (Oxide, Karbide, amorphe KW-Schichten) Abweichungen von dieser als „Braggsche Regel“ bekannten Gleichung möglich. Es konnte aber gezeigt werden, dass für ein ZnO-Target diese Näherung sehr gut erfüllt ist. [Zie88, BVID80]

Die elektronischen und nuklearen Bremsquerschnitte können je nach Geschwindigkeitsbereich der Ionen abgeschätzt werden. Für hohe Energien dominiert die elektronische Wechselwirkung und erst bei sehr niedrigen Energien tritt die nukleare Wechselwirkung auf. Somit durchdringen die Ionen den Festkörper zunächst ohne merkliche Ablenkung und stoßen erst am Ende ihrer Bahn mit den ruhenden Atomkernen zusammen.

Ist der Bremsquerschnitt bekannt, so kann daraus die *Reichweite*, d.h. die Eindringtiefe eines Ions mit Einschussenergie E_0 , bestimmt werden:

$$R = \frac{1}{n} \int_0^{E_0} \frac{dE}{S(E)}$$

Jedes einzelne Ion kommt innerhalb einer diskusförmigen räumlichen Verteilung zur Ruhe, deren Schwerpunkt die *projizierte Reichweite* $R_P(E)$ definiert. Diese ist auf Grund von Ionenstreuung geringer als die totale Reichweite R . Entsprechend ergibt sich auch eine Standardabweichung ΔR_P von der projizierten mittleren Reichweite.

Die Reichweiteverteilung $N(x)$ der implantierten Ionen entspricht annähernd einer Gaußverteilung, d.h. unter Berücksichtigung der implantierten Dosis φ ergibt sich

$$N(x) = \frac{\varphi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_P} \exp\left(-\frac{(x - R_P)^2}{2\Delta R_P^2}\right)$$

Die konkrete Berechnung von Implantationsprofilen erfolgte mittels der Software *SRIM* (Stopping and Range of Ions in Matter) in der Version von 2003. [ZZB06]

Es bleibt anzumerken, dass alle Reichweitetheorien ein amorphes Target voraussetzen. Bei einkristallinen Materialien kann es zu Abweichungen vom theoretischen Profil kommen, da die Ionen entlang niedrig indizierter Richtungen und Ebenen tiefer in den Kristall eindringen können. Entlang solcher Kanäle gibt es quasi keine Kernstöße, sondern nur elektronische Abbremsung. Die Reichweite ist dann proportional zur Ionengeschwindigkeit. Die genaue Berechnung erfordert ein modifiziertes elektronisches Bremsvermögen, da dieses nur für amorphe Materialien gilt. Der kritische Winkel ist der Winkel, unter dem ein Ion in einen Kanal eintreten kann, ohne ihn zu verlassen. Dieser lässt sich berechnen; es genügt aber zu wissen, dass der Channeling-Effekt bei einer Neigung von 7° bis 10° minimal wird.

Verteilung von Strahlenschäden

Neben dem gezielten Einbringen der Ionen kommt es auch zu der Erzeugung von Defekten im Festkörper, denn die einfallenden Ionen übertragen bei elastischen Stößen eine Energie auf die ruhenden Atome. Zur Erzeugung eines Frenkelpaars, also einem stabilen Defekt aus einem Zwischengitteratom und einer Leerstelle, ist eine richtungsabhängige Schwellenenergie von etwa 10 bis 50 eV notwendig. Der Mittelwert dieser Energien ist die „effektive Verlagerungsenergie“ E_d .

Die Defektdichte kann je nach Energiebereich abgeschätzt werden. Bei einer relativ ge-

3 Experimentelle Grundlagen

ringen Energiedichte kann das Modell einer *linearen Stoßkaskade* angenommen werden: Die schnellen Atome stoßen nur mit den ruhenden, bereits angestoßene Atome finden keine Berücksichtigung. Die Gesamtzahl der Atome, die durch ein Teilchen versetzt werden, berechnet sich in dem Modell mit der „Kinchin-Pease-Formel“:[KP55]

$$N_d = \frac{E_n}{2E_d} \quad (3.1)$$

Dabei ist E_n die gesamte Energieabgabe eines Teilchens durch Kernstöße. Allerdings ist diese Gleichung nur bei niedrigen Energien gültig. Bei höheren Energien verursacht nur ein Teil der Kernstöße Versetzungen, zudem dominiert nun die elektronische Abbremsung. Auch für diesen Fall existieren Näherungslösungen, besser noch aber ist die Verwendung von Gleichung 3.1 mit berechneten Werten für E_n (vgl. dazu z.B. [RR78, S. 31]).

Die Verteilung des Schadens in der Tiefe sieht ähnlich aus wie die des implantierten Ions. Da zur Erzeugung der Strahlenschäden stets eine gewisse Energie notwendig ist, liegt das Maximum der Schadensverteilung näher an der Oberfläche als das Maximum der Ionenverteilung. Zur Simulation der Schadensverteilung in dieser Arbeit wurde ebenfalls die Software SRIM verwendet.

Die sich bildenden Frenkelpaare sind nur bei sehr geringen Temperaturen stabil. Schon bei Temperaturen von unter 100 K beginnen Zwischengitteratome zu wandern und an Leerstellen zu annihilieren oder ausgedehnte Versetzungsschleifen zu bilden. Hingegen werden Leerstellen erst bei einem Drittel der Schmelztemperatur beweglich und bilden dann ebenfalls ausgedehnte Defekte aus (Versetzungsschleifen, Hohlräume), die erst bei Temperaturen nahe der Schmelztemperatur vollständig ausheilen.

3.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) allgemein basiert auf dem photoelektrischen Effekt und dient der Untersuchung besetzter Elektronenzustände. Bei der Röntgen-PES, auch XPS genannt, wird als Anregungsquelle charakteristische Röntgenstrahlung verwendet. Wird diese elektromagnetische Strahlung von der Probe absorbiert, werden Photoelektronen aus den inneren Schalen der Atome des Festkörpers emittiert (vgl. Abbildung 3.1). Mit Hilfe eines Energieanalysators werden diese Elektronen detektiert und ihre kinetische Energie bestimmt.

Die Bindungsenergie und die kinetische Energie stehen in einem linearen Zusammenhang:

$$E_b = h\nu - (E_{kin} + W)$$

Dabei ist $h\nu$ die Anregungsenergie und W die Austrittsarbeit des Elektronen-Analysators. Da die Bindungsenergien charakteristisch für jedes Element sind, ist eine Identifizierung möglich. Zudem kann über eventuelle Verschiebungen der Bindungsenergien auf die Bindungsart im Festkörper geschlossen werden. Stärker gebundene Atome, z.B. über Sauerstoff-

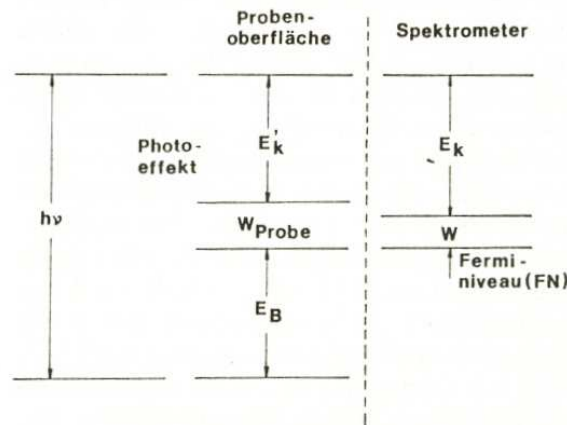


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Messprinzips der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (aus [GDE85]).

Bindungen, weisen dabei höhere Bindungsenergien auf.

Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ist für die Methode unerheblich, da die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen nur etwa 1 nm beträgt. Somit ist die XPS eine sehr oberflächenempfindliche Methode.

Die Messungen erfolgten an einer ESCA-Anlage der Firma VG Instruments. Deren Doppelanoden-Röntgenquelle liefert entweder Mg k_α -Strahlung (Primärenergie 1253.6 eV, Linienbreite 0.7 eV) oder Al k_α -Strahlung (Primärenergie 1486.6 eV, Linienbreite 0.85 eV). Zur Analyse der Elektronenenergien kam ein elektrostatischer, sphärischer Sektorfeldanalysator zum Einsatz. Eine genauere Beschreibung der Anlage findet sich in der Dissertation von Reinhard [Rei92].

3.3 Rutherford-Rückstreuung (RBS)

Die Rutherford-Rückstreuung (RBS²) dient der tiefenabhängigen Bestimmung der Komposition einer Probe. Das Messprinzip basiert auf der elastischen Streuung zwischen den Atomkernen der Primärionen (meistens H^+ oder He^+) mit den Kernen des Targets. Gemessen wird die Energieverteilung der von der implantierten Schicht zurückgestreuten Ionen unter einem festen Winkel. Die Energie der rückgestreuten Ionen ist abhängig von der Masse des Atomkerns, mit dem der Stoß erfolgt und von der Tiefe, in der er erfolgt.

Das Prinzip ist schematisch in Abbildung 3.2 skizziert: Treffen die Ionen mit einer Anfangsenergie E_0 auf eine Oberfläche, so verlieren sie einen Teil ihrer Energie. Dieser Energieverlust auf die Energie $K \cdot E_0$ wird durch den kinematischen Faktor K beschrieben, der elementspezifisch ist. Erreichen die Ionen schließlich das Ende der Dünnschicht, haben sie nur noch die Energie E_1 . Somit sieht die Energieverteilung einer freitragenden, einelementigen Dünnschicht wie folgt aus:

²RBS, engl. *Rutherford Backscattering*

3 Experimentelle Grundlagen

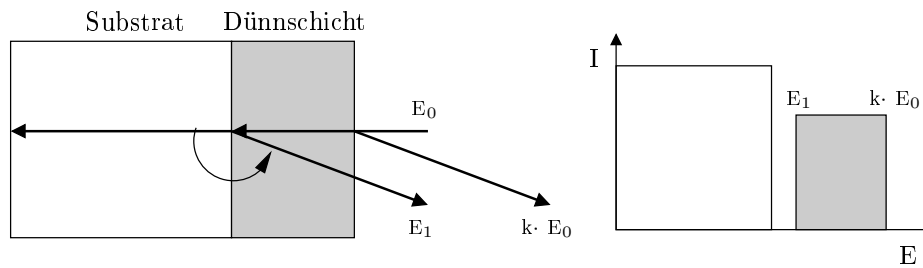


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Messprinzips der Rutherford-Rückstreuung.

schicht wie ein Rechteck aus (vgl. Abbildung 3.2). Aus dem energetischen Einsatzpunkt kann durch Berechnung des kinematischen Faktors das Element und über die Breite der Energieverteilung die Schichtdicke bestimmt werden. Je schwerer die Zielatome sind, desto mehr nähert sich der kinematische Faktor dem Wert 1 an. Daher verschiebt die Energieverteilung mit schweren Elementen zu höheren Energien. Tiefer liegende Schichten sind zu niedrigeren Energien verschoben, weil die Primärionen beim Auftreffen auf die Schicht nur noch den von der letzten Schicht verbleibenden Energiebetrag besitzen.

Ein weiterer Messmodus ergibt sich für Einkristalle, bei denen wie im Abschnitt 3.1 beschrieben, die Ionen entlang niedrig indizierter Richtungen und Ebenen tiefer in den Kristall eindringen. In der Praxis führt man diese als RBS/C (RBS im Channeling Modus) bezeichnete Messung aus, indem die auf einem Goniometer liegende Probe so gedreht wird, dass das RBS-Signal minimal wird. Je perfekter ein Einkristall ist, desto weniger Ionen werden rückgestreut. Damit kann aus einer RBS und einer RBS/C Messung wie folgt auf die Kristallinität der Probe geschlossen: Man definiert einen Amorphisationsgrad χ als Verhältnis des Rückstreusignals in Kanalrichtung (engl. *aligned*) zu dem in zufälliger Orientierung (engl. *random*). Eine amorphe Probe zeigt dann ein χ von 100%, während ein perfekter Einkristall einem χ von etwa 1-2% entspricht. Eine umfassendere Beschreibung der Methode in Hinblick auf die Verifikation von Ionenimplantationen findet sich in [RR78].

Die RBS/C Messungen wurden am Ionenbeschleuniger des Forschungszentrums Rossendorf bei Dresden unter Verwendung eines kollimierten 1.7 MeV He^+ -Strahls bei einem Rückstreuwinkel von 170° durchgeführt. Für die Channeling-Messungen wurde die Probe, die auf einem dreiachsigen Goniometer lag, so gedreht, dass der einfallende Ionenstrahl parallel zur (0001)-Achse des Zinkoxids stand.

3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (XRD³) ist eine Methode zur Bestimmung der Kristallstruktur. Treffen Röntgenstrahlen einer Wellenlänge λ auf einen Kristall, so beobachtet man Reflexe für Winkel Θ , die der Bragg-Bedingung genügen,

³XRD, engl. *X-Ray-Diffraction*

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda.$$

Dabei bezeichnet d_{hkl} den Abstand der Ebenen (hkl), 2Θ den Beugungswinkel und n ein ganzzahliges Vielfaches. Diese Streubedingung besagt, dass der Gangunterschied zwischen den an der Netzebenenschar reflektierten Wellen gerade eine Wellenlänge oder ein Vielfaches betragen muss, damit konstruktive Interferenz auftritt. Durch Vergleich der Lage der Beugungsreflexe können somit unbekannte Stoffe identifiziert werden. Für detailliertere Informationen zur Röntgenbeugung sei auf [Spi05] verwiesen.

Die XRD-Messungen wurden an einem Siemens D-500 Diffraktometer mit Cu k_α Strahlung ($\lambda = 0.15406$ nm) in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Die Röntgenröhre wurde typischerweise bei einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 5 bis 20 mA betrieben.

3.5 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Die Methode der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX⁴) dient ähnlich wie die XPS zur Identifikation und Quantifizierung der Bestandteile eines Festkörpers. Bei dem Beschuss mit Elektronen eines Rasterelektronenmikroskops werden die Elektronen der Probenatome aus den inneren Schalen herausgeschlagen. Die dabei entstehende Lücke wird durch ein Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt und die für das Element charakteristische Differenz der Bindungsenergien von äußerer und innerer Schale wird in Form eines Röntgenquants freigesetzt. Somit kann über die Energie der gemessenen Röntgenstrahlung auf das Element und über die Intensitäten aller gemessenen Elemente auf die Komposition geschlossen werden.

Die Eindringtiefe wird durch den Elektronenstrahl bestimmt und liegt im Bereich von einigen wenigen hundert Nanometern. Die laterale Auflösung wird dadurch beschränkt, dass der Elektronenstrahl beim Eindringen gestreut wird. Die emittierten Röntgenstrahlen entstehen innerhalb einer Fläche mit einem Durchmesser von etwa $2 \mu\text{m}$.

3.6 Profilometrie

Unter Profilometrie versteht man das mechanische Abtasten einer Probenoberfläche zur Erstellung eines Höhenprofils. Dazu wird eine Tastspitze zunächst auf die Oberfläche abgesenkt und dann lateral bei gleichbleibender Kontaktkraft über die Probe bewegt. Aus den vertikalen Änderungen der Spitze während eines solchen „Linescans“ wird dann das Höhenprofil bestimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Profilometrie zur Charakterisierung der während einer SIMS-Messung erzeugten Messkrater genutzt. Für die Messungen kam ein Alpha-Step IQ der Firma LOT-Oriel zum Einsatz.

⁴EDX, engl. *Energy Dispersive X-ray analysis*

4 Sekundärionenmassenspektrometrie als Analysemethode

Die Methode der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) dient zur chemischen Analyse von Festkörpern und wird vor allem im Zusammenhang mit der Detektion von Verunreinigungen sowie der Tiefenprofilanalyse verwendet.

In diesem Kapitel sollen zunächst einige für diese Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen der SIMS vorgestellt werden. Anschließend werden apparative Aspekte behandelt, insbesondere im Hinblick auf die verwendeten Analysegeräte. Im letzten Teil des Kapitels wird die Quantifizierung der Messdaten hinsichtlich der absoluten Konzentration sowie der Schichtdicke betrachtet.

4.1 Grundlagen der SIMS

4.1.1 Allgemeines Prinzip

Die SIMS basiert auf dem in Abb. 4.1 dargestellten Prinzip: In einer Primärionenquelle werden geladene Teilchen erzeugt, die zur Probenoberfläche hin beschleunigt werden und dort durch Stoßkaskaden Atome aus dem Festkörperverbund herausschlagen. Ein geringer Teil dieser Atome wird ionisiert und diese Sekundärionen können dann - durch eine Ionenoptik geleitet - in einem massenauflösenden Detektor analysiert werden.

Im einfachsten Fall erhält man ein *Massenspektrum*, das Auskunft über die in der Probe vorhandenen Elemente gibt. Ein typisches Massenspektrum zeigt Abbildung 4.1.1, in dem die Intensitäten gegen die Massen der Sekundärionen aufgetragen ist. Korrekterweise müsste die Beschriftung der Abszisse m/z lauten; da aber mehrfach geladene Sekundärionen äußerst selten vorkommen, wird stattdessen, wie in der Literatur üblich, nur die Masse m aufgetragen und auf doppelt geladene Ionen explizit hingewiesen.

Die Zuordnung der gemessenen Signale zu den Elementen ist nicht immer eindeutig, da es durch Bildung von Komplexionen gerade bei höheren Massen zu nicht auflösbaren Masseninterferenzen kommen kann. Bei Elementen mit einer natürlichen Isotopenverteilung spiegelt sich diese in den Massenspektren wieder und kann zur Klärung solcher Interferenzen beitragen.¹

¹So hat z.B. $(CaO)^+$ die Masse 56, genauso wie Fe^+ . Über das Nebenisotop von Eisen bei Masse 54, das zum Hauptisotop im Verhältnis 5.8 : 91.72 stehen muss, lässt sich diese Zweideutigkeit auflösen.

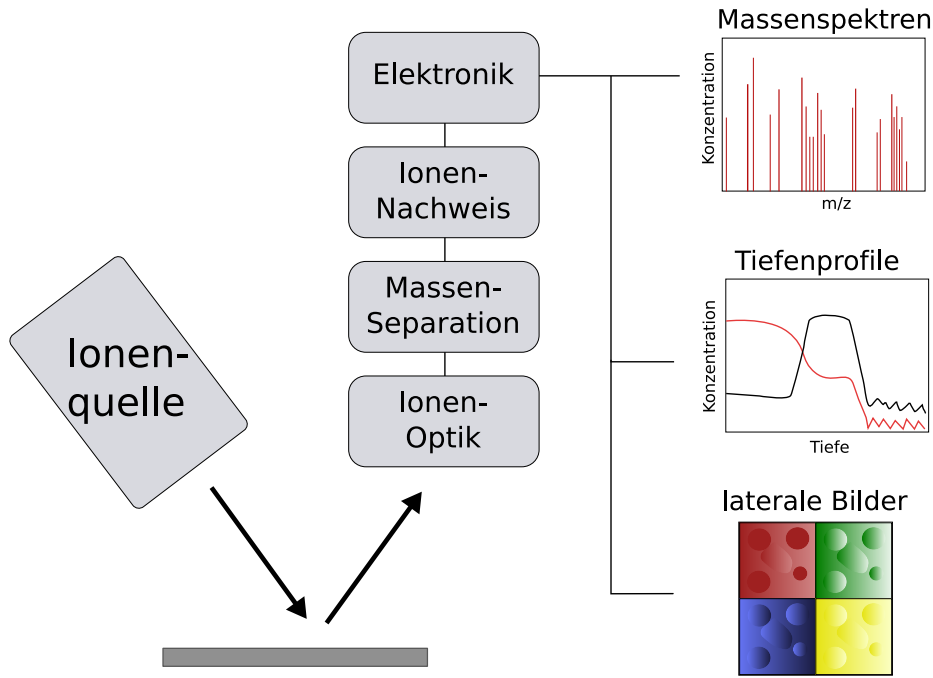


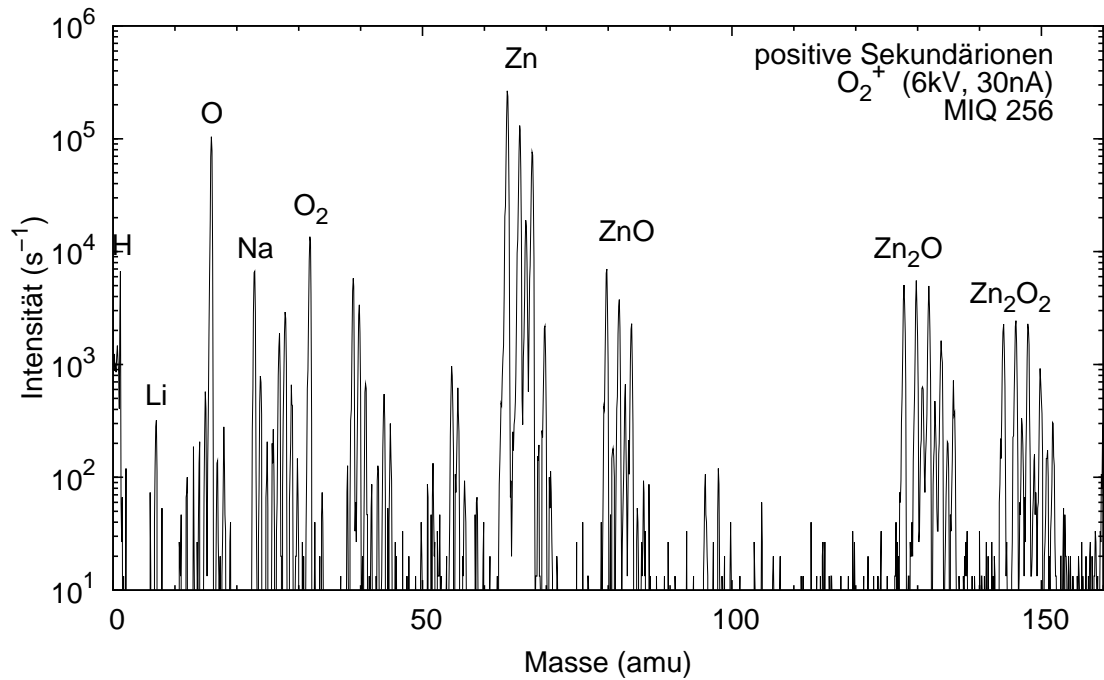
Abbildung 4.1: Schemazeichnung SIMS (nach [WSM89, I-8]).

Die in einem Massenspektrum auftauchenden Komplexionen repräsentieren nicht unbedingt die in der Probe vorherrschenden chemischen Bindungen, sondern die Ionen können sich auch erst während der Messung an der Oberfläche bilden.

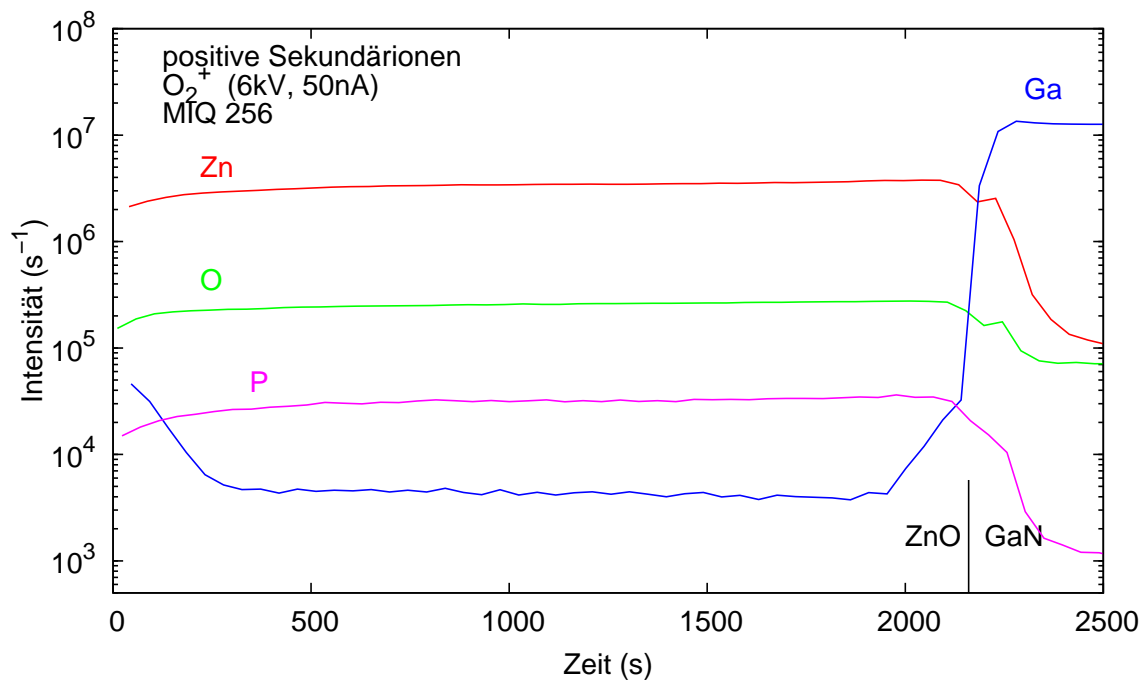
Die Intensitäten der Signale sind innerhalb einer Matrix proportional zur Konzentration des entsprechenden Elements; allerdings dürfen die Intensitäten verschiedener Elemente nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden, da die Ionisationswahrscheinlichkeiten von einer Vielzahl von Faktoren abhängen und die Nachweisempfindlichkeiten um bis zu fünf Größenordnungen variieren. Daher müssen für eine Quantifizierung der Konzentration zunächst die Signalintensitäten normiert werden.

Ein weiterer Messmodus ergibt sich aus der Tatsache, dass durch den kontinuierlichen Beschuss des Festkörpers mit Primärionen während der Messung Schicht für Schicht der Probe abgetragen wird. Somit lässt sich durch eine zeitabhängige Messung der Sekundärionen auf die Verteilung der Atome in der Tiefe schließen. Ein solches *Tiefenprofil* ist in Abbildung 4.1.1 für eine Phosphor-dotierte ZnO-Schicht auf Galliumnitrid (GaN) dargestellt. Man erkennt den Übergang von der Schicht ins Substrat anhand des Anstiegs des Ga-Signals. Durch eine anschließende Messung der Tiefe des Messkraters kann die Zeitskala in eine Tiefenskala umgerechnet werden.

Schließlich ist es noch möglich, mit dem Ionenstrahl eine Fläche abzurastern und an jedem Punkt dieses Rasters eine Analyse der Sekundärionen durchzuführen. Bei hinreichend niedrigem Primärionenstrom kann somit ein laterales Abbild (engl. *image*) der Elementverteilung auf einer Probe erzeugt werden.



(a) Massenspektrum



(b) Tiefenprofil

Abbildung 4.2: Beispiele eines SIMS Massenspektrums und eines Tiefenprofils. In den Graphen zusätzlich angegeben sind die verwendete Anlage (MIQ 256), Angaben zum Primärionenstrahl (Ionen, Energie in keV, Strom in nA) und die für die Messung detektierte Ladung (positive Sekundärionen).

4.1.2 Zerstäubungsprozess

Bei Beschuss einer Oberfläche durch Ionen kommt es zur nuklearen Wechselwirkung mit den Atomen des Festkörpers. Bei ausreichend hohem Energieübertrag kann ein Atom der Substanz innerhalb einer Stoßfolge die Oberfläche erreichen und dort die Oberflächenbindung überwinden. Man spricht dann von Zerstäubung (engl. *to sputter*).

Zerstäubungsausbeute und Abtragsrate

Bei den für die SIMS typischen Energien und Stromdichten lässt sich der Zerstäubungsprozess durch das Modell der linearen Kaskade modellieren: Schnelle Kaskadenatome stoßen dabei mit den als ruhend angenommenen Gitteratomen. Ein quantitatives Maß für die Zerstäubung eines Elements x ist die partielle Zerstäubungsausbeute Y_x , die über die Anzahl zerstäubter Atome N_s bezogen auf die Anzahl der einfallenden Primärionen N_p definiert ist:

$$Y_x = \frac{N_s}{N_p} \quad (4.1)$$

Für senkrechten Einfall lässt sich die Zerstäubungsausbeute gemäß der klassischen Transporttheorie nach Sigmund wie folgt berechnen: [DFMT95, 242]

$$Y(E_0) = \frac{4.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^2}{U_0} \zeta \left(\frac{m_2}{m_1} \right) S_n(E_0)$$

Dabei ist U_0 die Oberflächenbindungsenergie, ζ ein vom Verhältnis m_2/m_1 der Massen der Stoßpartner abhängiger Faktor, S_n der nukleare Bremsquerschnitt und E_0 die Energie der Primärionen. Die zerstäubten Atome stammen fast ausschließlich aus dem oberflächennahen Bereich. Bei schrägem Einfall erhöht sich die Zerstäubungsausbeute. Zusätzlich existiert noch eine schwache Abhängigkeit von der Kristallorientierung, dem kristallinen Zustand und der Proben temperatur [WSM89, 1.4-1].

In der Praxis ist die Abtragsrate Z von Interesse, die angibt, welche Dicke einer Schicht in einer gegebenen Zeit abgetragen wird (vgl. Abschnitt 4.3.1).

Auch die Umrechnung zwischen Abtragsrate und Zerstäubungsausbeute ist möglich. Bei einem gegebenen Primärionenstrom i_p von Ionen A_n^+ ($n = 2$ für O_2^+) ergibt sich die Anzahl N_p der Primärionen wie folgt: [VBR89, 117]

$$N_p = i_p \frac{n}{e} \frac{\text{Atome}}{s}$$

Aus der Definition (4.1) erhält man dann die Anzahl N_s der Sekundärteilchen:

$$N_s = Y_x \cdot i_p \cdot \frac{n}{e} \frac{\text{Atome}}{s}$$

Über die zeitliche Änderung des Kratervolumens, die sich bei einer atomaren Dichte ρ schreiben lässt als $dV/dt = N_s/\rho$, erhält man schließlich eine Beziehung zwischen Abtragsrate

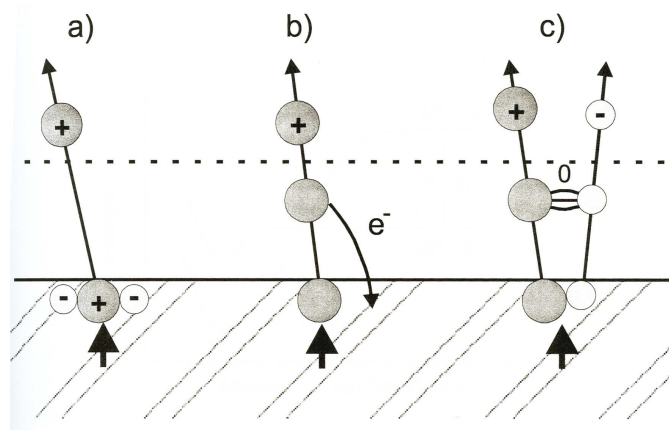


Abbildung 4.3: Modelle der Sekundärionenbildung: (a) Bindungsbrechungsmodell, (b) Elektronen-Tunnel-Modell, (c) Molekülionisierungsmodell (aus [Bur99]).

und Zerstäubungsausbeute:

$$Z = \frac{dV/dt}{A} = Y_x \frac{i_p n}{e \rho A} \frac{cm}{s} \quad (4.2)$$

Präferentielle Zerstäubung

Unter präferentieller Zerstäubung versteht man den ungleichmäßigen Abtrag der Atomsorten eines Mehrkomponentensystems, d.h. das Verhältnis der partiellen Zerstäubungsausbeuten Y_i ist verschieden vom Verhältnis der atomaren Oberflächenkonzentrationen c_i^O . Nach genügend langem Beschuss erhält man einen stationären Zustand; wegen der Massenerhaltung muss das Verhältnis der Zerstäubungsausbeuten dann dem Verhältnis der Volumenkonzentrationen c_i^V entsprechen. Bis zum Erreichen dieses Zustands können daher die in der SIMS gemessenen Intensitäten auf Grund präferentiellen Sputterns verfälscht sein.

4.1.3 Modelle der Sekundärionenbildung

Da in der Sekundärionenmassenspektrometrie nur geladene Teilchen detektiert werden, sind die möglichen Prozesse, die zur Ionisation führen können von Interesse. Im Folgenden werden daher die drei wichtigsten Modelle der Sekundärionenbildung vorgestellt, die schematisch in Abbildung 4.3 dargestellt sind.

Bindungsbrechungsmodell

Das Bindungsbrechungsmodell (engl. *bond-breaking model*) wurde vorgeschlagen, um die hohen Sekundärionenausbeuten beim Sputtern ionischer Festkörper zu erklären [Slo75]. Später wurde das Modell auch auf andere Verbindungen, wie z.B. auf Oxide, angewendet, da deren Bindungen teilweise ionischen Charakter besitzen.

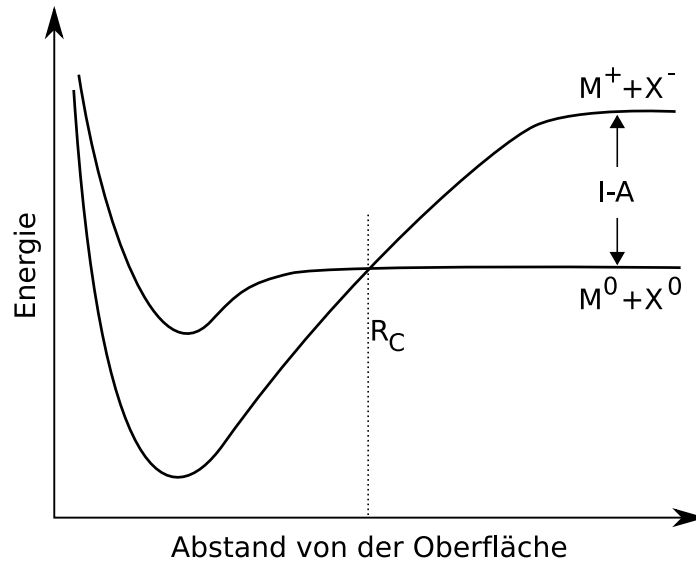


Abbildung 4.4: Schema, das den Energieverlauf im kovalenten Fall $M^0 + X^0$ und im ionischen Fall $M^+ + X^-$ aufzeigt. Im Abstand R_C kann ein Ladungsaustausch erfolgen (nach [Yu87]).

Grundlage des Modells ist die Annahme, dass beim Zerstäuben eines Teilchens dessen chemische Bindungen so aufgebrochen werden, dass der Ladungszustand erhalten bleibt. Dabei verbleibt im Festkörper zunächst eine entgegengesetzt geladene Leerstelle.

In Abbildung 4.4 sind die beiden möglichen Potenzialkurven für ein von der Oberfläche X zerstäubtes Atom M in Abhängigkeit vom Abstand R von der Oberfläche dargestellt. Für den kovalenten Fall (neutrales Atom M^0 , neutrale Leerstelle X^0) wird angenommen, dass das Potenzial bereits bei relativ geringem Abstand von der Oberfläche einen konstanten Wert annimmt. Bei der ionischen Bindung (M^+ , X^-) wird die Kurve durch ein Coulomb-Potenzial zwischen den beiden Bindungspartnern beschrieben. Am Kreuzungspunkt der Kurven R_C kann eine Neutralisation durch Ladungsaustausch stattfinden.

In Anlehnung an das von Landau-Zener aufgestellte Modell für den Ladungsaustausch bei atomaren Kollisionen ergibt sich die Ionisationswahrscheinlichkeit P^\pm für den Fall positiver bzw. negativer Sekundärionen wie folgt:[Yu87]

$$P^+ = \exp\left(-\frac{H_{12}^2}{v|a|}\right)_{R=R_C}$$

Dabei ist v die Geschwindigkeit des Teilchens und a der Unterschied der Steigungen der Potenzialkurven. Das Übergangsmatrixelement H_{12} ist eine Funktion der Energiedifferenz ($I - A$), wobei I das Ionisationspotenzial des zerstäubten Atoms und A die Elektronenaffinität der Leerstelle ist. Dies entspricht genau dem energetischen Abstand der beiden Kurven in hinreichend großem Abstand von der Oberfläche.

Das Bindungsbrechungsmodell kann eine Vielzahl von Effekten erklären, so z.B. die Ener-

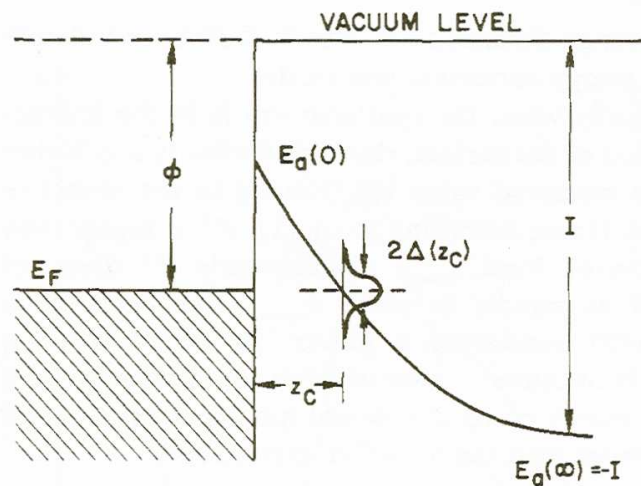


Abbildung 4.5: Schematisches Energiediagramm eines Atoms, das eine Metalloberfläche verlässt gemäß dem Elektronen-Tunnel-Modell (aus [YL86]).

gieabhängigkeit von P^\pm , den Isotopeneffekt und auch den für die SIMS sehr wichtigen Sauerstoffmatrix-Effekt. Unter letzterem versteht man die Beobachtung, dass die Sekundärionenausbeute bei Anwesenheit von Sauerstoff stark ansteigt. Da Sauerstoff eine hohe Elektronegativität aufweist, ist die Zahl polarer Bindungen stark erhöht, was in einer erhöhten Ionisationswahrscheinlichkeit resultiert.

Elektronen-Tunnel-Modell

Für die Beschreibung von Metallen ist das Bindungsbrechungsmodell ungeeignet, da es lokalisierte Bindungen und diskrete Energieniveaus voraussetzt. Angebracht ist die Beschreibung durch das Elektronen-Tunnel-Modell, welches auf der Annahme basiert, dass die zerstäubten Atome die Oberfläche aus quasi-freien Elektronen als neutrale Teilchen im Grundzustand verlassen.

Die Oberfläche wird charakterisiert als Elektronengas mit einem Fermi-Niveau E_F , welches die unbesetzten und besetzten Zustände im Metall voneinander trennt, und der Austrittsarbeit ϕ , die als Differenz zwischen Fermi-Niveau und Vakuum-Niveau definiert ist (vgl. Abbildung 4.5). Das zerstäubte Atom hat eine Energie E_a , die bei positiver Ionisation der Ionisierungsenergie und bei negativer Ionisation der Elektronenaffinität entspricht. Nahe an der Oberfläche folgt E_a dem Potential der Oberflächenbarriere; bei zunehmendem Abstand verschiebt sich E_a durch Bildladungen aus der Wechselwirkung mit dem Metall zu höheren bzw. niedrigeren Energien.

Die Ionisation findet durch einen resonanten Elektronentransfer zwischen Atom und Festkörper statt, d.h. Elektronen können zwischen atomaren Niveaus des zerstäubten Atoms und elektronischen Niveaus gleicher Energie im Metall tunneln. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Vorgang ist proportional zur Halbwertsbreite $\Delta(z)$ der atomaren Niveaus, die

sich als Folge des Unschärfepinzips aus der endlichen Lebensdauer der Elektronen in den atomaren Niveaus ergibt.

Nahe an der Probe ist die Wahrscheinlichkeit für Tunnelprozesse am größten, d.h. dass dort die Ionisation - aber auch die Reutralisation - sehr wahrscheinlich sind. Mit zunehmendem Abstand nimmt die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell ab, so dass Teilchen, die in größerem Abstand ionisiert werden, auch die Möglichkeit haben, ihre Ladung beizubehalten.

Unter Annahme einiger Vereinfachungen lassen sich die Ionisationswahrscheinlichkeiten berechnen:

$$P^+ \propto \exp\left(-\frac{I - \phi}{\varepsilon_0}\right) \quad P^- \propto \exp\left(-\frac{\phi - A}{\varepsilon_0}\right)$$

In diesem Modell lässt sich sehr leicht die experimentell beobachtete erhöhte Ionisationswahrscheinlichkeit für negative Sekundärionen bei Verwendung von Cäsium als Primärion über die damit verbundene Erniedrigung der Austrittsarbeit ϕ erklären.

Molekülionisierungsmodell

Das dritte Modell zur Bildung von Sekundärionen findet Anwendung bei Metalloxiden. Bei diesen beobachtet man, dass die Ausbeute positiver Metallionen mit einer Potenzfunktion von der Metallmasse abhängt [PWB77]. Gemäß dem Modell sind die gesputterten Moleküle zunächst neutral und bilden durch Dissoziation Sekundärionen [GP83]. Diese Annahme basiert auf den Berechnungen von Moyer, nach denen Ionen im Bereich einiger Ångström über der Festkörperoberfläche vollständig neutralisiert werden [MO82]. Somit können ausschließlich neutrale Teilchen diese Oberflächenzone verlassen. Wenn sie anschließend genügend latente Energie besitzen, können sie ionisiert werden.

Zur Berechnung der Ionisationswahrscheinlichkeiten in diesem Modell wird betrachtet, wieviel Energie auf ein abgesputtertes Metalloxid-Komplex übertragen werden muss, damit es dissoziieren kann. Die mathematische Behandlung liefert dann die experimentell beobachtete Masseabhängigkeit der Sekundärionenausbeuten. Auch der Sauerstoff-Matrixeffekt lässt sich in diesem Modell erklären, da u.a. über die Dissoziationsenergie auch die chemischen Eigenschaften der gesputterten Teilchen mit eingehen. [GP83]

4.2 Apparative Aspekte

Zur erfolgreichen Anwendung der SIMS muss eine Vielzahl an apparativen Parametern berücksichtigt werden. In den nächsten Abschnitten werden daher zuerst die verschiedenen Möglichkeiten der Primärionenerzeugung vorgestellt, dann der apparative Nachweis der Sekundärionen und schließlich die konkreten, für die Arbeit verwendeten Anlagen.

4.2.1 Primärionenerzeugung

Einer der wichtigsten Parameter ist die Wahl der Primärionenquelle. Die beiden am häufigsten verwendeten Primärionenarten sind Sauerstoff (O_2^+) und Cäsium (Cs^+).

Sauerstoff besitzt eine sehr hohe Elektronegativität und kommt daher vor allem bei der Detektion positiver Sekundärionen zum Einsatz. Der Sauerstoff wird dabei durch eine Gasentladung als O_2^+ ionisiert. Es lassen sich relativ hohe Primärströme bis zu 1mA einstellen, so dass diese Quelle auch zur Tiefenprofilanalyse dicker Schichten eingesetzt wird.

Cäsium ist das elektropositivste Element im Periodensystem. Somit eignet es sich hervorragend für den Nachweis negativer Sekundärionen. Die Cs^+ -Ionen werden durch Oberflächenionisierung erzeugt und als Ionenstrahl mit Primärströmen von bis zu 0.1 mA gebündelt.

Weitere in der SIMS verwendete Primärionen sind z.B. Argon (Ar^+) und Gallium (Ga^+) oder bei neueren Anlagen auch Clusterquellen, die z.B. mit Bismut betrieben werden.

4.2.2 Sekundärionennachweis

Der Nachweis der Sekundärionen kann, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, in die drei Bereiche Ionenoptik, Massenseparation und Ionennachweis eingeteilt werden.

Die Aufgabe der *Ionenoptik* ist es, die ionisierten Teilchen derart umzulenken, zu beschleunigen oder abzubremesen, dass sie mit einer definierten Richtung und Geschwindigkeit in das Massenspektrometer, z.B. einem Quadrupol, eintreten. Dies geschieht über elektrostatische Linsen, die im Gegensatz zu elektromagnetischen Linsen keine Abhängigkeit von der Masse der betroffenen Teilchen zeigen.

Um die Sammeleffizienz zu erhöhen wird zwischen Probe und Massenspektrometer über eine Vorspannung ein starkes elektrisches Feld (> 10 kV/cm) angelegt. Da Quadrupol-Instrumente allerdings langsame Ionen benötigen, können hier nur niedrige Spannungen bis etwa 100 V angelegt werden und die eintretenden Ionen müssen in der Ionenoptik nachträglich abgebremst werden. Durch Variation der Vorspannung lassen sich Sekundärionen gemäß ihrer Energie filtern. Eine mögliche Anwendung ist das Anlegen einer hohen Vorspannung, um Molekülionen auszufiltern. Da dann vor allem atomare Sekundärionen durchgelassen werden, werden auf diese Weise Masseninterferenzen vermieden. Wegen der niedrigen Transmission der vorhandenen Quadrupol-Massenspektrometer fand die Methode in dieser Arbeit allerdings keine Verwendung.

Zur Ausfilterung von ungeladenen Neutralteilchen, die in Quadrupol-Massenspektrometern mit linearer Geometrie einen unerwünschten Untergrund erzeugen, wird der Sekundärionenstrahl zusätzlich elektrostatisch umgelenkt.

Die Massenseparation erfolgt in einem Massenspektrometer, in dem die Sekundärionen gemäß ihrer spezifischen Ladung q/m getrennt werden. Die drei gebräuchlichen Typen in der SIMS sind das magnetischen Sektorfeld, der Quadrupol und das Flugzeitmassenspektro-

4 Sekundärionenmassenspektrometrie als Analysemethode

<i>Anlage</i>	<i>MIQ56a</i>	<i>MIQ256</i>
Primärionenquellen	Duoplasmatron (DIG1) Gallium-Quelle (FEI)	Duoplasmatron (DIG1) Cäsium-Quelle (IONEX)
Massenanalysator	Quadrupol Massenfilter SQ 156L Massenauflösung $m/\Delta m=2m$	
Elektronenkanone	CER 406 H	
Probenhalter	2 Proben manuelle Positionierung	4 Teller mit je bis zu 8 Proben motorgesteuerte Positionierung
Besonderheiten		Umlenk-Magnet
Messmodi	Massenspektren (0..300 amu) Tiefenprofile (bis zu 16 Massen) Polarisationsmessungen (Sekundärionenenergieverteilung) Images (laterale chemische Abbilder)	

Tabelle 4.1: Überblick über die für diese Arbeit verwendeten SIMS-Anlagen.

meter (TOF-SIMS²). In dieser Arbeit wurden ausschließlich Quadrupole verwendet, deren Funktionsprinzip z.B. in [Bur99] geschildert ist.

Der *Ionennachweis* der nach Masse separierten Ionen erfolgt üblicherweise über Elektronenvervielfacher.

4.2.3 Experimentelle Gegebenheiten

Am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität stehen zwei SIMS-Anlagen (MIQ-56a und MIQ256) der Firma Cameca/Riber zur Verfügung. Sie sind weitestgehend baugleich und besitzen als Primärionenquelle beide ein Duoplasmatron, das wahlweise mit Sauerstoff oder mit Argon betrieben werden kann; dabei hat die MIQ256 den Vorteil, dass der Strahlengang über einen Umlenkmagneten geführt wird und damit der Neutralstrahl³ eliminiert wird.

Weitere Primärionenquellen sind eine Flüssigmetall-Gallium-Quelle (MIQ56a), sowie eine Cäsium-Quelle (MIQ256). Die Analyse des Sekundärionenstrahls erfolgt jeweils mit einem Quadrupol-Massenfilter. Zur Vermeidung von Aufladungen bei Isolatoren steht eine Elektronenkanone zur Verfügung.

Die beiden Anlagen unterscheiden sich in den baugleichen Komponenten geringfügig durch die unterschiedliche Justierung. So stimmen sowohl die Einstellung der Ionenoptik als auch die Einstellung des Quadrupols nicht ganz überein, was sich in leicht variierenden Intensitäten und Empfindlichkeiten bemerkbar macht. Daher werden die Graphen entsprechend mit MIQ56a bzw. MIQ256 gekennzeichnet.

Als Primärionenenergien wurden für diese Arbeit stets 6 keV für die Sauerstoff- und 11 keV für die Cäsium-Ionen verwendet. Die Primärionenströme betragen je nach Anwendung 5 bis

²TOF, engl. *Time-Of-Flight*

³Unter Neutralstrahl versteht man die neutralen Teilchen sowie die Restverunreinigungen aus dem Gas.

400 nA und sind auf allen abgebildeten Graphen angegeben.

Der Probentransfer erfolgt über eine Transferkammer, so dass im Rezipienten schon nach etwa einer Stunde der Arbeitsdruck von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar und nach etwa einem Tag der Enddruck von 10^{-11} mbar erreicht wird.

4.3 Quantifizierung

In diesem Abschnitt soll aufgezeigt werden, wie SIMS Daten quantifiziert werden können. Zunächst wird die Kalibrierung der Tiefenskala bei Profilmessungen vorgestellt. Anschließend wird die Konzentrationsbestimmung durch die Methode der relativen Empfindlichkeitsfaktoren erläutert, einschließlich der Bestimmung dieser Faktoren und der Herstellung der dafür benötigten Implantationsstandards.

4.3.1 Tiefenskalierung

In Tiefenprofilen ist zunächst die gemessene Intensität gegen die Zeit aufgetragen. Zur Umrechnung der Zeit in eine Tiefe benötigt man die in Abschnitt 4.1.2 bereits erwähnte Abtragsrate Z , die typischerweise in Einheiten von nm/s angegeben wird. Sie ist eine Funktion der Zerstäubungsausbeute Y , des Primärionenstroms i_p sowie der gerasterten Fläche A . Ist sie für ein Material bekannt, so kann sie zur Tiefenskalierung bei anderen Flächen und Strömen verwendet werden:

$$d(t) = Z \frac{i_p}{A} \quad [d] = \frac{nm}{s}$$

Diese Umrechnung zwischen Messzeit und Tiefe hat allerdings nur unter zwei Voraussetzungen ihre Gültigkeit:

1. Der Primärstrom muss über die ganze Messdauer konstant bleiben. Da eine Strommessung während der Messung nicht möglich ist, wird gewöhnlich der vor der Messung eingestellte Primärstrom direkt im Anschluss an ein Tiefenprofil nachgeprüft. Die dabei auftretenden Abweichungen dürfen nicht größer als 5% sein.
2. Die Matrix darf sich während der Messung nicht ändern, denn die Zerstäubungsausbeute Y ist im Wesentlichen abhängig von der zerstäubten Matrix. Bei Mehrschichtsystemen müssen daher für die verschiedenen Tiefenbereiche unterschiedliche Werte für Y verwendet werden.

Zur experimentellen Bestimmung der Abtragsrate muss bei bekanntem Primärionenstrom und bekannter Messzeit und Fläche die Schichtdicke bekannt sein, z.B. durch eine zweite Vergleichsmethode. Die auch in dieser Arbeit verwendete Standardmethode dafür ist die Profilometrie. Abbildung 4.6 zeigt das Höhenprofil eines typischen SIMS-Messkraters, aus dem nicht nur auf die Kratertiefe, sondern auch auf die Homogenität des Abtrags geschlossen werden kann.

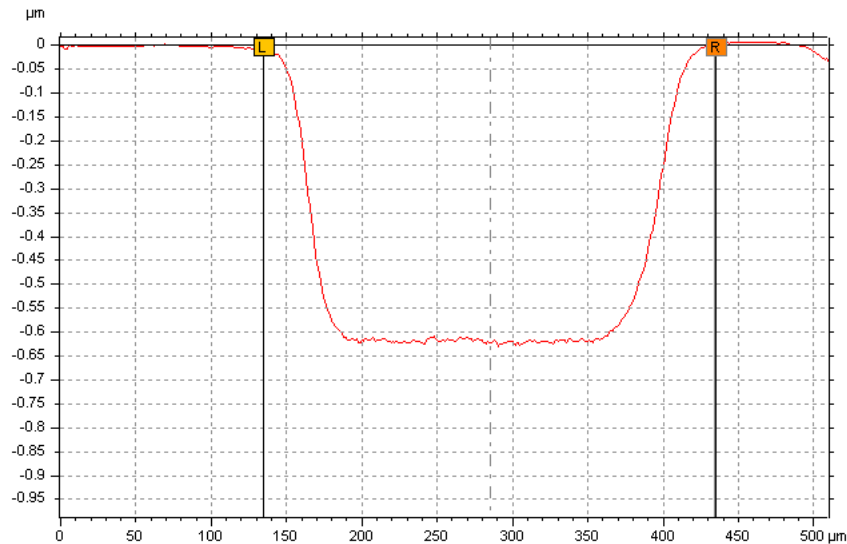


Abbildung 4.6: Beispiel eines mittels Profilometrie vermessenen SIMS-Kraters.

Weitere im Einzelfall angewandte Methoden sind die Bruchkantenmessung mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) und die Schichtdickenbestimmung mittels Röntgenreflektometrie (XRR).

4.3.2 Konzentrationsbestimmung

Die Intensitäten der in SIMS-Massenspektren auftretenden Signale hängen von einer Vielzahl von Faktoren ab. Für einatomige Sekundärionen berechnet sich die gemessene Intensität I^\pm eines Signals, das von einem Element M herrührt, in einem gegebenen Ladungszustand wie folgt:

$$I^\pm(M) = i_p \rho_M S_M P_M^\pm T \quad (4.3)$$

Dabei bezeichnet i_p die Primärstromdichte, ρ_M die gesuchte Konzentration des Elements, S_M dessen Sputterrate, P_M^\pm die Ionisationswahrscheinlichkeit für das Element in der gegebenen Matrix und T den Transmissionsgrad des Systems. Somit müssten zur Anwendung dieser Gleichung neben der Transmission des Geräts auch die Faktoren S_M und P_M^\pm für jedes Element bekannt sein. Dieses Vorgehen ist nicht üblich; stattdessen wird zur Konzentrationsbestimmung aus den gemessenen Signalintensitäten ein einzelner Umrechnungsfaktor verwendet, der als RSF⁴ bezeichnet wird.

Ist der für die Kombination aus Matrix und Verunreinigung M spezifische RSF bekannt, so lässt sich aus dem Verhältnis der Signalintensitäten I wie folgt auf die absolute atomare Dichte ρ_M der Verunreinigung schließen:

⁴RSF, engl. *Relative Sensitivity Factor*

$$\rho_M = \frac{I(M)}{I(Matrix)} RSF_{M;Matrix} \quad [\rho_M] = cm^{-3} \quad (4.4)$$

Umgekehrt ist es daher auch möglich, bei bekannter Konzentration auf den RSF zu schließen:

$$RSF_{M;Matrix} = \frac{I(Matrix)}{I(M)} \rho_M \quad [RSF] = cm^{-3}$$

Im Falle des Matricelements selbst erhält man gemäß dieser Definition dessen atomare Dichte.

In der Literatur ist es üblich, diese RSF-Werte auf die Gesamtheit aller natürlich auftretenden Isotope der Verunreinigung bzw. Matrix zu beziehen. In der Praxis wird man aber stets nur das Signal $I(M_i)$ eines einzelnen Isotops M_i der Verunreinigung und das Signal $I(Matrix_j)$ eines einzelnen Isotops $Matrix_j$ der Matrix verwenden, z.B. bei der Detektion von Lithium in Zinkoxid die Signale $I(7Li)$ und $I(63Zn)$. Daher muss man zur Verwendung der RSF die gemessenen Intensitäten zunächst mit Hilfe der relativen Isotopenhäufigkeiten A wie folgt normieren:

$$I(M) = \frac{I(M_i)}{A(M_i)}, \quad I(Matrix) = \frac{I(Matrix_j)}{A(Matrix_j)} \quad (4.5)$$

Da die relativen Anteile $A(M_i)$ bzw. $A(Matrix_j)$ der Isotope an allen Isotopen des jeweiligen Elements kleiner oder gleich 1 sind, ist die so normierte Intensität stets größer oder zumindestens gleich der gemessenen.

4.3.3 Bestimmung von RSF

Prinzipiell können die Empfindlichkeitsfaktoren für ein Element auf drei unterschiedliche Arten bestimmt werden:

1. Verwendung eines Primärstandards, d.h. durch Messung einer Probe mit bekannter Konzentration des gewünschten Elements.
2. Verwendung eines Sekundärstandards, d.h. durch Vergleich der eigenen Messung mit den Ergebnissen einer anderen Methode bzw. einer bereits kalibrierten Anlage.
3. Berechnung der RSF, ausgehend vom Ionisierungspotenzial und den Elektronenaffinitäten.

Da in dieser Arbeit alle Methoden zum Einsatz kommen, werden diese in den folgenden Abschnitten kurz vorgestellt.

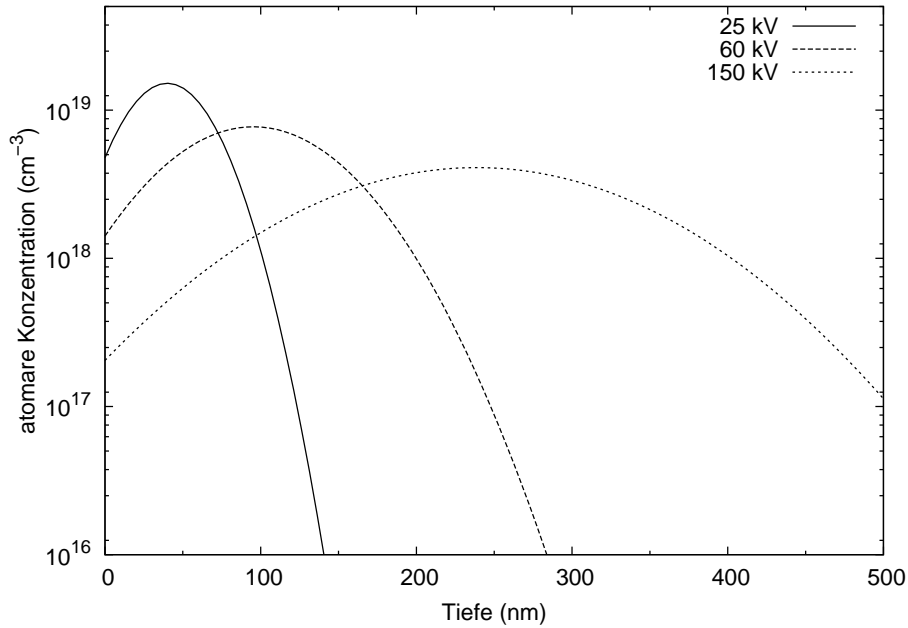


Abbildung 4.7: Theoretisch berechnete Implantationsprofile für die Implantation von ^{14}N in ZnO bei gleicher Fluenz (10^{14} cm^{-3}), aber unterschiedlichen Energien (25, 60 und 150 keV).

Verwendung eines Primärstandards

Durch Ionenimplantation kann in einen Festkörper eine genau definierte Anzahl von Atomen eingebracht werden. Prinzipiell können alle Atome in für die SIMS hinreichend hohen Konzentrationen (10^{16} bis 10^{19} cm^{-3}) eingebracht werden. Somit stellt dies eine geeignete Methode zur Herstellung von Primärstandards dar. In Abbildung 4.7 sind die theoretisch berechneten Tiefenverteilungen von Stickstoff bei der Implantation in einen ZnO -Kristall für drei unterschiedliche Energien dargestellt. Man erkennt den für Implantationen typischen Verlauf, der in erster Näherung einer gaußförmigen Verteilung entspricht⁵. Die Eindringtiefe steigt mit zunehmender Energie, ebenso die Halbwertsbreite der Kurven.

Für eine schnelle Abschätzung des RSF genügt es, das Maximum des gemessenen Profils zu bestimmen und mit dem theoretischen Konzentrationsmaximum zu vergleichen. Dieses Maximum entspricht dem Erwartungswert der Gaußverteilung und berechnet sich bei bekannter Implantationsdosis ϕ und einer projizierten Reichweite R_P wie folgt:

$$\rho_{max} = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_P} \quad [\rho] = \text{cm}^{-3}$$

Ein Nachteil dieser Methode ist die Ungewissheit, ob das Implantationsprofil auch tatsächlich dem theoretisch Berechneten entspricht, insbesondere da die meisten Implantationsstandards nach der Implantation zunächst durch eine Temperaturbehandlung ausgeheilt werden

⁵Der gaußförmige Verlauf entspricht in der logarithmischen Darstellung einer Parabel.

müssen. Daher sollte der RSF zusätzlich aus der implantierten Gesamtdosis ϕ berechnet werden. Dies geschieht über die Beziehung

$$RSF_{M;Matrix} = \frac{\phi}{d} \frac{\int I(Matrix)}{\int I(M) - \int I(U)} \quad (4.6)$$

Dabei bezeichnet d die Tiefe des gemessenen Kraters und das Verhältnis ϕ/d entsprechend die gemittelte implantierte atomare Konzentration innerhalb der Messtiefe. Im Zähler steht die integrierte Zählrate des Matrixelements, im Nenner die Gesamtintensität des implantierten Elements, abzüglich dessen Untergrundintensität im nicht-implantierten Kristall. Die Hauptfehlerquelle bei dieser Methode ist die Tiefenbestimmung, die entweder über bekannte Abtragraten oder über eine Profilometrie-Messung erfolgt.

Da jeweils nur ein einzelnes Isotop implantiert wird, muss bei der Berechnung des RSF die Intensität der implantierteren Spezies nicht korrigiert werden. Hingegen muss bei der Verwendung einzelner Matrixsignale, z.B. ^{64}Zn oder $(^{64}\text{Zn}^{16}\text{O})$, die entsprechende Signalintensität gemäß Gleichung 4.5 korrigiert werden.

Herstellung von Implantationsstandards

Bei der Herstellung von Implantationsstandards für die SIMS müssen die Implantationsparameter möglichst geschickt gewählt werden.

Die *Wahl des Substrats* folgt zum einen dem wissenschaftlichem Kriterium, dass das zu implantierende Element nur in möglichst geringen Konzentrationen enthalten sein soll. Zum anderen spielt auch die Verfügbarkeit und der Preis eine wichtige Rolle.

Eine einzelne Implantation erzeugt ein annähernd *gaußförmiges Implantationsprofil*; durch Überlagerung mehrerer Implantationen können auch angenäherte Rechteckprofile erzeugt werden. Für die Verwendung als Referenzstandard ist eine einzelne Implantation ausreichend.

Die *Fluenz* der implantierten Ionen bestimmt die Konzentration des zu implantierenden Elements. Diese sollte hoch genug sein, dass das gemessene Signal um mindestens eine Größenordnung, besser noch zwei, über dem Untergrundsignal im Substrat liegt. Andererseits darf die Konzentration aber nicht so hoch sein, dass man in den Sättigungsbereich des Detektors gelangt. Da die Proportionalität des SIMS-Signals zur Konzentration des gemessenen Signals matrixabhängig ist, sollte die Konzentration der Verunreinigung auch wesentlich unter einem Prozent liegen, um eine gleichbleibende Matrix zu gewährleisten. Typische Fluenzen liegen im Bereich 10^{13} - 10^{16} cm^{-2} .

Die *Ionenenergie* wirkt sich direkt auf die Implantationstiefe aus und sollte so gewählt sein, dass diese jenseits des oberflächennahen Bereichs liegt, in dem sich das Sputtergleichgewicht noch nicht eingestellt hat und sollte andererseits nicht zu tief liegen, um die Messzeit in einem vertretbaren Rahmen zu halten. Der übliche Energiebereich variiert zwischen 10 keV für Wasserstoff und über 1 MeV für sehr schwere Elemente.

Generell werden *Energie und Fluenz* möglichst niedrig gewählt, um Implantationsschäden

zu minimieren.

Die Probe muss gegenüber der Kristallachse eine *Verkipfung* aufweisen, denn ansonsten kann es bei Einkristallen zu Channeling-Effekten kommen (vgl. Abschnitt 3.1). Typischerweise werden daher die Proben zur Vermeidung dieses Effekts um einen Winkel von 7° verkippt.

Schließlich ist auch die *Temperatur* hinsichtlich der Entstehung von Strahlenschäden sowie der bei der Implantation auftretenden Diffusion von Bedeutung. Im Allgemeinen wurde für diese Arbeit bei Raumtemperatur implantiert.

Verwendung eines Sekundärstandards

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von Empfindlichkeitsfaktoren ist der Vergleich der gemessenen Intensitäten mit einer Messung an der gleichen Probe an einer anderen, kalibrierten SIMS-Anlage oder durch den Vergleich mit den Ergebnissen einer anderen Messmethode. Dafür in Frage kommende Methoden sind z.B. die ICP-MS⁶ oder die EDX.

Bei der ICP-MS werden die Bestandteile der gesamten Probe bestimmt; daher muss zum Vergleich der Ergebnisse dieser Methode mit der SIMS eine gleichmäßige Konzentration der Verunreinigung innerhalb der gesamten Probe vorliegen. Meistens liegen allerdings nur Referenzproben mit gleichmäßig dotierten Dünnschichten auf einem wesentlich dickeren Substrat vor. Als Vergleichsmethode für solche Proben eignet sich die EDX, die wegen der beschränkten Eindringtiefe der Elektronen bei einer hinreichend dicken Schicht nur die Konzentration in der Schicht ermittelt.

Die konkrete Berechnung des RSF funktioniert analog zu Gleichung 4.6, d.h. mit den Signalintensitäten $I(\text{Matrix})$, $I(M)$, dem Untergrundsignal der Verunreinigung $I(U)$ und der aus der EDX bestimmten Konzentration c ergibt sich

$$RSF_{M,Matrix} = c \frac{I(\text{Matrix})}{I(M) - I(U)}$$

RSF-Systematik

Wie bereits beschrieben unterscheiden sich die Empfindlichkeitsfaktoren für jede Matrix; somit müssen diese RSF-Werte prinzipiell stets mühsam neu bestimmt werden. Allerdings existiert ein Ansatz zur Einordnung der RSF-Werte in ein Schema, der es erlaubt, bei Kenntnis ganz bestimmter Empfindlichkeitsfaktoren fehlende Werte zu interpolieren. Dieses in der Veröffentlichung von R.G. Wilson (WN90) beschriebene und hier wiedergegebene System basiert auf der Abhängigkeit der Sekundärionenbildung von den Ionisationspotenzialen (IP) bei positiven Sekundärionen und der Abhängigkeit von den Elektronenaffinitäten (EA) bei negativen Sekundärionen, jeweils im Bezug zur Matrix.⁷

⁶ICP-MS, engl. *Inductively-Coupled-Plasma Mass Spectrometry*

⁷In vielen Publikationen wird an Stelle des RSF die Ionenausbeute Y^\pm verwendet. Diese ist proportional zur Ionisationswahrscheinlichkeit P^\pm und damit gemäß den beiden Gleichungen 4.3 und 4.4 umgekehrt

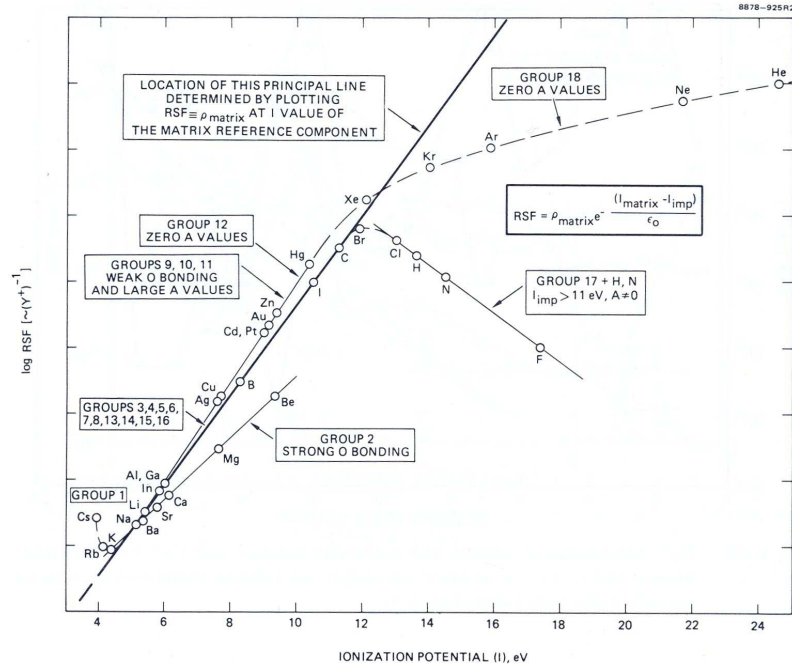


Abbildung 4.8: System der RSF-Faktoren für positive Sekundärionen (aus [WSM89]).

Positive Sekundärionen

Zunächst wird die Bildung von *positiven Sekundärionen* betrachtet. Trägt man wie in Abbildung 4.8 den RSF gegen das Ionisationspotenzial IP auf, so erkennt man, dass die RSF-Werte alle auf einigen wenigen Linien mit leicht unterschiedlicher Steigung liegen. Diese Unterschiede ergeben sich aus der unterschiedlichen Wechselwirkung der Elemente mit Sauerstoff, was im Einklang mit dem Bindungsbrechungsmodell und dem damit assoziierten Elektronen-Tunnelmodell steht. Die Zuordnung der Elemente zu den einzelnen Linien geschieht vor allem über die Stellung im Periodensystem, wobei hier die moderne Konvention der Einteilung in die Gruppen 1...18 verwendet wird:

- Auf der *Hauptlinie* befinden sich die meisten Elemente mit $5 \text{ eV} < IP < 10.5 \text{ eV}$ (z.B. Na, Li, B, C und Br). Allgemein liegen darauf die Alkalimetalle (Gruppe 1), die ersten Nebenelementgruppen (Gruppe 3 bis 8) sowie alle Elemente der Hauptgruppen 13-16.
- Die *Nebengerade* wird definiert durch die Edelmetalle (Au, Ag, Cu, Pt) und generell Elemente der Nebengruppen 9, 10 und 11 sowie Elemente der Gruppe 12 mit verschwindender Elektronenaffinität. Diese Gerade weist eine etwas größere Steigung als die Hauptlinie auf, d.h. man ist etwas unempfindlicher für diese Elemente. Als Ursache hierfür wird die schwächere Bindung an Sauerstoff genannt.

proportional zu den RSF. Für die konkrete Quantifizierung ist die Angabe des RSF allerdings praxisnäher.

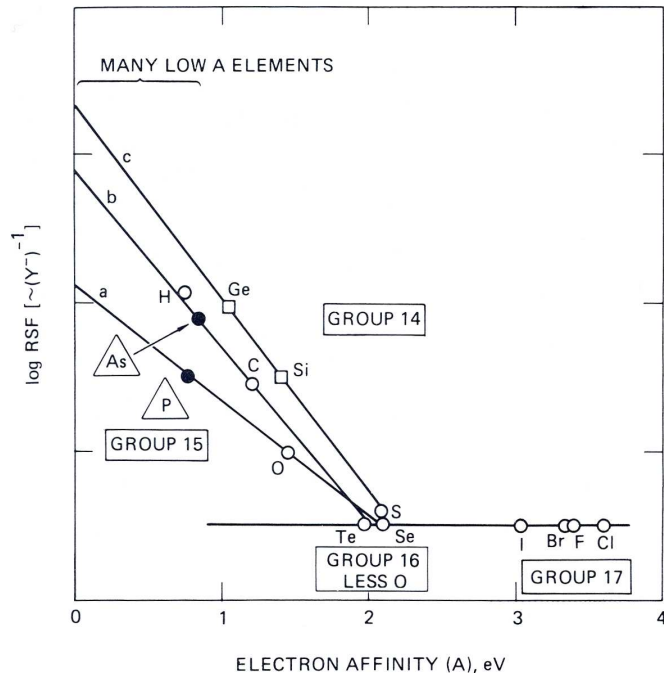


Abbildung 4.9: System der RSF-Faktoren für negative Sekundärionen (aus [WSM89]).

- Der *Nebenast* mit negativer Steigung, auf dem sich die Halogene (Gruppe 17: F, Cl, Br; nicht aber I) sowie H und N befinden, beherbergt nur Elemente mit $IP > 11\text{eV}$. Diese Linie ist in etwa senkrecht zur Hauptlinie.
- Die *Edelgase* (Gruppe 18: Xe, Kr, Ar, Ne, He) folgen nicht mehr dem Trend der Hauptlinie, sondern zeigen wesentlich niedrigere RSF, als man von dieser ausgehend erwarten würde.
- Die *Erdalkalimetalle* (Gruppe 2: Be, Mg, Ca, Sr, Ba) liegen auf einer Geraden, die eine etwas geringere Steigung als die Hauptlinie aufweist, d.h. man ist noch empfindlicher für diese Elemente. Die Ursache dafür liegt in der starken Bindung, die diese Metalle mit Sauerstoff eingehen.
- Bei den Elementen K, Rb und Cs mit sehr niedrigem $IP < 5\text{eV}$ bleibt der RSF in etwa konstant, was als nahezu vollständige Ionisation interpretiert werden kann.

Negative Sekundärionen

Da zur Erzeugung von negativen Ionen die Aufnahme von mindestens einem Elektron notwendig ist, wird bei einer Systematik der RSF-Werte für negative Sekundärionen entsprechend der RSF gegen die Elektronenaffinität (EA) aufgetragen. Eine solche Auftragung ist in Abbildung 4.9 zu sehen, in der man drei Linien (a, b, c) mit leicht unterschiedlicher, jeweils negativer Steigung erkennt. Ab einer für das Material charakteristischen EA bleibt der

RSF-Wert konstant; auf diesem Plateau liegen z.B. die Halogene I, Br, F und Cl. Die drei Linien sind gemäß Wilson et al. definiert durch (a) N, O, P und Gruppe-16-Elemente, (b) H, As, C und Gruppe-16-Elemente außer O und (c) Ge, Si und ebenfalls Gruppe-16-Elemente außer O.

Kenngößen

Als wichtigste Kenngößen dieser Systematik wird die Steigung der Hauptlinien verwendet. Für das System der positiven Sekundärionen berechnet sich der RSF entlang der Hauptlinie gemäß

$$RSF = \rho_{Matrix} \exp(-C_+(I_{Matrix} - I_M)),$$

und analog für negative Sekundärionen

$$RSF = \rho_{Matrix} \exp(+C_-(A_{Matrix} - A_M)).$$

Dabei ist ρ_{Matrix} die Dichte der Matrix und C_{\pm} die Steigung der entsprechenden Hauptlinie.⁸ Die Steigung C_+ der positiven Hauptlinie wurde in [WN90] bei mindestens 6 Halbleitern gleichbleibend mit etwa 0.85 ± 0.15 Dekaden/eV bestimmt, im Gegensatz zu oxidischen Isolatoren, bei denen eine nur etwa halb so große Steigung gemessen wurde. Für die negativen Sekundärionen ist als weitere Kenngröße der konstante RSF-Wert zu nennen, der je nach Elektronenaffinität der Matrix zwischen 10^{18} cm^{-3} für niedrige und 10^{22} cm^{-3} für hohe EA liegen kann.[WN90]

Bei Kenntnis dieser Systematik können somit durch Messung einzelner RSF-Werte und Einzeichnen der entsprechenden Linien weitere RSF-Werte inter- und extrapoliert werden.

Es sollte nicht unerwähnt bleiben, dass instrumentelle Parameter wie z.B. Transmission, Messfläche und Zerstäubungsrate keinen Einfluss auf die Systematik haben, da sowohl Matrix als auch Verunreinigung gleichermaßen davon betroffen sind. Allerdings ist bei Quadrupolen noch zu berücksichtigen, dass je nach Justierung des Quadrupols die Transmission für bestimmte Massenbereiche leicht unterschiedlich sein kann.

⁸Der Steigungsparameter wurde in Beziehung mit thermischen Energien gesetzt, wobei keine zufriedenstellende physikalische Erklärung auf dieser Basis zu finden ist (vgl. [Lan83]).

5 Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren für Zinkoxid

Für diese Arbeit wurden zunächst Empfindlichkeitsfaktoren (RSF) für die Matrix Zinkoxid sowohl durch primäre als auch durch sekundäre Standards ermittelt. Darauf basierend konnten auf Grundlage der Ionisierungspotenziale und der Elektronenaffinitäten Empfindlichkeitsfaktoren für eine Vielzahl weiterer Elemente durch Inter- und Extrapolation abgeschätzt werden.

5.1 Primärstandards

5.1.1 Übersicht

Zur Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren wurden eine Vielzahl von implantierten Referenzproben mit insgesamt 14 verschiedenen Isotopen verwendet. Die genauen Daten zu diesen Implantationen sind in der Übersichtstabelle 5.1 zusammengestellt. Die teilweise sehr unterschiedlichen Implantationsparameter erklären sich dadurch, dass nicht alle der aufgeführten Proben speziell als Referenzstandard für die SIMS hergestellt wurden und somit anderen Kriterien als den in Abschnitt 4.3.3 genannten entsprechen mussten.

Als Substrate wurden ausnahmslos kommerzielle, hydrothermal gewachsene ZnO-Einkristalle verschiedener Firmen verwendet. Anhand vorab durchgeführter Messungen an den für die Implantation verwendeten Substraten wurde mit Hilfe von RSF-Werten für andere Matrixelemente die Konzentration der relevanten Verunreinigungen auf maximal 10^{18} Atome/cm³ abgeschätzt. Die Fluenzen wurden daher so gewählt, dass die Maxima der Gaußprofile eine Konzentration von etwa 10^{19} Atome/cm³ aufweisen. Die berechneten Implantationsenergien führten zu projizierten Reichweiten zwischen 50 nm und 400 nm.

5.1.2 Allgemeine Beobachtungen

Die implantierten Proben zeigten fast ausnahmslos im Tiefenbereich der Ionenimplantation eine stark verminderte Leitfähigkeit, die auf die teilweise Amorphisierung des Einkristalls zurückzuführen ist. Eine solche Schädigung des Kristalls macht sich im SIMS-Tiefenprofil dadurch bemerkbar, dass die Signalintensitäten im implantierten Bereich stark abfallen.

Als Beispiel für eine mögliche Verzerrung eines Implantationsprofils ist in Abbildung 5.1 (a) das Tiefenprofil einer mit Natrium implantierten Probe dargestellt. Im oberflächennahen

5 Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren für Zinkoxid

<i>Element</i>	<i>Isotop</i>	<i>Probe</i>	<i>Energien</i> (keV)	<i>Fluenzen</i> (Atome/cm ²)
H	1H	CZO-H1	60	$1.7 \cdot 10^{14}$
Li	7Li	CZO-Li7	100	$3.3 \cdot 10^{14}$
N	14N	CZO-N14	275	$2.5 \cdot 10^{14}$
		N1	70/140	$1 \cdot 10^{16} / 1 \cdot 10^{16}$
		N4	70/140	$1 \cdot 10^{16} / 1 \cdot 10^{16}$
Na	23Na	CZO-Na23	325	$3.3 \cdot 10^{14}$
Al	27Al	CZO-Al27	350	$3.3 \cdot 10^{14}$
P	31P	CZO-P31	500	$2.5 \cdot 10^{14}$
Cl	35Cl	ZnO_Cl_1	200	$5 \cdot 10^{14}$
Fe	57Fe	ZnO_25	180	$1 \cdot 10^{15}$
		ZnO_20 / ZnO_24	180	$4 \cdot 10^{15}$
		ZnO_55	180	$8 \cdot 10^{15}$
		ZnO_26	180	$2 \cdot 10^{16}$
		ZnO_23 / ZnO_50	180	$4 \cdot 10^{16}$
Ni	58Ni	ZnO_128	180	$8 \cdot 10^{15}$
		ZnO_127	180	$2 \cdot 10^{16}$
		ZnO_126	180	$4 \cdot 10^{16}$
Ga	69Ga	CZO-Ga69	1000	$3.3 \cdot 10^{14}$
As	75As	RD-As12	200	$1 \cdot 10^{16}$
Br	79Br	ZnO_Br_1	200	$5 \cdot 10^{14}$
In	115In	XC3	450	$1 \cdot 10^{14}$
	115In	XC4	400	$1 \cdot 10^{13}$
I	127I	RDS-I127	200	$5 \cdot 10^{14}$

Tabelle 5.1: *Parameter der durchgeführten Ionenimplantationen.*

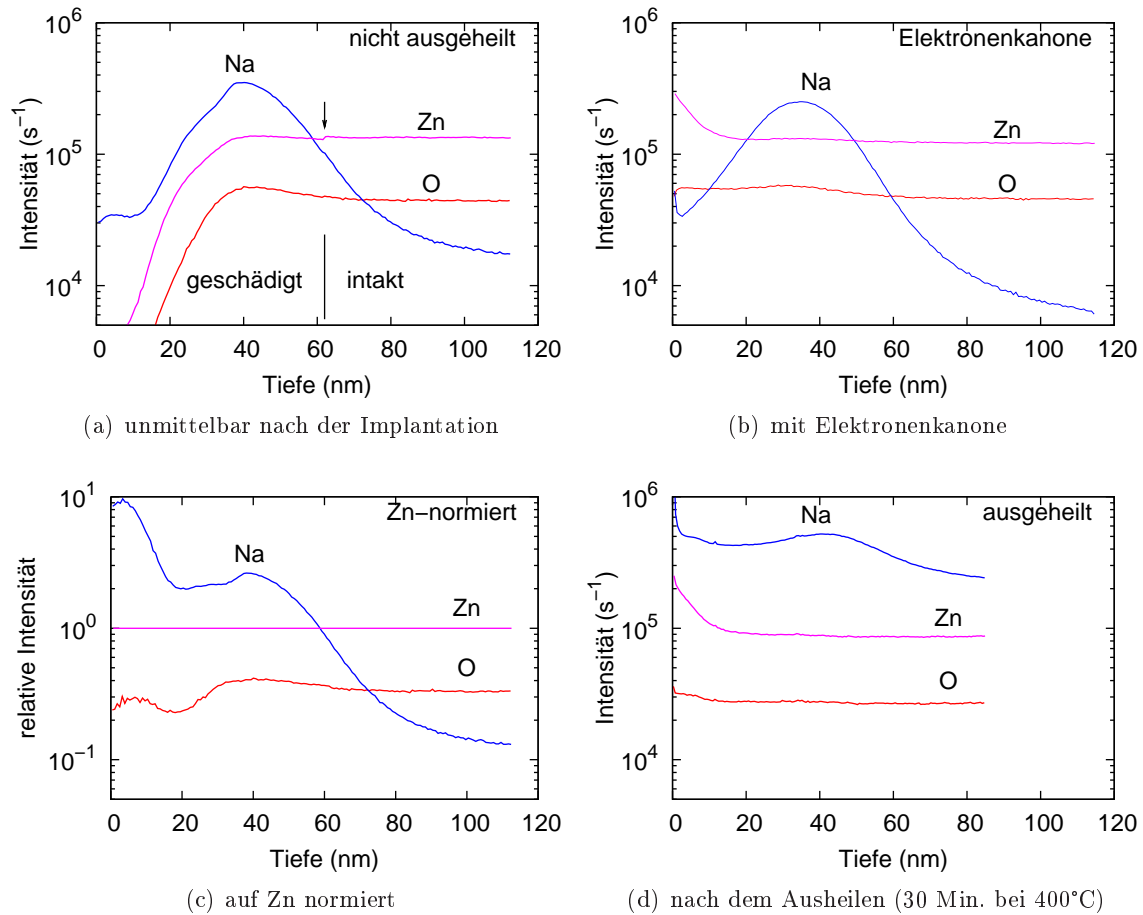


Abbildung 5.1: Darstellung der möglichen Probleme, die beim Messen von implantierten Kristallen auftreten können.

Bereich ist die Sekundärionenintensität sowohl der Matrixelemente als auch die des Natriums stark abgefallen. Anhand des Anstiegs der Intensität der Matrixsignale lässt sich die allmähliche Abminderung der Strahlenschäden in der Tiefe verfolgen, bis man bei etwa 40 nm schließlich ein nahezu konstantes Matrixsignal erhält. Bei einer Tiefe von 62 nm erkennt man noch einen kleinen „Knick“ in der Intensität der Matrixsignale, der in der Abbildung durch einen Pfeil gekennzeichnet ist. Eine solche Veränderung ist charakteristisch für implantierte Kristalle, die nicht oder nur teilweise ausgeheilt wurden. Der tiefer liegende Teil kann, was die elektrischen Eigenschaften für die SIMS betrifft, als intakt bezeichnet werden und zeigt konstante Intensitäten der Zn- und O-Signale.

Mittels den im Folgenden vorgestellten Methoden lässt sich das echte Tiefenprofil nach einer Implantation ermitteln:

Elektronenkanone: Experimentell lässt sich durch eine Ladungskompensation mittels Elektronenkanone eine Verbesserung des Profils erzielen, wie es in Abbildung 5.1 (b) dargestellt ist. Allerdings funktioniert dieses Verfahren oft nur ansatzweise, so dass die

5 Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren für Zinkoxid

Tiefenprofile trotzdem noch stark verzerrt sind. Zudem bringt man durch den Einsatz der Elektronenkanone zusätzliche Verunreinigungen in den Rezipienten, insbesondere Kohlenstoff und Fluor.

Normierung: Bei nur leicht geschädigten Kristallen kann durch eine rechnerische Normierung der Signale auf das Matrixelement die tatsächliche Verteilung bestimmt werden. Dieses Verfahren sollte allerdings nur eingesetzt werden, wenn der Anstieg des Matrixsignals allmählich erfolgt. Ansonsten kann es, wie in Abbildung 5.1 (c) dargestellt ist, die mit zu starken Aufladungen verbundenen Verschiebungen der Signalintensitäten nicht kompensieren.

Ausheilen: Unter dem Ausheilen einer Probe versteht man die Rekristallisation der bei der Implantation amorphen Bereiche durch eine Temperaturbehandlung. Dies stellt die gängige Methode zur Wiederherstellung der Leitfähigkeit dar. Die für das Ausheilen verwendeten Zeiten und Temperaturen müssen möglichst niedrig gewählt werden, um eine Ausdiffusion des implantierten Ions zu vermeiden. Daher variieren die Temperaturbedingungen je nach Diffusionskonstante und Aktivierungsenergie des implantierten Ions. Das Hauptproblem bei diesem Verfahren besteht in der möglichen Veränderung des ursprünglichen Implantationsprofils. So ist in Teilabbildung (d) eine Ausdiffusion des Na zu erkennen. Zusätzlich scheint der Na-Untergrund während des Ausheilens angestiegen zu sein. Um solche Effekte auszuschließen, müssen die Empfindlichkeitsfaktoren über beide in Abschnitt 4.3.3 vorgestellte Methoden bestimmt werden.

Weitere mögliche Methoden zur Unterdrückung von Aufladungen sind die Beschichtung der Probe mit einem Metall, z.B. Gold, oder die optische Überbandanregung mit einem Laser¹, die allerdings in dieser Arbeit beide nicht verwendet wurden.

5.1.3 SIMS-Messungen

Die Herstellung eines Primärstandards kann je nach Isotop und Matrix sehr unterschiedlich ausfallen. Zusätzlich ergeben sich bei den SIMS-Messungen an solchen Primärstandards teilweise sehr unterschiedliche Probleme, die nicht auf den ersten Blick offensichtlich sind. Dabei kann es sich um Aufladungen handeln, um Besonderheiten bei der Wahl des Sekundärions oder auch um erhöhte Anforderungen an die Messumgebung. Diese Besonderheiten, Probleme und deren Lösungen sollen im Folgenden für jedes implantierte Element kurz skizziert werden. Soweit erforderlich werden zur Erläuterung Spektren und Profile gezeigt. Wenn Prozentangaben zur Konzentration der Verunreinigung gegeben sind, so handelt es sich stets um atomare Konzentrationen.

¹OCE, engl. *Optical Conductivity Enhancement*, siehe [MDC06]

Implantation mit 1-H

Wasserstoff nimmt unter allen hier angegebenen Elementen eine Sonderstellung ein, da er im Festkörper nur mit wenigen Methoden quantitativ nachweisbar ist. Häufig eingesetzte Verfahren wie die XPS oder die EDX sind unempfindlich für Wasserstoff. Mögliche Methoden zur Detektion sind z.B. die Analyse elastischer Rückstöße (ERDA²), die kernmagnetische Resonanz (NMR³) oder massenspektrometrische Verfahren wie die SIMS.

Das üblicherweise einer Messung vorangehende Ausheilen der Implantationsschäden führt schon bei sehr niedrigen Temperaturen zur Ausdiffusion von Wasserstoff, da dieser durchs Zwischengitter diffundiert (vgl. [IKWZ02]). Andererseits ist der zu erwartende Schaden durch die Implantation gering, daher wurde auf eine Temperung der implantierten Probe ganz verzichtet.

Der Wasserstoff-Nachweis stellt eine Reihe von experimentellen Anforderungen [MB81]. So müssen zunächst apparative Verunreinigungen minimiert werden. Dies bezieht sich auf die verwendete Primärionenquelle und auf das Restgas in der Kammer. Deshalb wurde mindestens ein Tag Pumpzeit zwischen Einschleusen der Probe und der Messung veranschlagt und die Titan-Sublimationspumpe vor der Messung verwendet.

Ein weiteres Problem ergibt sich bei der Verwendung von Quadrupol-Massenspektrometern: Während der Detektion niedriger Massen liegen an den Quadrupol-Stäben nur sehr geringe Spannungen an; schnelle Ionen haben dann die Möglichkeit, den Massenfilter noch zu durchqueren. Daher kann es zu einem hohen Untergrundsignal bei niedrigen Massen kommen. Durch eine geeignete Einstellung der Ionenoptik (starke Abbremsung der Ionen in der Ionenoptik, hohe Ausgangsspannungen im Quadrupol) kann dieser Effekt minimiert werden, was allerdings zu Lasten der Empfindlichkeit für höhere Massen geht.

Zunächst wurden also Ionenoptik und Quadrupol neu abgestimmt, damit überhaupt Wasserstoff detektiert werden konnte. In Abbildung 5.2 sind repräsentative Beispielspektren für die beiden Anlagen dargestellt. Zusätzlich zum eigentlichen H- bzw. H₂-Signal erkennt man einen zwischen Masse 0 und Masse 1 auftretenden Untergrund, der das H-Signal teilweise überlagert. Die genaue Höhe dieses Untergrunds schwankte in den beiden Anlagen stark, erreichte aber Werte von bis zu einem Hundertstel des Zink-Signals. Die Optimierung an der MIQ56a gelang dabei wesentlich besser. Die Verwendung der Cäsium-Quelle brachte keine signifikante Verbesserung, sondern führte im Gegenteil zu einem erhöhten Flankensignal.

Abbildung 5.3 zeigt ein Tiefenprofil der mit H implantierten ZnO-Probe. Man erkennt die starke Intensität des Wasserstoffs an der Probenoberfläche, die auf eine Belegung der Probe mit Wasserstoff schließen lässt. Das eingezeichnete Intensitätsmaximum liegt nur knapp über dem Untergrundsniveau, das in anderen Messungen noch wesentlich höher war. Bei diesem Untergrund handelt es sich vermutlich um eine Restverunreinigung in der Kammer. Dies belegen an den gleichen Anlagen gemessene Tiefenprofile, bei denen die Matrix wechselt

²ERDA, engl. *Elastic Recoil Detection Analysis*

³NMR, engl. *Nuclear Magnetic Resonance*

5 Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren für Zinkoxid

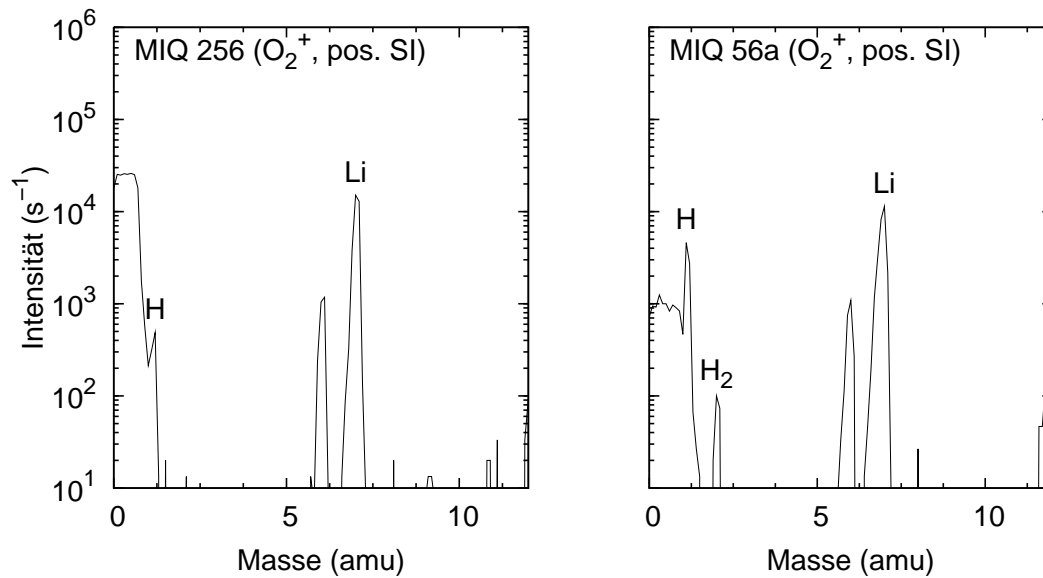


Abbildung 5.2: Wasserstoff-Signal für die beiden verwendeten Anlagen nach Optimierung der Ionenoptik und des Quadrupols.

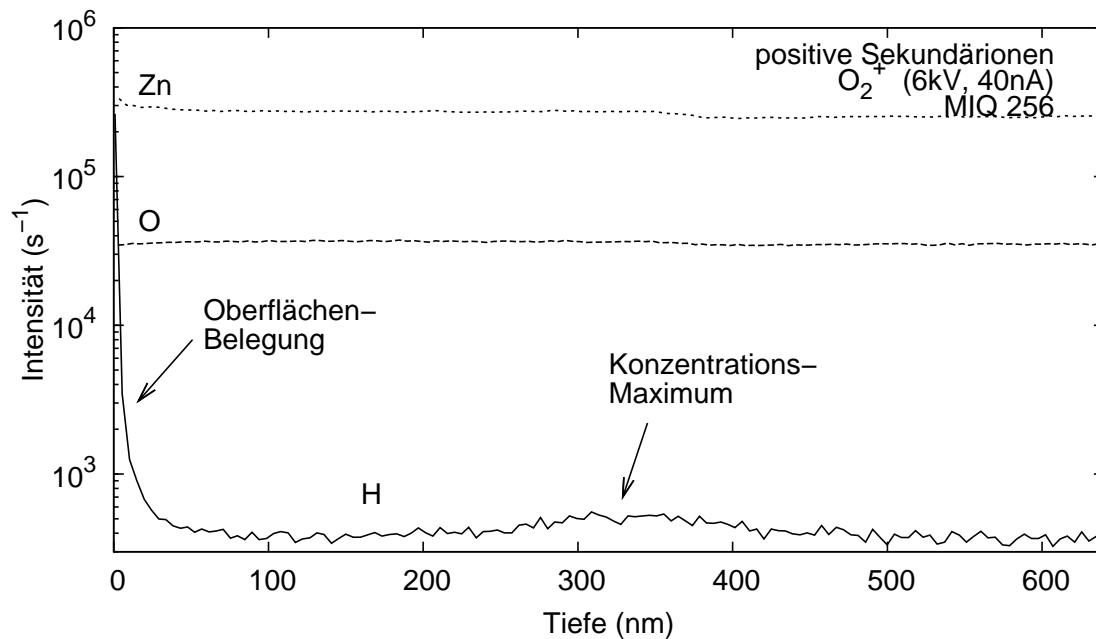


Abbildung 5.3: Tiefenprofil von implantiertem Wasserstoff in ZnO (Tiefe geschätzt). Während sich viel Wasserstoff auf der Oberfläche befindet, ließ sich das erwartete Konzentrationsprofil wegen des hohen apparativen Untergrunds nur ansatzweise messen.

und das Wasserstoffsignal dennoch konstant durchläuft. Auch durch mehrtägiges Ausheizen des Rezipienten ließ sich dieser Untergrund nicht weiter reduzieren.

Unter der Annahme, dass das Maximum des Wasserstoffs dem errechneten Wert von etwa 10^{19} cm^{-3} entspricht, lässt sich aus Abb. 5.3 der Empfindlichkeitsfaktor zumindestens grob abschätzen. Eine Möglichkeit zur genaueren Bestimmung wäre die Implantation mit Deuterium, da hierbei der apparative Untergrund nicht berücksichtigt werden müsste.

Implantation mit 7-Li

Lithium kann wie alle Alkalimetalle besonders gut als positives Sekundärion nachgewiesen werden. Da es zudem eine Hauptverunreinigung in hydrothermal gewachsenem ZnO darstellt, ist es in nahezu jedem (mit positiven Sekundärionen gemessenen) Spektrum zu finden. Die Zuordnung ist eindeutig, denn die beiden Lithium-Isotope liegen bei den niedrigen Massenzahlen 7 und 6 und unterliegen somit nicht der Gefahr, mit Molekülonen verwechselt zu werden. Da Lithium in ZnO sehr mobil ist und schon bei geringen Ausheiltemperaturen eine Diffusion über das Zwischengitter zu erwarten ist, wurde die bei etwa 280°C für 15 Minuten ausgeheilte Probe schon vorab gemessen und die Empfindlichkeitsfaktoren aus beiden Messungen wurden miteinander verglichen. Aus diesen recht gut übereinstimmenden Messungen wurde anschließend der RSF zu $2.17 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ gemittelt.

Implantation mit 14-N

Stickstoff als einzelnes Atom ist so gut wie nicht ionisierbar, daher kann weder das positive, noch das negative Sekundärion des Stickstoffs zur Detektion verwendet werden. Der Nachweis gelingt bei den negativen Sekundärionen über die Molekülonen $(^{14}\text{N}^{16}\text{O})^-$ und $(^{64}\text{Zn}^{14}\text{N})^-$ (vgl. [LWS05] und [Sak03]). Da die Nachweisempfindlichkeit relativ gering ist (10^{17} bis 10^{18} cm^{-3}), bietet sich die Verwendung der Cs-Quelle an. Lediglich bei hohen Kohlenstoff-Konzentrationen könnte es notwendig werden, die Sauerstoff-Quelle zu verwenden, um Interferenzen zwischen $(^{12}\text{C}^{18}\text{O})^-$ und $(^{14}\text{N}^{16}\text{O})^-$ zu vermeiden. Die Verwendung positiver Sekundärionen über den Nachweis des Molekülonens $(^{133}\text{Cs}^{14}\text{N})^+$ ist nicht zu empfehlen, da es zu Interferenzen mit $(^{66}\text{Zn}^{67}\text{Zn}^{14}\text{N})^+$ kommen kann [LWS05].

Die Abbildung 5.4 zeigt ein Massenspektrum negativer Sekundärionen eines N-implantierten ZnO-Kristalls. Die zum Nachweis von Stickstoff identifizierten Massen NO, NO₂, ZnN und ZnON sind in der Abbildung mit einem Pfeil gekennzeichnet. Als intensivstes Signal stellte sich das Molekülon $(^{14}\text{N}^{16}\text{O})^-$ heraus, daher wurde es auch zur Berechnung des RSF verwendet.

Die Proben der als erstes durchgeführten Implantation von ^{14}N mit einer Fluenz von $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ konnten zwar erfolgreich gemessen werden, allerdings waren die Intensitäten sehr gering. Daher wurde eine zweite Implantation mit einer erhöhten Fluenz von $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ durchgeführt, deren Tiefenprofilmessung in Abbildung 5.5 dargestellt ist. Es handelt

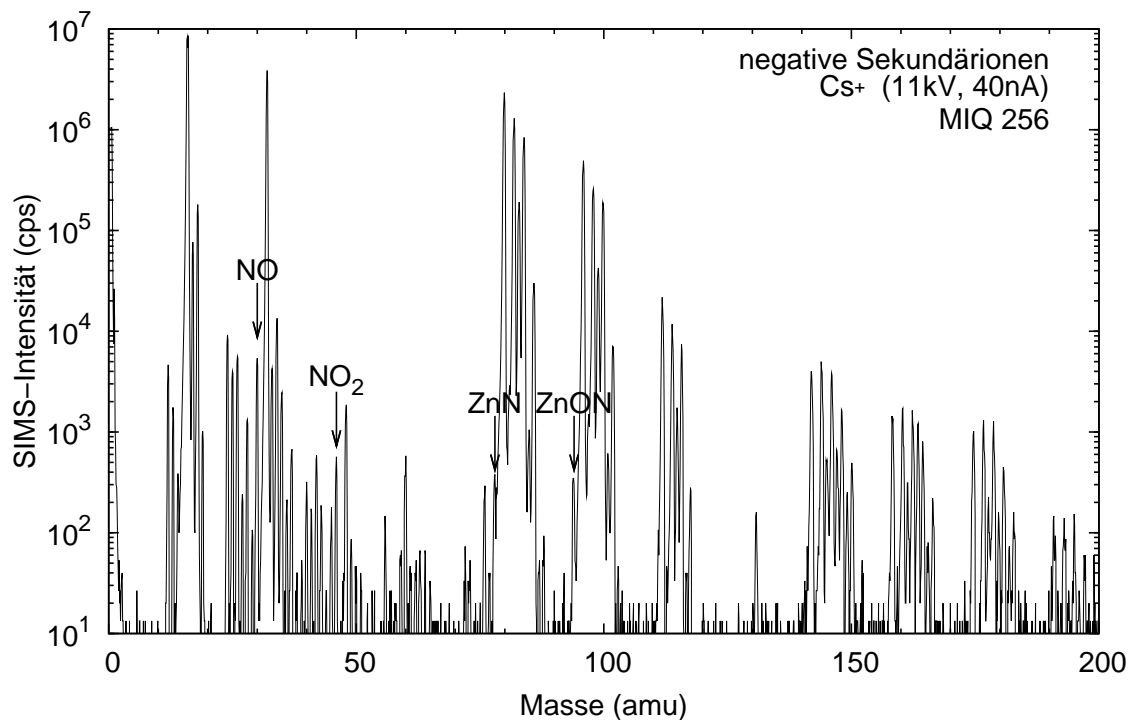


Abbildung 5.4: Mögliche Massen zum Stickstoff-Nachweis bei Detektion negativer Sekundärionen.

sich hierbei um eine Doppelimplantation, was in der Abbildung durch die zwei überlagerten Gaußkurven dargestellt wird.

Die Probe wurde vor der Messung bei einer Temperatur bis zu 1000°C im RTA-Verfahren ausgeheilt. Es ist davon auszugehen, dass diese Temperung das Diffusionsprofil unverändert lässt, denn Stickstoff ist in ZnO sehr immobil. So benötigten Komatsu et al. zur Bestimmung der Löslichkeit von N in ZnO eine Temperzeit von 200h bei 850°C [KOS⁺02]. Diese Immobilität des Stickstoffs bestätigt sich dadurch, dass der Empfindlichkeitsfaktor aus der integrativen Methode mit dem der Maximumsmethode sehr gut übereinstimmt, was nicht der Fall wäre, wenn das Profil durch Diffusion abgeflacht wäre.

Der insgesamt gemittelte RSF für den Nachweis von N in ZnO bei Verwendung von $(\text{NO})^-$ beträgt $3.61 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$.

Implantation mit ²³Na

Natrium ist ähnlich wie Lithium sehr gut als positives Sekundärion nachweisbar. Da es in derselben Hauptgruppe steht, ist eine Verwechslung von $(^{23}\text{Na})^+$ mit $(^7\text{Li}^{16}\text{O})^+$ denkbar, was sich in der Praxis durch Mitmessen von $(^6\text{Li}^{17}\text{O})^+$ ausschließen lässt.

Nur mit Hilfe einer Ladungskompensation durch die Elektronenkanone konnte ein zufriedenstellendes Profil der ungetemperten Probe gemessen werden. Nach einer 30-minütigen Temperung bei 400°C unter O₂-Atmosphäre konnte die Probe ohne dieses Hilfsmittel gemessen

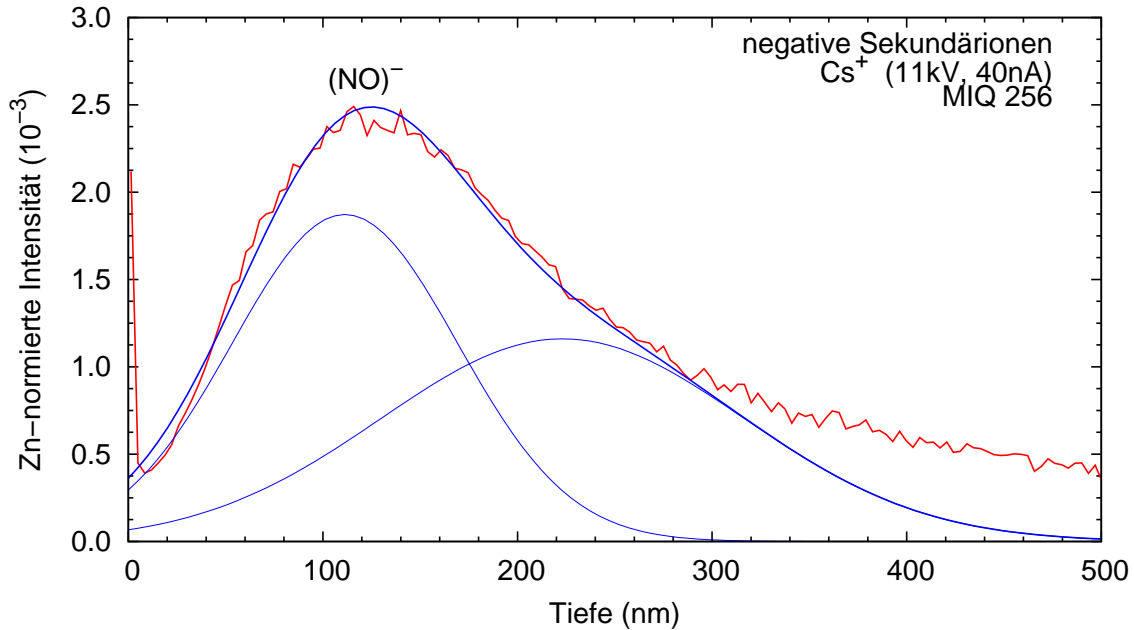


Abbildung 5.5: Intensitätsnormiertes Tiefenprofil einer zweifach N-implantierten ZnO-Probe in linearer Darstellung. Zusätzlich eingezeichnet sind den Implantationsparametern entsprechenden simulierten Gaußkurven, sowie die Summenkurve, deren Verlauf dem gemessenen entspricht.

sen werden, zeigte dann allerdings eine stark abgeflachte Natrium-Verteilung, die auf eine teilweise Diffusion schließen lässt.

Der Empfindlichkeitsfaktor ($8.38 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) wurde aus drei Werten gemittelt, wobei die getemperte Probe nur einen dieser Werte stellte.

Implantation mit 27-Al

Für die mit Aluminium implantierte ZnO Probe konnte bei Nachweis positiver Sekundärionen und Messung des Sekundärions $(^{27}\text{Al})^+$ das erwartete Gauß-Profil durch Verwendung der Elektronenkanone und Normierung auf das Zink-Signal reproduziert werden. Anschließend wurde die Probe 10 Minuten lang bei 350°C unter Luft thermisch ausgeheilt und konnte dann auch ohne Elektronenkanone problemlos gemessen werden. Der aus allen Messungen ermittelte RSF beträgt $1.04 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Implantation mit 31-P

Phosphor kann mit einem Ionisationspotential von 10.49 eV und einer Elektronenaffinität von 0.75 eV als positives oder als negatives Sekundärion nachgewiesen werden. Als negativ geladenes Molekülion wird es in der Form $(^{31}\text{P}^{16}\text{O})^-$ bzw. $(^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O})^-$, also bei Masse 47 bzw. 63, nachgewiesen. Der direkte Nachweis als $^{31}\text{P}^-$ ist zwar prinzipiell möglich, scheitert beim Quadrupol aber wegen des sehr intensiven benachbarten Sauerstoff-Molekülions

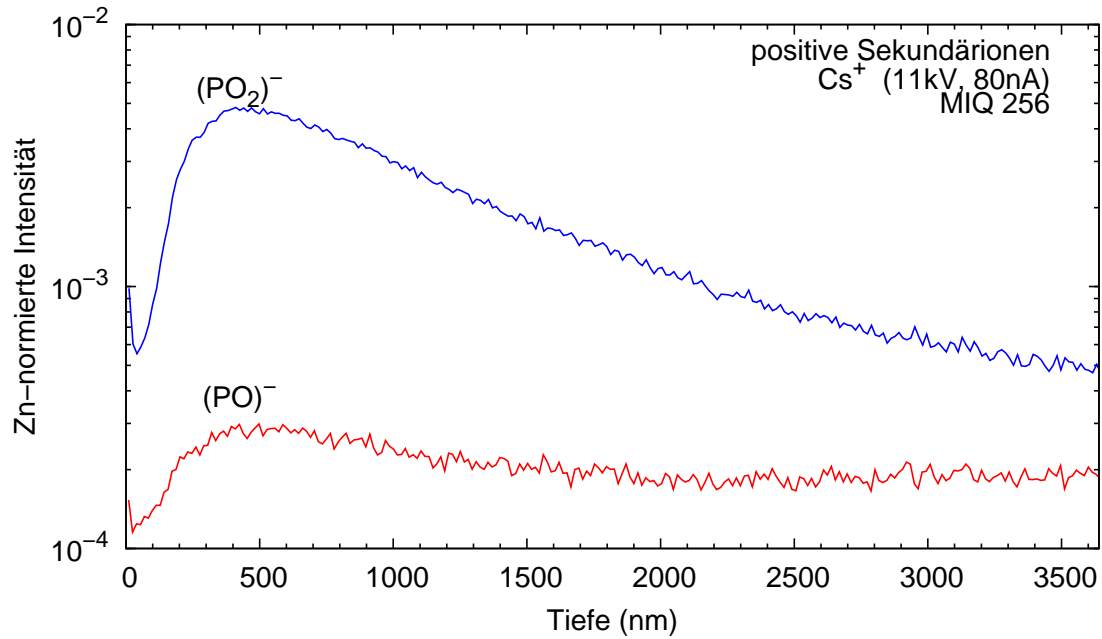


Abbildung 5.6: Auf Zn normiertes Tiefenprofil eines mit ^{31}P implantierten ZnO-Kristalls. Der Phosphor-Nachweis gelingt am Besten über das Molekülion PO_2 (Masse 63) und weniger gut über PO (Masse 47).

$(^{16}\text{O}^{16}\text{O})^-$ an der ungenügenden Massenauflösung.

Die Abbildung 5.6 zeigt das Tiefenprofil der Phosphor-implantierten Probe, die vorher 10 Minuten lang bei 500°C ausgeheilt wurde. Man erkennt die wesentlich besseren Intensitäten für PO_2 im Vergleich zu PO , so dass zur Bestimmung des RSF ($8.59 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) das Ion $(^{30}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O})^-$ verwendet wurde.

Bei der Detektion positiver Sekundärionen dominierte das Molekülion $(^{31}\text{P}^{16}\text{O})^+$. Der damit bestimmte Empfindlichkeitsfaktor von $2.93 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ist nur unwesentlich höher als der für das negative Sekundärion.

Implantation mit 35-Cl

Chlor hat wie alle Halogene ein sehr hohes Ionisationspotenzial und wird daher vorzugsweise als negatives Sekundärion detektiert. Durch sein relativ starkes Nebenisotop ^{37}Cl , das zum Hauptisotop ^{35}Cl im Verhältnis 24:76 steht, kann es leicht identifiziert und im Zweifelsfall vom Molekülion $(^{19}\text{F}^{16}\text{O})^-$ unterschieden werden.

Das Tiefenprofil konnte nach einem 15-minütigen Ausheilen bei 700°C problemlos mit beiden Primärionenquellen gemessen werden. Der RSF für die Detektion von Cl^- beträgt $1.97 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ für Sauerstoff und $1.26 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ für Cäsium. Bei Verwendung von Sauerstoff konnte zudem der RSF für die Detektion des positiven Sekundärions mit $3.34 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt werden.

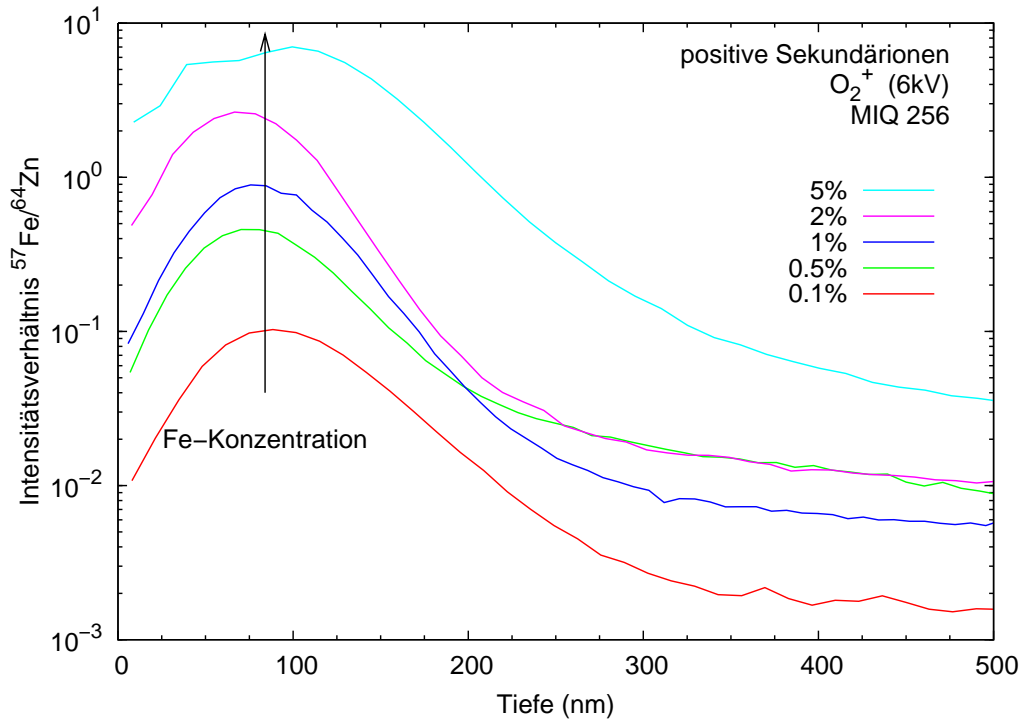


Abbildung 5.7: Intensitätsnormierte Tiefenprofile von ^{57}Fe -implantierten ZnO-Einkristallen, die Konzentrationen liegen zwischen 0.1% und 5%.

Implantation mit ^{57}Fe

Der Empfindlichkeitsfaktor für Eisen wurde an Proben bestimmt, die im Rahmen einer Veröffentlichung zur Phasenseparation von implantiertem Eisen in ZnO zur Verfügung standen [ZPT⁺07b]. Die entsprechenden Proben waren mit je 0.1%, 0.5%, 1%, 2% und 5% des Nebenisotops ^{57}Fe implantiert. Durch die Wahl dieses Nebenisotops konnten etwaige Masseninterferenzen zwischen ($^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$) und ^{56}Fe ausgeschlossen werden. Abbildung 5.7 zeigt die auf das jeweilige Zn-Signal normierten Tiefenprofile positiver Sekundärionen des Fe-Isotops. Zusätzlich standen zwei bei -40°C implantierte Proben mit 0.5% und 5% Fe zur Verfügung, die ebenfalls gemessen wurden, aber hier nicht abgebildet sind. Bemerkenswert ist, dass alle Proben ohne vorangehendes Ausheilen gemessen werden konnten. Als Ursache dafür kann angenommen werden, dass der Kristall durch die Implantation mit Eisen sehr wenig Schaden genommen hat oder dass sich leitfähige Fremdphasen bilden.

Zur Bestimmung des RSF wurden zunächst integrativ die Empfindlichkeitsfaktoren für alle Messungen berechnet und ein Mittelwert von $1.26 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Um Verfälschungen des Werts durch die hohen Fe-Konzentrationen und einen damit verbundenen eventuellen Matrix-Effekt auszuschließen, wurde zum Vergleich der Empfindlichkeitsfaktor nur aus der 0.1% und der 0.5% Probe bestimmt. Mit einem Wert von $1.23 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich eine gute Übereinstimmung, so dass Matrix-Effekte vernachlässigbar scheinen.

Implantation mit ^{58}Ni

Für die Bestimmung des RSF von Nickel standen drei mit ^{58}Ni implantierte Probe mit Maximums-Konzentrationen von 1%, 2.5% und 5% zur Verfügung. Die Profile der zwei höher dotierten Proben sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Tiefe ist dabei aus der theoretisch errechneten Tiefe des Maximums abgeschätzt. Wie man erkennt, entspricht die Profilform insbesondere bei der mit 5% implantierten Probe nicht mehr der erwarteten Gaußform; entsprechend wurde zur Bestimmung des RSFs nur die integrative Methode verwendet. Der gemittelte Wert beträgt $4.25 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

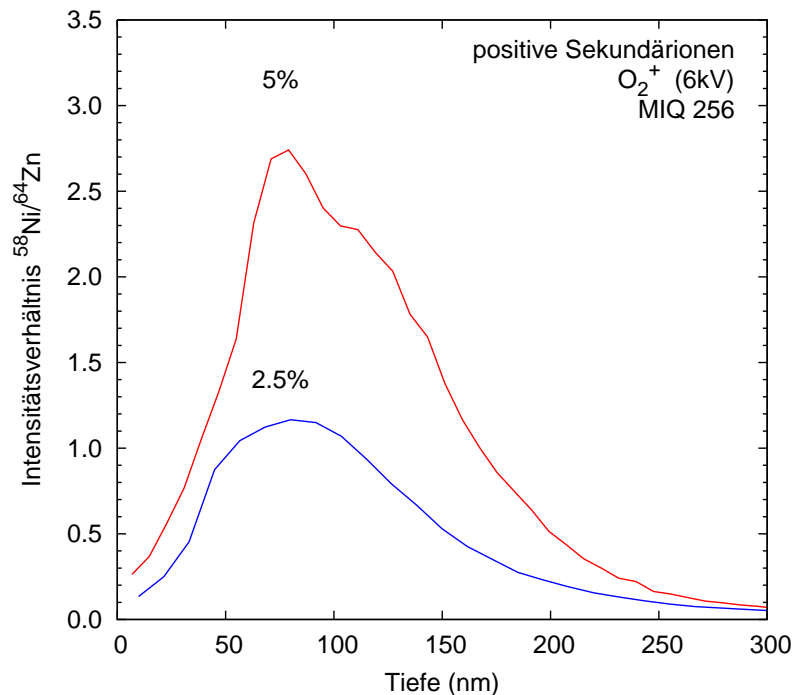


Abbildung 5.8: Intensitätsnormierte Tiefenprofile von ^{58}Ni implantierten ZnO-Einkristallen in linearer Darstellung. Die Tiefen sind anhand der üblichen Zerstäubungsrate geschätzt.

Implantation mit ^{69}Ga

Gallium wird vorzugsweise als positives Sekundärion detektiert. Vor der Messung wurde eine Probe 10 Minuten lang bei 480°C unter Vakuum getempert, eine weitere 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 800°C und einer O_2 -Atmosphäre von 200 mbar. Aus insgesamt drei durchgeführten Messungen wurde ein gemittelter RSF von $3.09 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt.

Implantation mit ^{75}As

Arsen kann mit einem nicht zu hohen Ionisationspotenzial von 9.82 eV und einer sehr geringen Elektronenaffinität von 0.81 eV sowohl mit positiven als auch mit negativen Sekun-

därionen nachgewiesen werden. Daher wurden beide Empfindlichkeitsfaktoren bestimmt.

Die Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeheilt. Die Details zu den SIMS-Spektren an As-implantiertem ZnO finden sich in Abschnitt 7. Auf Grundlage der dort gewonnenen Erkenntnisse wurden zur Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren nur Messungen an Proben verwendet, die bei 950°C RTA oder über längere Zeit bei mindestens 700°C ausgeheilt wurden.

Als positives Sekundärion diente AsO^+ , da es gegenüber $^{75}\text{As}^+$ eine etwa um den Faktor 20 höhere Signalintensität aufweist. Der gemittelte RSF-Wert beträgt $2.25 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Beim Nachweis negativer Sekundärionen ist entsprechend $(^{75}\text{As}^{16}\text{O})^-$ als intensivste Referenz zu wählen. Je nach verwendetem Primärion ergibt sich ein Empfindlichkeitsfaktor von $6.12 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ für Sauerstoff bzw. $1.68 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ für Cäsium. Die schlechtere Empfindlichkeit bei Verwendung von Cs wird durch die insgesamt höheren Intensitäten wieder wettgemacht.

Implantation mit 79-Br

Das Halogen Brom wird als negatives Sekundärion nachgewiesen. Die implantierte Probe wurde vorab etwa 15 Minuten bei 700°C ausgeheilt. Die anschließenden Messungen ergaben Empfindlichkeitsfaktoren von $1.88 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ für die Sauerstoff- bzw. $1.12 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ für die Cäsiumquelle.

Das verwendete Sekundärion $(^{79}\text{Br})^-$ liegt bei der geringen Massenauflösung des Quadrupols in der Flanke des $(^{64}\text{Zn}^{16}\text{O})^-$ -Signals, so dass die Empfindlichkeit dadurch beschränkt ist.

Implantation mit 115-In

Indium wird als positives Sekundärion detektiert. Im Allgemeinen treten keine Masseninterferenzen auf, so dass die Messung an einer 15 Minuten bei 700°C an Luft ausgeheilten Probe ein gutes Tiefenprofil ergab. Die aus der integrativen und aus der Maximumsmethode bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren stimmen auf die erste Nachkommastelle überein; der gemittelte Wert ist $1.84 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Implantation mit 127-I

Iod wird wie alle Halogene als negatives Sekundärion nachgewiesen, d.h. als $(^{127}\text{I})^-$. Das Tiefenprofil der 15 Minuten bei 700°C ausgeheilten Probe konnte ohne Probleme mit der Cäsiumquelle gemessen werden und es ergab sich ein Empfindlichkeitsfaktor von $3.61 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Allerdings konnten mit der Sauerstoffquelle weder Profil noch Spektrum aufgenommen werden. Auch eine Temperung von 15 Minuten bei 800°C erbrachte keine Verbesserung. Eine Erklärung für dieses ungewöhnliche Verhalten konnte nicht gefunden werden.

5 Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren für Zinkoxid

Element	Probe	EDX <i>atm. % Co</i>	SIMS <i>relative Intensität</i>	RSF <i>cm⁻³</i>
Co	ZnO_Co#1 3%	2.58	2.90	$1.52 \cdot 10^{21}$
Co	ZnO_Co#4 10%	5.44	6.00	$1.50 \cdot 10^{21}$
Mittelwert RSF Co in ZnO				$1.51 \cdot 10^{21}$
Mn	ZnO_Mn030	2.41	0.164	$6.58 \cdot 10^{20}$
RSF Mn in ZnO				$6.58 \cdot 10^{20}$

Tabelle 5.2: Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren für Mn und Co in ZnO durch Vergleich mit EDX-Messungen.

5.2 Sekundärstandards

5.2.1 Übersicht

Für die beiden Elemente Co und Mn standen keine implantierten Einkristalle, sondern dotierte Dünnschichten zur Verfügung. Durch Vergleich mit EDX-Messungen konnten die Empfindlichkeitsfaktoren bestimmt werden. Beide Systeme wurden an der MIQ56a unter Verwendung des Sauerstoff-Primärstrahls gemessen.

5.2.2 SIMS-Messungen

Co-Standard

Als Referenzproben für Cobalt standen zwei Co-dotierte, nasschemisch auf Floatglas abgeschiedene ZnO-Schichten zur Verfügung. Als nominelle Konzentrationen waren 3% bzw. 10% Co relativ zu Zn angegeben. Zunächst wurde die Tiefenverteilung des Co in den Proben bestimmt. Diese war relativ homogen, wie Abbildung 5.9 zeigt. Der Schichtübergang zum Glassubstrat zeigt sich im Abfall des Co/Zn-Verhältnisses. Die gleichmäßige, hinreichend tiefe Dotierung erlaubte die zusätzliche Bestimmung der absoluten, tatsächlich vorhandenen Konzentration mittels EDX. In Tabelle 5.2 sind diese Daten zusammen mit den daraus berechneten RSF-Werten zusammengestellt. Die beiden Faktoren stimmen sehr gut überein und ergeben einen mittleren Wert von $1.51 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Dabei sollte beachtet werden, dass dieser Empfindlichkeitsfaktor vor allem für den hohen Konzentrationsbereich gültig sein wird.

Mn-Standard

Für das Übergangselement Mangan stand eine mittels PLD hergestellte, Mn-dotierte ZnO-Schicht zur Verfügung. EDX-Messungen ergaben einen Anteil von 2.41 atm. % Mn. Durch Vergleich mit dem in der SIMS gemessenen Intensitätsverhältnis von $(^{57}\text{Mn})^+ / (^{64}\text{Zn})^+$ ergab sich ein RSF von $6.58 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

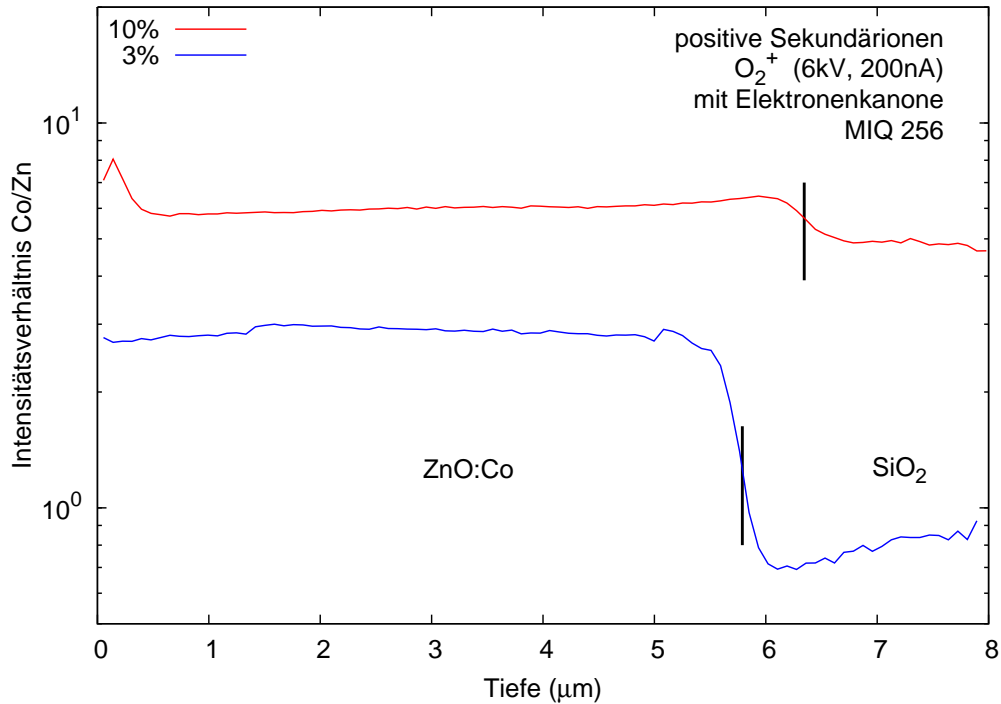


Abbildung 5.9: Tiefenprofile der beiden Co-dotierten Proben.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Übersicht über alle bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren

Die in den beiden vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Empfindlichkeitsfaktoren, die aus Primär- und Sekundärstandards bestimmt wurden, sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Für jedes Element sind neben Primär- und Sekundärion und dem eigentlichen Empfindlichkeitsfaktor auch die Anzahl der zur Ermittlung des Wertes verwendeten Messungen angegeben. Die angegebene Anzahl der ermittelten Messwerte ist unter Umständen höher, denn bei sehr guten Messungen wurde der RSF aus einer einzelnen Messung nicht nur integrativ, sondern zusätzlich auch über das Maximum bestimmt.

Da die Empfindlichkeitsfaktoren jeweils auf Zn bzw. auf ZnO bezogen sind, ergibt sich der RSF für Zn aus der halben atomaren Dichte von Zinkoxid ($8.1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), d.h. er beträgt $4.05 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Für Sauerstoff beobachtet man je nach verwendeter Anlage unterschiedliche Intensitäten bei gleichen Proben. Die Ursache dafür liegt nicht in der unterschiedlichen Einstellung der Quadropole, denn die an beiden Anlagen ermittelten RSF-Werte stimmen über den gesamten Massenbereich hinweg gut überein. Daher wird angenommen, dass bei Verwendung der Sauerstoff-Quelle durch die unterschiedliche Geometrie ein unterschiedlicher Anteil an primärem Sauerstoff in den Detektor gelangt. Aus diesem Grund wurde Sauerstoff nicht in die Systematik einbezogen.

5 Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren für Zinkoxid

Element	verwendetes Sekundärion	Primärquelle	#Messungen/ #Messwerte	RSF (cm^{-3})
H	H ⁺	O	1/1	$2.05 \cdot 10^{22}$
Li	Li ⁺	O	3/5	$2.17 \cdot 10^{19}$
N	(NO) ⁻	Cs	3/4	$3.61 \cdot 10^{23}$
Na	Na ⁺	O	2/3	$8.38 \cdot 10^{18}$
Al	Al ⁺	O	4/8	$1.04 \cdot 10^{20}$
P	(PO ₂) ⁻	Cs	2/4	$8.59 \cdot 10^{21}$
	(PO) ⁺	O	1/1	$2.93 \cdot 10^{22}$
Cl	Cl ⁺	O	2/2	$3.34 \cdot 10^{23}$
	Cl ⁻	O	2/4	$1.97 \cdot 10^{19}$
	Cl ⁻	Cs	3/3	$1.26 \cdot 10^{21}$
Mn	Mn ⁺	O	1/1	$6.58 \cdot 10^{20}$
Fe	Fe ⁺	O	7/7	$1.23 \cdot 10^{21}$
Co	Co ⁺	O	2/2	$1.51 \cdot 10^{21}$
Ni	Ni ⁺	O	5/5	$4.25 \cdot 10^{21}$
Zn	Zn ⁺	O/Cs	(Matrix)	$4.05 \cdot 10^{22}$
	ZnO ⁻	O/Cs	(Matrix)	$4.05 \cdot 10^{22}$
Ga	Ga ⁺	O	3/3	$3.09 \cdot 10^{20}$
As	(AsO) ⁺	O	3/3	$2.25 \cdot 10^{22}$
	(AsO) ⁻	O	3/3	$6.12 \cdot 10^{20}$
	(AsO) ⁻	Cs	2/2	$1.68 \cdot 10^{22}$
Br	Br ⁺	O	1/1	$6.72 \cdot 10^{23}$
	Br ⁻	O	2/2	$1.88 \cdot 10^{19}$
	Br ⁻	Cs	2/2	$1.12 \cdot 10^{21}$
In	In ⁺	O	1/2	$1.84 \cdot 10^{21}$
I	I ⁻	O	-	-
	I ⁻	Cs	1/2	$3.61 \cdot 10^{21}$

Tabelle 5.3: Übersicht über die bestimmten RSF Werte. Für jeden Wert ist das detektierte Sekundärion, der Primärionenstrahl und die Anzahl erfolgreicher Messungen angegeben.

Matrix	I_{Matrix} eV	Steigung Dekaden/eV	Quelle
ZnO	9.39/13.6	0.70	diese Arbeit
InP	5.8/10.5	0.90	[WN90]
GaAs	6.0/9.8	0.92	[WN90]
Si	8.15	0.70	[WN90]
Al ₂ O ₃	6.0/13.6	≈0.4	[WN90]

Tabelle 5.4: Steigungen der primären log RSF vs. I Linien.

Die angegebenen Empfindlichkeiten basieren auf typischen Signalintensitäten von $5 \cdot 10^5$ pro Sekunde für die Zn-Matrix und 10 pro Sekunde für den stets vorhandenen Untergrund. Bei einem gegebenen RSF-Wert berechnet sich dann die Empfindlichkeit S , d.h. die minimal messbare Konzentration, wie folgt:

$$S = RSF \frac{10}{5 \cdot 10^5} = RSF \cdot 2 \cdot 10^{-5}$$

Damit liegen die Empfindlichkeiten im Bereich von etwa $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ für Natrium bis hin zu $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für Stickstoff. Bei einigen Sekundärionen kann die Empfindlichkeit aber durch Überlagerungen mit anderen Signalen noch schlechter sein. Der derart abgeschätzte Wert stellt somit nur die bestmögliche Empfindlichkeit dar.

5.3.2 Einordnung der Faktoren in eine Systematik

In Abschnitt 4.3.3 wurde eine Systematik vorgestellt, in die sich die relativen Empfindlichkeitsfaktoren für eine bestimmte Matrix in Abhängigkeit von ihrem Ionisationspotenzial bzw. ihrer Elektronenaffinität einordnen lassen. Im Folgenden soll versucht werden, diese Systematik auch für die ermittelten RSF-Werte für ZnO anzuwenden.

Positive Sekundärionen

In Abbildung 5.10 sind die ermittelten RSF-Werte für positive Sekundärionen in Abhängigkeit von ihrem Ionisationspotenzial aufgetragen. Zur Verdeutlichung der Systematik wurden analog zu Abbildung 4.8 Linien eingezeichnet:

Die *Hauptlinie* (Gruppen 1, 3 bis 8, 13 bis 16) wird definiert durch die Faktoren für Li, Na, Br, P, Ga, Al, In, Mn, Fe und As. Wegen des unerwartet hohen RSF-Werts von In wurde dieser nicht in die Bestimmung der Hauptlinie mit einbezogen. Die Steigung dieser Linie beträgt 0.70 ± 0.05 Dekaden/eV und liegt damit in etwa im Bereich der Werte aus [WN90], von denen einige in Tabelle 5.4 zum Vergleich angegeben sind.

Der *Nebenast* mit negativer Steigung für Elemente mit sehr hohem Ionisationspotential ($IP > 11\text{eV}$) konnte durch die Empfindlichkeitsfaktoren für Br, Cl und H bestimmt werden. Er weist wie erwartet eine negative Steigung von -0.65 Dekaden/eV auf und ist nahezu

5 Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren für Zinkoxid

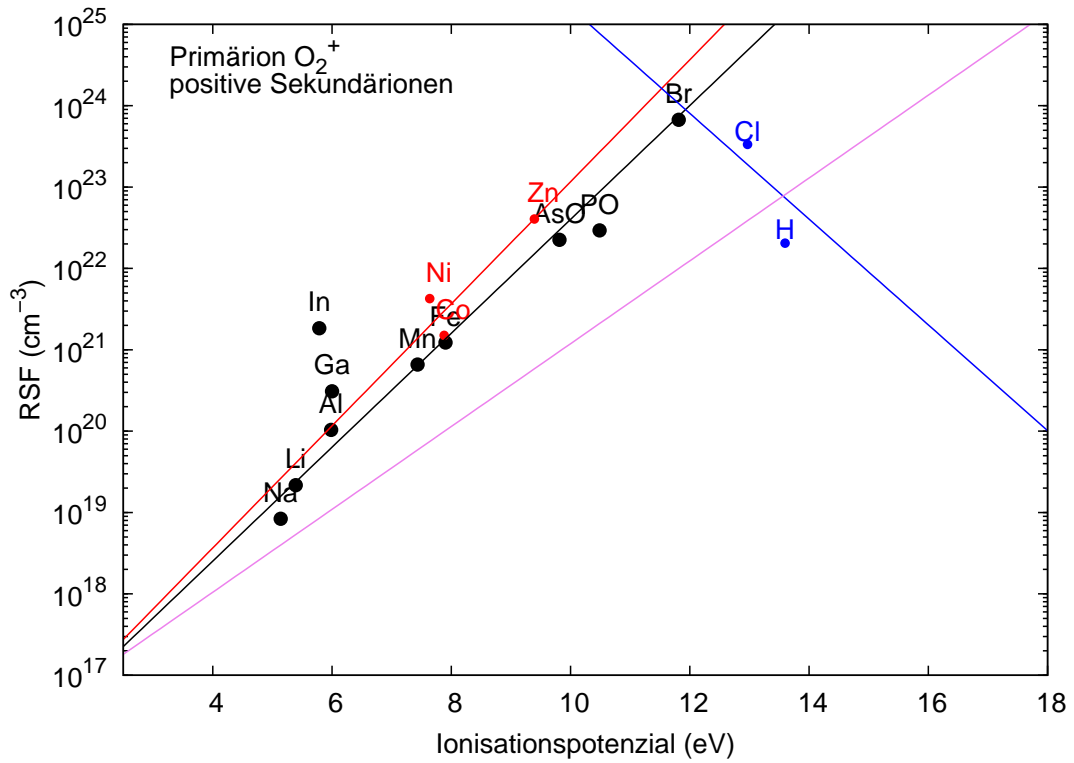


Abbildung 5.10: Übersicht über alle bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren (RSF) für positive Sekundärionen, aufgetragen gegen das jeweilige Ionisationspotenzial.

senkrecht zur Hauptlinie.

Die Elemente Ni, Co und Zn liegen auf der *Nebengeraden* mit Elementen der Gruppen 9, 10 und 11. Diese liegt nur leicht verschoben zur Hauptlinie, weist aber eine etwas größere Steigung von 0.75 Dekaden/eV auf.

Der Zweig mit den *Erdalkalimetallen* (Gruppe 2), sowie der für die *Edelgase* (Gruppe 18), konnte mangels Datenpunkten nicht direkt bestimmt werden. Anhand der in [WN90] publizierten Ergebnisse an Silizium wurde die Linie für die Erdalkalimetalle dennoch wie folgt abgeschätzt: Für Mg und Be mit Ionisationspotenzialen von 7.65 eV bzw. 9.32 eV wurden die RSF auf der Hauptlinie bestimmt und durch 12 bzw. 26 geteilt; die Erdalkalilinie wurde dann durch diese beiden Punkte gelegt.

Negative Sekundärionen

Die bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren für den Nachweis negativer Sekundärionen in ZnO sind in Abbildung 5.11 gegen die entsprechende Elektronenaffinität aufgetragen.

Zunächst wurde versucht, die in Abbildung 4.9 als a, b und c bezeichneten Linien einzuzichnen. Für Sauerstoff als Primärionenquelle standen dafür die RSF-Werte für Zn und As, für die Cäsium-Quelle die Werte für Zn, P, N und As zur Verfügung. Wegen der geringen Anzahl an Messpunkten schien eine Differenzierung nach drei verschiedenen Linien hier nicht sinnvoll und es wurde jeweils nur eine einzige Linie aus den Messpunkten konstruiert.

Anschließend wurde an Hand der Halogene eine waagerechte Linie eingezeichnet, die den konstanten RSF-Wert kennzeichnet. Der Wert beträgt $1.93 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ für Sauerstoff und $1.72 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ für Cäsium als Primärion.

Der Schnittpunkt der in Abbildung 5.11 (b) eingezeichneten Linien stellt somit den gesuchten Grenzwert für die Elektronenaffinität dar. Er liegt bei $1.5 \pm 0.6 \text{ eV}$ für Sauerstoff und bei $1.3 \pm 0.6 \text{ eV}$ für Cäsium. Der angegebene Fehler wurde aus der Differenz der Elektronenaffinität von P bzw. As und der von Si abgeschätzt, da diese Elemente laut Theorie auf den Linien a, b und c liegen sollten. Dies berücksichtigt den Fall, dass Elemente, die zur Ermittlung der Steigung verwendet wurden, eigentlich auf einer anderen Linie liegen.

In der Abbildung ist zudem noch zu erkennen, dass man bei Verwendung von Sauerstoff als Primärion empfindlicher für negative Sekundärionen ist als mit Cäsium. Da bei Verwendung von Cs allerdings die absoluten Intensitäten aller Signale im Vergleich höher sind, ist es dennoch von Vorteil, diese Quelle zu verwenden.

5.3.3 Inter- und Extrapolation weiterer RSF-Werte

Aus den im vorangegangenen Abschnitt bestimmten Linien wurden die Empfindlichkeitsfaktoren einiger Elemente in ZnO inter- bzw. extrapoliert.

5 Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren für Zinkoxid

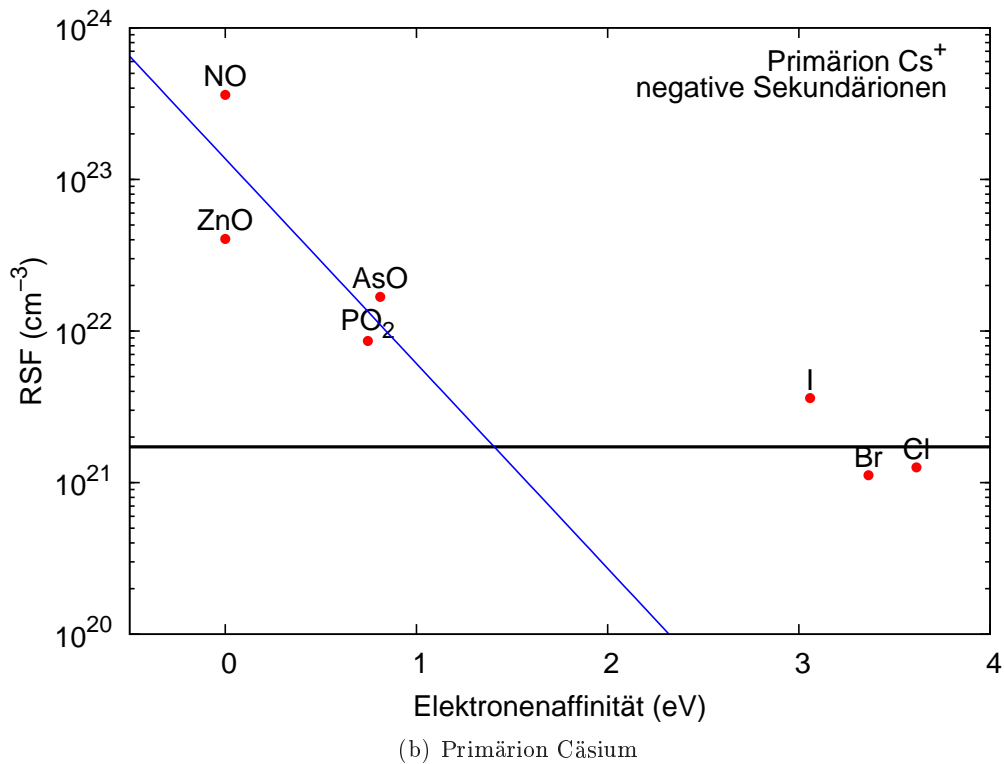
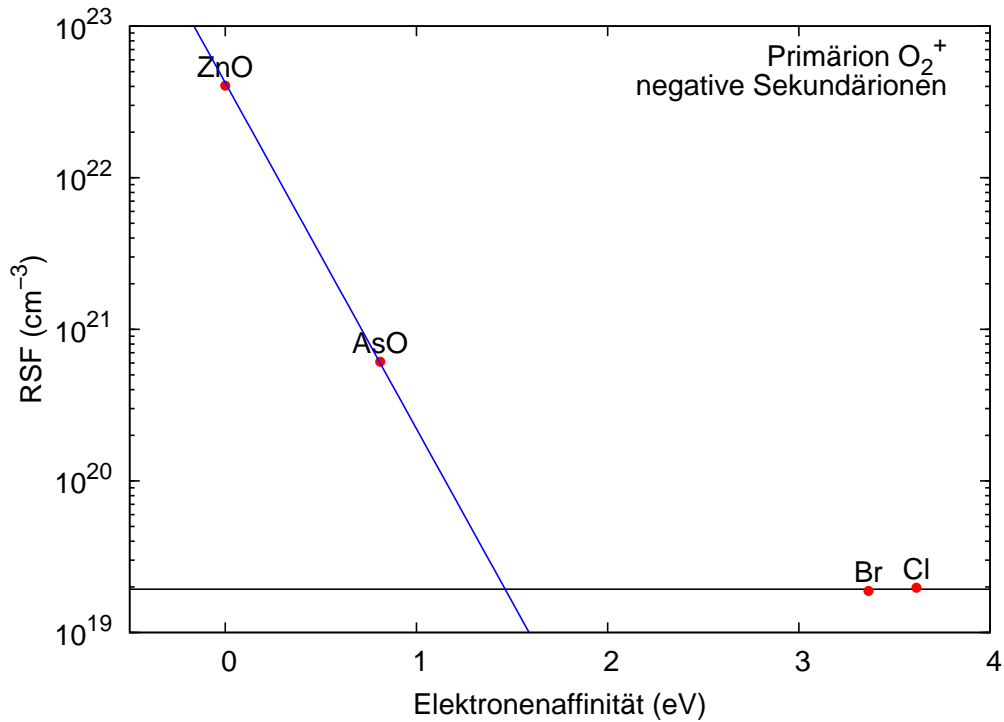


Abbildung 5.11: Übersicht über alle bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren (RSF) für negative Sekundärionen bei Verwendung von Sauerstoff bzw. Cäsium als Primärionenquelle, aufgetragen gegen die jeweilige Elektronenaffinität.

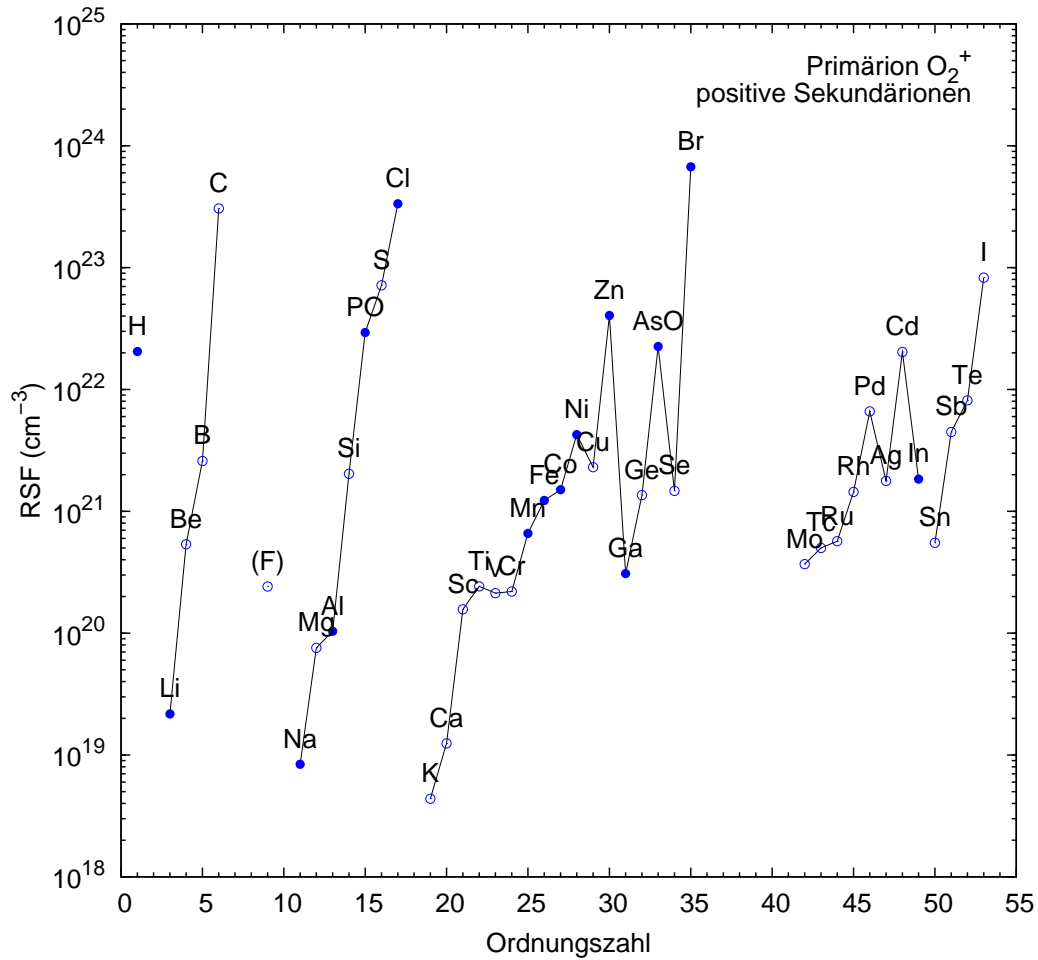


Abbildung 5.12: Übersichtgraph mit den bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren (ausgefüllte Kreise) sowie den abgeschätzten Faktoren (hohle Kreise), aufgetragen gegen die Ordnungszahl. Die Linien verbinden Elemente mit benachbarten Ordnungszahlen.

Positive Sekundärionen

Bei den positiven Sekundärionen waren dies auf der Hauptlinie die Elemente B, C, Si, S, K, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Ge, Se, Mo, Tc, Ru, Sn, Sb, Te und I. Auf der Nebengeraden wurden die RSF für die Elemente Cu, Rh, Pd, Ag, Cd und Au bestimmt. Die Erdalkalilinie, die wie oben beschrieben abgeschätzt wurde, diente zur Bestimmung von Be, Mg und Ca. Die Edelgase wurden nicht extrapoliert, da die Krümmung der entsprechenden Linie unbekannt ist. Eine graphische Übersicht über alle bestimmten RSF, aufgetragen gegen die Ordnungszahl des Elements, ist in Abbildung 5.12 zu sehen. Die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in der Übersichtstabelle 5.6.

Vergleicht man die aufgestellte Systematik mit der anderer Systeme aus [WSM89], so stellt man eine generelle Übereinstimmung in den relativen Veränderungen der RSF fest. Eine Ausnahme ist dabei der Wert für Fluor, der mit etwa $2.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ sehr niedrig

5 Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren für Zinkoxid

erscheint. Ursache einer möglichen Abweichung ist das sehr hohe Ionisationspotenzial von Fluor von 17.42 eV: Der RSF-Wert wird damit sehr stark extrapoliert und kleine Fehler bei der Bestimmung des Nebenast wirken sich sehr stark aus. Ließe man z.B. den etwas ungenauen Wert für Wasserstoff außen vor, so ergäbe sich ein wesentlich flacherer Nebenast und ein RSF für Fluor von $5 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$. Auf Grund dieser Unsicherheit wurde der Wert in der Abbildung in Klammern gesetzt.

Negative Sekundärionen

Bei den negativen Sekundärionen beschränkt sich auf Grund der wenigen verfügbaren Daten die Abschätzung auf Elemente mit einer Elektronenaffinität oberhalb des Grenzwerts. Bei diesen wird der Empfindlichkeitsfaktor als konstant angenommen. Da der Grenzwert allerdings nur sehr ungenau geschätzt werden konnte, wurde die obere Grenze (2.1 eV) dafür angenommen. Damit verbleiben nur noch die Elemente S, Cl, Se, Br und I. Für sie wird, sofern ihr RSF nicht gemessen wurde, ein Empfindlichkeitsfaktor von $1.72 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ bei Beschuss mit Cs^+ -Ionen bzw. von $1.93 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ bei Verwendung von O_2^+ als Primärion bestimmt.

Ion	RSF cm^{-3}	Quelle	Messungen	Ion	RSF cm^{-3}	Quelle	Messungen
H^+	$2.0 \cdot 10^{22}$	O	1	Zn^+	$4.1 \cdot 10^{22}$	O	(Matrix)
Li^+	$2.2 \cdot 10^{19}$	O	3	$(ZnO)^-$	$4.1 \cdot 10^{22}$	Cs	(Matrix)
Be^+	$5.4 \cdot 10^{20}$	O	(b)	$(ZnO)^-$	$4.1 \cdot 10^{22}$	O	(Matrix)
B^+	$2.6 \cdot 10^{21}$	O	(b)	Ga^+	$3.1 \cdot 10^{20}$	O	3
C^+	$3.1 \cdot 10^{23}$	O	(b)	Ge^+	$1.4 \cdot 10^{21}$	O	(b)
$(NO)^-$	$3.6 \cdot 10^{23}$	Cs	4	$(AsO)^+$	$2.3 \cdot 10^{22}$	O	3
F^+	$2.4 \cdot 10^{20}$	O	(b)	$(AsO)^-$	$1.7 \cdot 10^{22}$	Cs	3
Na^+	$8.4 \cdot 10^{18}$	O	2	$(AsO)^-$	$6.1 \cdot 10^{20}$	O	3
Mg^+	$7.6 \cdot 10^{19}$	O	(b)	Se^+	$1.5 \cdot 10^{21}$	O	(b)
Al^+	$1.0 \cdot 10^{20}$	O	4	Se^-	$1.7 \cdot 10^{21}$	Cs	(b)
Si^+	$2.0 \cdot 10^{21}$	O	(b)	Se^-	$1.9 \cdot 10^{19}$	O	(b)
PO^+	$2.9 \cdot 10^{22}$	O	1	Br^+	$6.7 \cdot 10^{23}$	O	1
$(PO_2)^-$	$8.6 \cdot 10^{21}$	Cs	4	Br^-	$1.1 \cdot 10^{21}$	Cs	2
S^+	$7.2 \cdot 10^{22}$	O	(b)	Br^-	$1.9 \cdot 10^{19}$	O	3
S^-	$1.7 \cdot 10^{21}$	Cs	(b)	Mo^+	$3.7 \cdot 10^{20}$	O	(b)
S^-	$1.9 \cdot 10^{19}$	O	(b)	Tc^+	$5.0 \cdot 10^{20}$	O	(b)
Cl^+	$3.3 \cdot 10^{23}$	O	2	Ru^+	$5.7 \cdot 10^{20}$	O	(b)
Cl^-	$1.3 \cdot 10^{21}$	Cs	3	Rh^+	$1.4 \cdot 10^{21}$	O	(b)
Cl^-	$2.0 \cdot 10^{19}$	O	4	Pd^+	$6.6 \cdot 10^{21}$	O	(b)
K^+	$4.4 \cdot 10^{18}$	O	(b)	Ag^+	$1.8 \cdot 10^{21}$	O	(b)
Ca^+	$1.2 \cdot 10^{19}$	O	(b)	Cd^+	$2.0 \cdot 10^{22}$	O	(b)
Sc^+	$1.6 \cdot 10^{20}$	O	(b)	In^+	$1.8 \cdot 10^{21}$	O	1
Ti^+	$2.4 \cdot 10^{20}$	O	(b)	Sn^+	$5.5 \cdot 10^{20}$	O	(b)
V^+	$2.1 \cdot 10^{20}$	O	(b)	Sb^+	$4.5 \cdot 10^{21}$	O	(b)
Cr^+	$2.2 \cdot 10^{20}$	O	(b)	Te^+	$8.1 \cdot 10^{21}$	O	(b)
Mn^+	$6.6 \cdot 10^{20}$	O	1	I^+	$8.3 \cdot 10^{22}$	O	(b)
Fe^+	$1.2 \cdot 10^{21}$	O	7	I^-	$3.6 \cdot 10^{21}$	Cs	2
Co^+	$1.5 \cdot 10^{21}$	O	2	I^-	$1.9 \cdot 10^{19}$	O	(b)
Ni^+	$4.3 \cdot 10^{21}$	O	5	Au^+	$3.1 \cdot 10^{22}$	O	(b)
Cu^+	$2.3 \cdot 10^{21}$	O	(b)				

Tabelle 5.6: Übersicht über alle experimentell bestimmten und berechneten RSF-Werte. Die mit (b) gekennzeichneten Faktoren wurden wie im Text angegeben berechnet.

5 Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren für Zinkoxid

6 Charakterisierung von undotiertem Zinkoxid

Vor der Durchführung von Experimenten zur Dotierung eines Festkörpers sollte zunächst untersucht werden, inwieweit im Ausgangsmaterial schon Verunreinigungen vorhanden sind. Erst auf dieser Grundlage ist es möglich, ungewollte Verunreinigungen von gezielten Dotierungen zu unterscheiden.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden daher zunächst die für diese Arbeit verwendeten ZnO Einkristalle hinsichtlich ihrer Verunreinigungen charakterisiert und es wird gezeigt, wie sich die Qualität der Kristalle durch ein Ausheilverfahren bei hohen Temperaturen verbessern lässt. Als Grundlage für die Tiefenskalierung von SIMS-Messungen wurde zudem die Abtrage rate von ZnO bestimmt.

Der zweite Abschnitt beschreibt homoepitaktisch gewachsene ZnO-Schichten und zeigt die Verbesserungen auf, die sich durch dieses Verfahren ergeben. Dabei wird gesondert auf die Bedeutung der Polarität des Substrats eingegangen.

6.1 Zinkoxid-Einkristalle

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ZnO Einkristalle waren (mit wenigen Ausnahmen) hydrothermal gewachsene, von der Firma CrysTec gelieferte Kristalle. Daher beziehen sich die im Folgenden angegebenen Werte auf mit diesem Wachstumsverfahren hergestellte Kristalle.

6.1.1 Verunreinigungen

Zur Bestimmung der Verunreinigungen mittels SIMS wurden sowohl Massenspektren als auch Tiefenprofile aufgenommen. Bei den Massenspektren wurde stets darauf geachtet, dass mindestens zwei Spektren vorab erstellt wurden. Dadurch sollte vermieden werden, dass eventuelle Verschmutzungen der Oberfläche die Messung verfälschten. Entsprechend wurden bei den Tiefenprofilen die Daten nur dann übernommen, wenn die Konzentrationen über die Tiefe hinweg unverändert blieben, was auch bei fast allen Messungen der Fall war.

Zur Umrechnung der gemessenen Intensitäten in atomare Konzentrationen wurde Gleichung 4.4 mit den in Kapitel 5 ermittelten RSF-Werten angewandt. Wegen der bei den Messungen beobachteten großen Variationen in den Verunreinigungskonzentrationen wur-

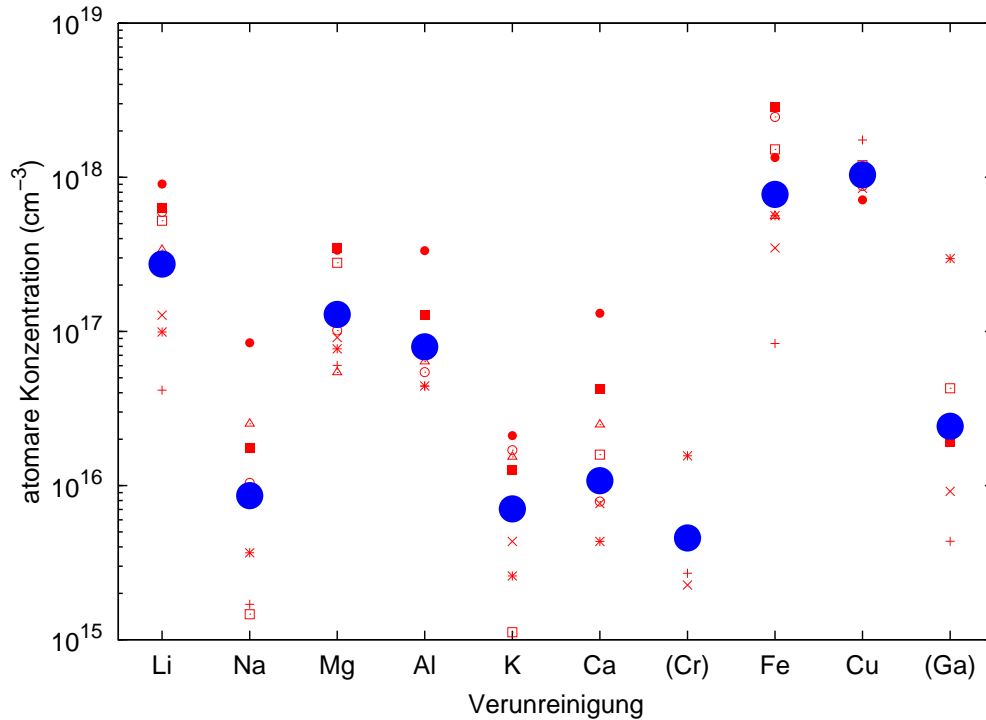


Abbildung 6.1: Vergleich der Verunreinigungskonzentration unterschiedlicher ZnO-Einkristalle der Firma CrysTec. Die größeren runden Punkte entsprechen den Mittelwerten. Die in Klammern gesetzten Elemente konnten nicht in allen Proben nachgewiesen werden.

den diese an insgesamt acht unterschiedlichen Einkristallen bestimmt. Abbildung 6.1 zeigt die ermittelten Konzentrationen in Abhängigkeit von der Verunreinigung, sowie zusätzlich die berechnete mittlere Konzentration. Die dabei betrachteten Elemente waren Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Fe, Cu und Ga. Die Konzentration von Ga lag in zwei Proben unterhalb der Nachweisgrenze, bei Cr war dies sogar bei fünf der Proben der Fall. Daher sind diese Elemente in der Abbildung auch mit Klammern gekennzeichnet.

Die Zahlenwerte sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Zum Vergleich sind einige Ergebnisse von Ohshima et al. angegeben, die hydrothermal gewachsene Kristalle der Firma Tokyo Denpa untersuchten und mittels ICP-MS die Konzentrationen der Verunreinigungen Li, K, Al und Fe bestimmten [OON⁺04]. Es lässt sich eine gute Übereinstimmung mit diesen Daten erkennen.

Schließlich lässt sich aus Abbildung 6.1 noch eine relativ starke Streuung der Konzentrationen ablesen, die bei den meisten Verunreinigungen bis zu 1.5 Größenordnungen entspricht. Diese große Variation weist auf die stark schwankende Qualität der gelieferten Einkristalle hin. So wurde schon in Abschnitt 2.2 erwähnt, dass es entscheidend ist, aus welcher Seite des ganzen Kristalls der Wafer herausgeschnitten ist. Daher ist es umso wichtiger, die verwendeten ZnO-Substrate bei jeder neuen Probenlieferung auf das Vorhandensein von Restverunreinigungen zu überprüfen.

	atomare Konzentration (cm^{-3})	
	diese Arbeit (SIMS) (Durchschnittswert)	Ohshima et al. (ICP-MS) (Bereich)
Li	$2.7 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{18}$
Na	$8.6 \cdot 10^{15}$	-
Mg	$1.3 \cdot 10^{17}$	-
Al	$8.0 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{18}$
K	$7.1 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{16}$
Ca	$1.1 \cdot 10^{16}$	-
Cr	$4.6 \cdot 10^{15}$	-
Fe	$7.8 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{18}$
Cu	$1.0 \cdot 10^{18}$	-
Ga	$2.4 \cdot 10^{16}$	-

Tabelle 6.1: Vergleich der Verunreinigungskonzentrationen in hydrothermalen Kristallen.

Die Quellen einiger Verunreinigungen ergeben sich aus dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen hydrothermalen Wachstumsprozess. So stammen die Elemente Li und K vermutlich aus den verwendeten LiOH bzw. KOH Lösungen und sind somit charakteristisch für hydrothermal gewachsene Kristalle. Gemäß Ohashi et al. können zudem die verwendeten polykristallinen ZnO-Quellen Al enthalten [OOS⁺04]. Auch der verwendete Platinbehälter kann durchaus Verunreinigungen enthalten, da Platin typischerweise nur mit einer chemischen Reinheit von 99,98% geliefert wird und Verunreinigungen aus dem Walzprozess enthält wie z.B. Fe.

Um nun zu klären, inwieweit diese Verunreinigungen auch tatsächlich während des Wachstumsprozess in den Einkristall gelangen können, erweist sich die Betrachtung des effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff} als nützlich. Diese z.B. für das Kristallwachstum in der Schmelze charakteristische Größe gibt an, welcher Anteil eines in der Schmelze gelösten Elements in den Kristall eingebaut wird. Auf das hydrothermale Wachstum angewandt entspricht dieser Koeffizient dem Verhältnis $k_{eff} = c_{Kristall}/c_{Lösung}$ und für $k_{eff} = 1$ würden alle vorhandenen Verunreinigungen so eingebaut wie die Kristallkomponenten. Damit eine Komponente eingebaut wird, muss allerdings zusätzlich noch die kristallographische Struktur sowie die Ionenladung übereinstimmen. Da der kationische Einbau an Stelle des Zn^{2+} zu erwarten ist, ergibt sich, dass bei einfach oder dreifach geladenen Kationen zusätzlich noch eine Ladungskompensation erfolgen muss. Dies kann z.B. über die beiden Ionen Li^+ und Fe^{3+} geschehen, deren Vorhandensein auf Grund des geschilderten Wachstumsprozesses zu erwarten ist.

Da die Zahlenwerte der Verteilungskoeffizienten für die hydrothermale Züchtung nicht bekannt sind, vergleicht man stattdessen die Ionenradien der in der Lösung vorhandenen Kationen mit dem Ionenradius von Zn^{+2} . Je ähnlicher sich die Radien sind, desto mehr nähert sich der Verteilungskoeffizient dem Wert 1. Diese Ionenradien und das entsprechende Verhältnis sind in Tabelle 6.2 für die interessierenden Kationen dargestellt, wobei die Ionenradien nach Goldschmidt et al. verwendet wurden [Kle74].

Ion	Radius	Radiusverhältnis Ion / Zn ²⁺
Zn ⁺²	0.85	-
Li ⁺	0.75	0.88
Na ⁺	1.0	1.18
Mg ⁺²	0.75	0.88
K ⁺	1.35	1.59
Ca ⁺²	1.05	1.24
Fe ⁺²	0.85	1.0
Cr ⁺²	0.8	0.94
Cu ⁺²	0.7	0.82
Ga ⁺³	0.65	0.76
Al ⁺³	0.55	0.65

Tabelle 6.2: Ionenradien der Kationen, die sich evtl. beim hydrothermalen Wachstum einbauen.

Die beiden einwertigen Ionen Li und K sind beide in der Ausgangslösung in etwa gleicher Konzentration vorhanden. Dass sich typischerweise dennoch eine Größenordnung mehr Lithium als Kalium in den Kristallen befindet, erklärt sich aus dem weitaus günstigeren Ionenradiusverhältnis des Li⁺ von 0.88 gegenüber 1.59 bei K⁺. Auch das Vorhandensein von Mg und Fe wird über die günstigen Verhältnisse (0.88 bzw. 1.0) plausibel.

Der Einbau von Cr²⁺ wäre, wenn man die Betrachtung auf den Ionenradius beschränkt, sehr gut möglich. Dass trotzdem nur so niedrige Konzentrationen nachgewiesen werden konnten, spricht für die Abwesenheit von Chrom im Wachstumsprozess. Für eine noch detailliertere Analyse der gefundenen Verunreinigungen müsste mehr über die konkreten Herstellungsbedingungen bekannt sein.

6.1.2 Substratverbesserung durch Temperung

Die Verfügbarkeit von ZnO-Einkristallen als Substrate ist die Grundlage für die Herstellung qualitativ hochwertiger Schichten durch epitaktische Verfahren wie der chemischen Gasphasenepitaxie (CVD). Die Substrate müssen neben einer hohen Kristallinität eine möglichst defektfreie Oberfläche mit regulären Kristallstufen aufweisen, um ein 2D-Wachstum zu erzielen.

Eine mögliche Vorbehandlung ist das thermische Ätzen. In der Arbeit von Neumann wurden ZnO-Einkristalle mindestens 60 Minuten bei Temperaturen von 650°C bis hin zu 1150°C unter O₂-Fluss ausgeheilt [Neu06]. Die Abbildung der Oberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie offenbarte, dass sich bei der höchsten verwendeten Temperatur von 1150°C atomare Stufen auf der O-polaren Oberfläche bildeten, wobei die Stufenhöhe genau einer c-Achsgitterkonstante entsprach. Dabei blieb die sehr gute Kristallinität der Oberfläche erhalten.

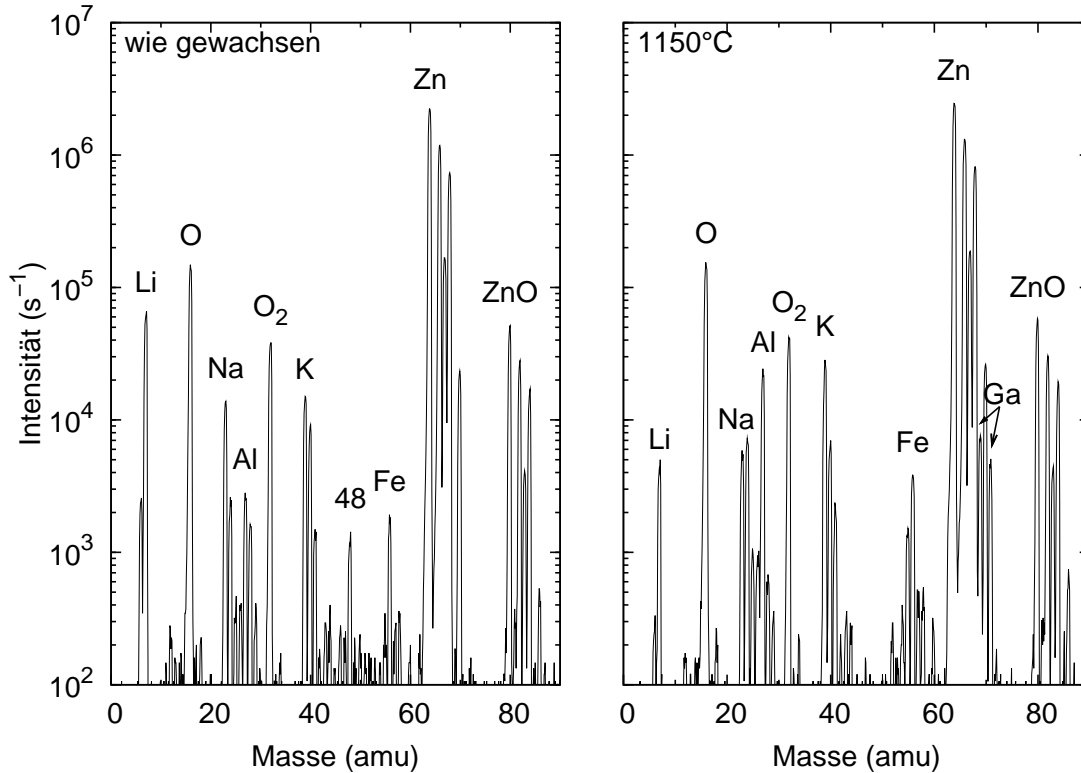


Abbildung 6.2: Einfluss einer Temperaturbehandlung bei 1150°C auf ein ZnO-Substrat. Man erkennt den Rückgang der Alkalimetalle Li und Na. Die Zunahme von Al und Ga erklärt sich über die Verunreinigungen im Temperofen.

Neben einer Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit ist bei so hohen Temperaturen damit zu rechnen, dass sich durch Diffusion Veränderungen in den Restverunreinigungen ergeben. Dies kann zum einen durch Ausdiffusion vorhandener Elemente geschehen, andererseits aber auch durch Eindiffusion von Verunreinigungen, die von der Oberfläche kommen. Daher wurden mittels SIMS die Verunreinigungen in einer typischen hydrothermal gewachsenen Probe einmal direkt nach der Lieferung durch den Hersteller und einmal nach einer 60-minütigen Temperung bei 1150°C bestimmt. Die entsprechenden Massenspektren sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Dabei wurde zur besseren Vergleichbarkeit das zweite Spektrum so skaliert, dass das Matrixsignal ^{64}Zn mit dem des ersten Spektrums übereinstimmt.

Man beobachtet eine geringere Konzentration des Li und des Na in der getemperten Probe. Vermutlich sind diese Elemente während der Temperung ausdiffundiert. Der erhöhte Ga- und Al-Gehalt lässt sich auf Verunreinigungen im verwendeten Ofen zurückführen. Die im Spektrum der ungetemperten Probe beobachtete Masse 48 konnte nicht zugeordnet werden, denn das mögliche Molekölion O_3^+ müsste dann genauso intensiv im Spektrum der getemperten Probe erscheinen.

Mit Hilfe der vorab bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren konnte eine Quantifizierung der Messdaten durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 dargestellt, wobei die

	atomare Konzentration (cm^{-3})		Verhältnis nachher / vorher
	vor dem Tempern	nach dem Tempern	
Li	$3.4 \cdot 10^{17}$	$2.3 \cdot 10^{16}$	0.067
Na	$2.5 \cdot 10^{16}$	$9.8 \cdot 10^{15}$	0.39
Mg	$5.4 \cdot 10^{16}$	$1.4 \cdot 10^{17}$	2.6
Al	$6.4 \cdot 10^{16}$	$5.0 \cdot 10^{17}$	7.8
K	$1.5 \cdot 10^{16}$	$2.6 \cdot 10^{16}$	1.7
Ca	$2.5 \cdot 10^{16}$	$1.8 \cdot 10^{16}$	0.7
Cr	nicht nachweisbar	$1.5 \cdot 10^{16}$	> 1
Fe	$5.6 \cdot 10^{17}$	$1.0 \cdot 10^{18}$	1.8
Cu	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	-
Ga	nicht nachweisbar	$7.8 \cdot 10^{17}$	>1

Tabelle 6.3: *Veränderung der Konzentrationen einiger Verunreinigungen in einem ZnO Kristall nach der Temperaturbehandlung bei 1150°C. Ein Verhältnis (nachher / vorher) größer als 1 bedeutet eine Zunahme, ein Verhältnis kleiner 1 eine Abnahme der Konzentration.*

letzte Spalte das Verhältnis der atomaren Konzentrationen nach und vor dem Tempern darstellt.

Leitfähigkeitsmessungen ergaben eine Zunahme der Leitfähigkeit durch die Temperung (siehe [GNVM07]). Die Konzentration der Ladungsträger bei Raumtemperatur erhöhte sich in dem vormals hochohmigen Substrat von $2.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ auf $1.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Eine mögliche Erklärung ergibt sich aus der gemessenen Abnahme der Li-Konzentration, denn Li bildet Akzeptoren aus, die vorhandene residuelle, flache Donatoren kompensieren können. Nach dem Tempern entfällt diese Kompensation teilweise und die Leitfähigkeit erhöht sich.

6.1.3 Abtragraten

Für diese Arbeit wurden zunächst gemäß Gleichung 4.2 die Abtragraten an verschiedenen Proben bestimmt und anschließend gemittelt. Die Bestimmung der jeweiligen Schichtdicken erfolgte dabei durch die in Abschnitt 4.3.1 angegebenen Techniken.

Als Primärion wurde Sauerstoff mit einer Energie von 6 keV und einem Einfallswinkel von 45° verwendet. Für die Cäsium-Primärionenquelle standen zuwenige Daten zur Verfügung, so dass auf eine Mittelung der Werte verzichtet wurde. Ein probenspezifischer Faktor, der die Abtragraten wesentlich beeinflusst, ist neben der Matrix u.a. auch die Kristallorientierung. Alle hier aufgeführten Messungen wurden an c-Achsen-orientiertem Zinkoxid durchgeführt.

In Abbildung 6.3 sind für beide SIMS-Anlagen die gemessenen Kratertiefen gegen die Messzeit aufgetragen. Um die bei verschiedenen Abtragflächen und Primärionenströmen durchgeführten Messungen miteinander vergleichen zu können, wurden die Messzeiten so normiert, dass sie jeweils einer Messung mit einem Primärionenstrom von 50 nA und einer Fläche von $250 \mu\text{m} \cdot 250 \mu\text{m}$ entsprechen.

Die Abtragraten ergibt sich in dieser Darstellung durch die eingezeichnete lineare Kur-

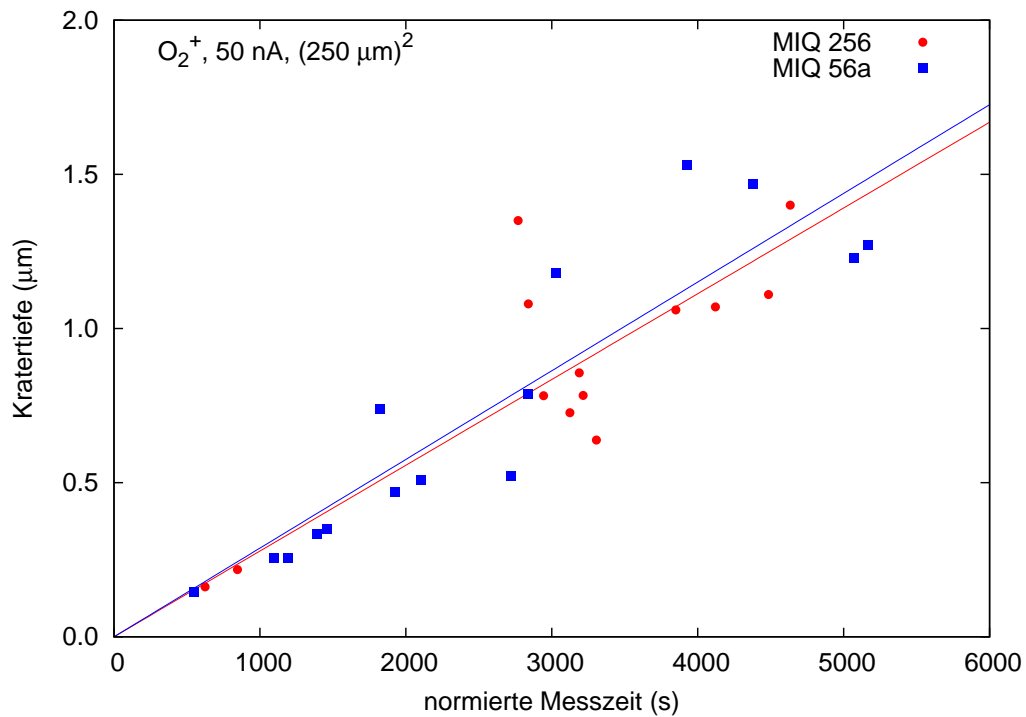


Abbildung 6.3: Bestimmung der Abtragate aus den gemessenen Kratertiefen für die beiden Anlagen MIQ 256 und MIQ 56a. Die Messzeiten wurden auf die im Text angegebenen Standard-Messbedingungen normiert. Die eingezeichneten Geraden sind lineare Kurvenanpassungen.

venanpassung und beträgt 0.278 nm/s für die MIQ256 und 0.287 nm/s für die MIQ56a. Allerdings streuen die Messwerte insbesondere bei langen Messzeiten relativ stark, so dass für eine exakte Bestimmung im Einzelfall immer eine nachträgliche Profilometrie-Messung durchgeführt werden sollte. Für eine grobe Abschätzung ist die Abtragate dennoch sehr hilfreich.

Aus Gleichung 4.1 lässt sich aus der Abtragate auf die Zerstäubungsausbeute schließen. Der so bestimmte Wert liegt für ZnO bei 2.33 für die MIQ256 und bei 2.25 für die MIQ56a. Ein Vergleich mit Literaturwerten ist schwierig, da die Zerstäubungsrate wesentlich vom Einfallswinkel und der Primärionenenergie abhängt. So wird etwa für das Materialsystem GaAs in [VBR89] eine Zerstäubungsausbeute von 3.6 genannt, während [WSM89] den Wert zu 1.99 bestimmt.

6.2 Homoepitaktisch gewachsenes Zinkoxid

Die im vorherigen Abschnitt charakterisierten Substrate waren die Grundlage für die Homoepitaxie mittels chemischer Gasphasendeposition (CVD). Durch ein solches homoepitaktisches Wachstum können Schichten hoher Güte erzeugt werden, u.a. weil es keine Gitterfehlpassung gibt. In den folgenden beiden Abschnitten werden solche Proben mittels SIMS hinsichtlich der Verunreinigungen charakterisiert. Der genaue Herstellungsprozess ist in [Neu06] beschrieben, wo auch weitere Messungen an diesen Proben aufgeführt sind.

6.2.1 Verunreinigungen

In Abbildung 6.4 ist ein repräsentatives Tiefenprofil einer homoepitaktisch gewachsenen ZnO-Schicht dargestellt. Die gemessenen Intensitäten wurden dabei in Konzentrationen umgerechnet. Man erkennt bei einer Tiefe von etwa 400 nm einen starken Anstieg aller Konzentrationen, der den Übergang von der epitaktischen Dünnschicht zum einkristallinen Substrat kennzeichnet. Am deutlichsten ändert sich das Lithium-Signal, das in der Dünnschicht typischerweise ein bis zwei Größenordnungen unter dem Niveau im Volumenkristall liegt. Auch Aluminium zeigt ein ähnliches Verhalten, wobei es in der Dünnschicht schon nahe an der Nachweisgrenze liegt. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich bei der verwendeten Wachstumstemperatur von 700°C die genannten Verunreinigungen aus dem Substrat nicht in der Schicht einbauen.

Die beiden Elemente Natrium und Calcium zeigen einen starken Anstieg der Signalintensität am Schichtübergang, unterscheiden sich aber sonst kaum hinsichtlich der Konzentrationen im Kristall bzw. in der Dünnschicht.

Die vorgestellte Messung, die typisch für derart gewachsene Schichten ist, zeigt, dass die Bestimmung des Schichtübergangs durch den Anstieg residueller Verunreinigungen wie Li, Na, Al oder Ca möglich ist. Damit steht eine geeignete Methode zur Dickenbestimmung

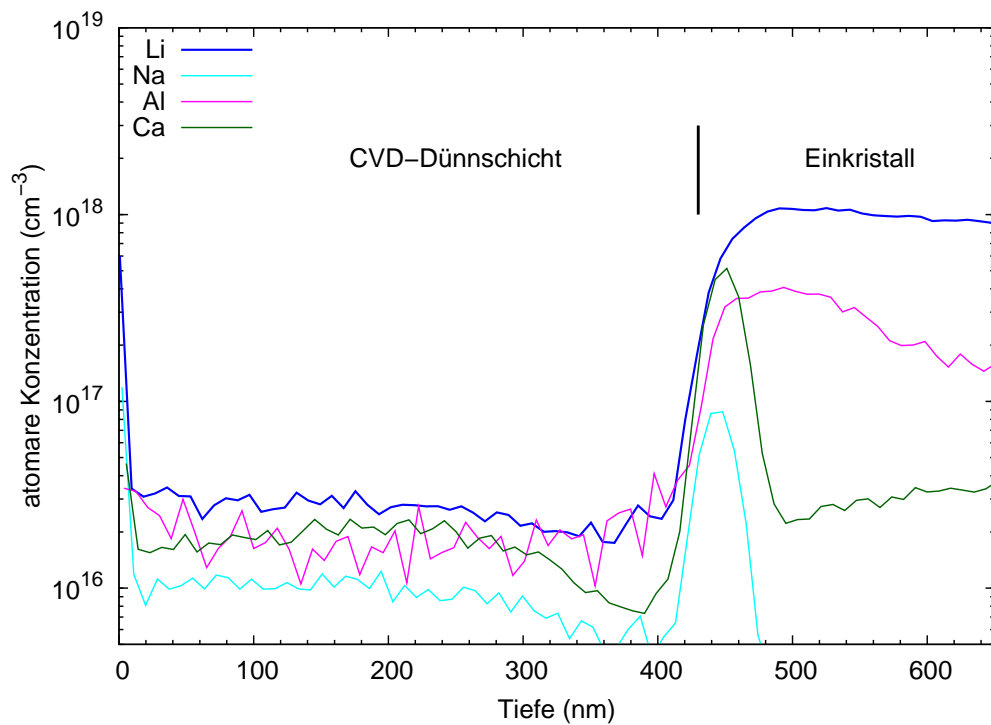


Abbildung 6.4: Bestimmung der Dicke einer homoepitaktisch gewachsenen Schicht. Die Grenzfläche zum Substrat ist z.B. durch den Anstieg von Li und Al erkennbar. Die Signale einiger Elemente, wie z.B. Na und Ca, zeigen an der Grenzschicht hohe Intensitäten.

homoepitaktisch gewachsener ZnO-Schichten zur Verfügung, was sich für die Wachstumskontrolle als unerlässlich erweist.

6.2.2 Einfluss der Substratpolarität

Während die Bedeutung der kristallinen Güte und der chemischen Reinheit eines Substrats für eine erfolgreiche Epitaxie direkt einsichtig sind, gibt es noch einen weiteren, nicht so offensichtlichen Faktor, der das Wachstum bestimmen kann. Dabei handelt es sich um die Polarität des verwendeten Substrats. So berichten Sumiya und Mitarbeiter, dass beim homoepitaktischen Wachstum von GaN die Polarität des Substrats eine wesentliche Rolle hinsichtlich des Einbaus von Verunreinigungen spielt. Demnach bauen sich z.B. die Elemente C, O und Al wesentlich besser in Dünnschichten ein, wenn auf N-polarem GaN gewachsen wird.[SYOF00]

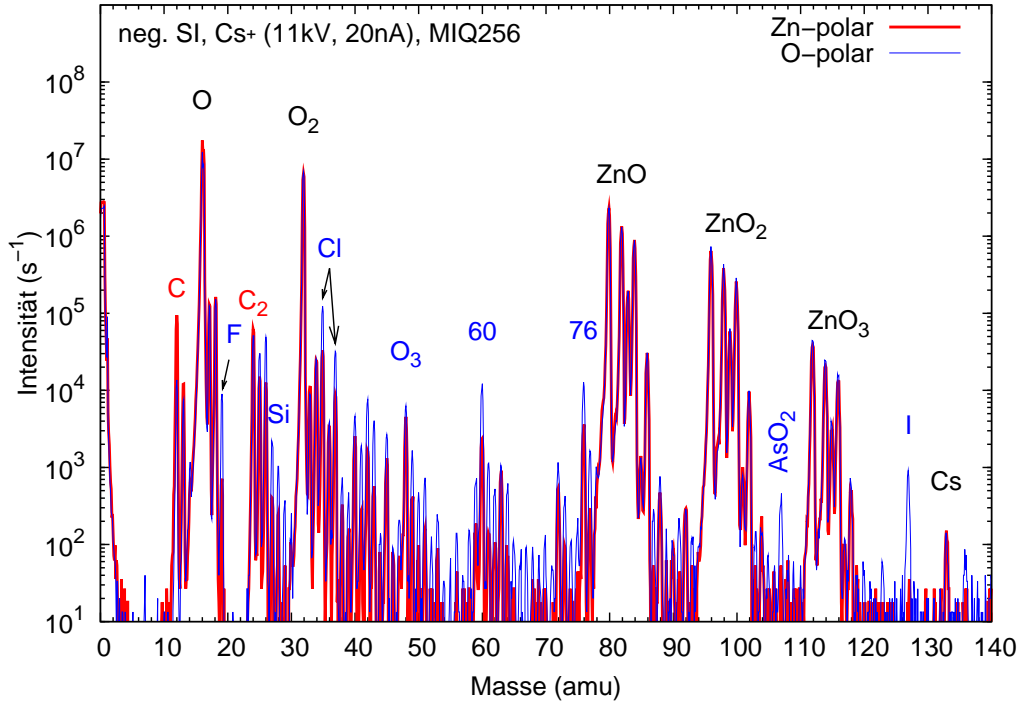
Derartige Untersuchungen wurden für ZnO bisher noch nicht durchgeführt.

Um den Einfluss der Polarität zu überprüfen wurden zwei Schichten mit identischen Wachstumsparametern, aber auf Substraten unterschiedlicher Polarität gewachsen. Anschließend wurden die Proben in der SIMS gemessen und für die Schichten repräsentative Spektren ausgewählt. Abbildung 6.5 zeigt solche Massenspektren: Jede Teilabbildung zeigt einen Messmodus (d.h. negative Sekundärionen bzw. positive Sekundärionen), und in jeder Abbildung entspricht die rote Kurve der Messung an einer Schicht auf Zn-polarem ZnO und die blaue Kurve der Messung an einer identisch gewachsenen Schicht auf O-polarem ZnO.

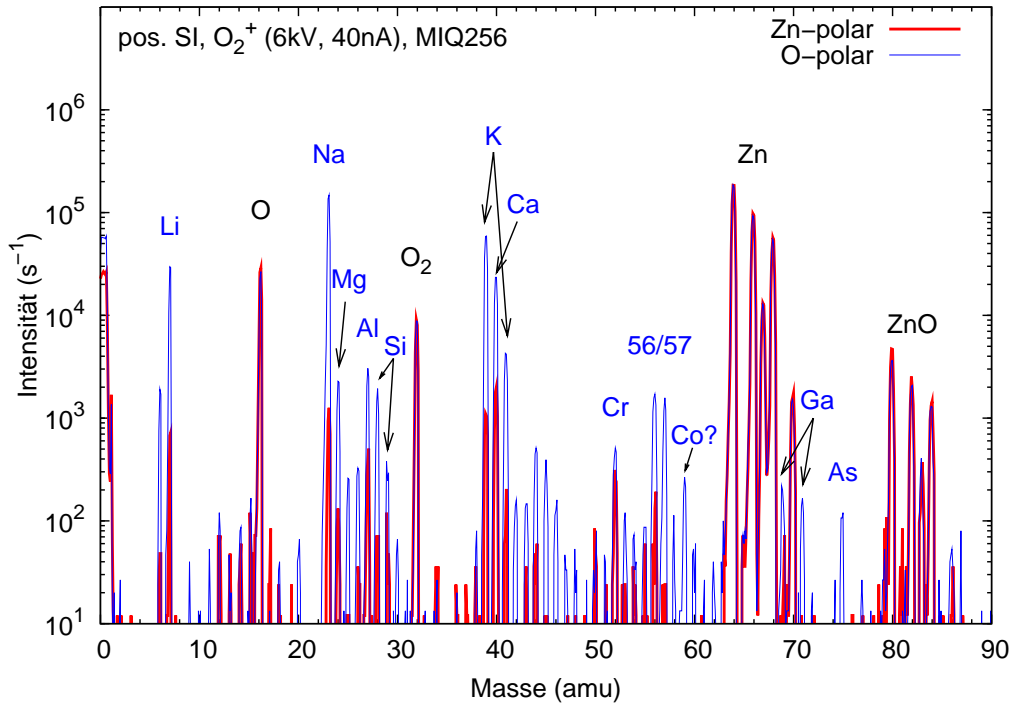
Bei den auf O-polarem ZnO gewachsenen Schichten wurden höhere Konzentration fast aller Verunreinigungen gefunden. Dazu zählen die mittels positiven Sekundärionen detektierten Elemente Li, Na, Mg, Al, Si, K und Ca. Bei den negativen Sekundärionen wurde ein erhöhtes Vorkommen der Halogene F, Cl und I gefunden. Ob bei Br ein ähnlicher Trend vorliegt, kann wegen der schlechten Nachweisgrenze von Brom durch die Überlagerung des benachbarten ZnO-Signals nicht eindeutig festgestellt werden, wenngleich sich auch hier bei der O-polaren Probe ein ^{79}Br -Signal erahnen lässt.

Es konnten nicht alle Sekundärionen eindeutig zugeordnet werden. Bei den negativen Ionen sind dies die Massen 60 und 76, bei denen es sich vermutlich um kohlenstoff- oder siliziumhaltige Molekülionen handelt. Im Spektrum der positiven Sekundärionen sind die Massen 57 und 56 unklar. Dabei handelt es sich nicht um Eisen, da sonst das Nebenisotop ^{54}Fe deutlicher zu sehen sein müsste. Das bei der Massenzahl 59 auftretende Signal könnte Cobalt zugeordnet werden. Da eine solche Verunreinigung aber nicht zu erwarten ist und die Identifikation mangels vorhandener Nebenisotope nicht eindeutig ist, bleibt die genaue Zuordnung offen.

In beiden Spektren finden sich Hinweise auf Arsen (As^+ bei Masse 75 für positive Sekundärionen, $(\text{AsO}_2)^-$ bei Masse 107 für negative Sekundärionen). Es ist allerdings davon auszugehen, dass es sich hierbei um Verunreinigungen in der Messkammer bzw. an der Ionenoptik handelt, deren Quelle die unmittelbar vorangegangenen Messungen an stark Arsen-



(a) negative Sekundärionen



(b) positive Sekundärionen

Abbildung 6.5: Repräsentative Massenspektren von homoepitaktisch hergestellten ZnO-Dünnschichten auf Substraten unterschiedlicher Polarität.

dotiertem ZnO sind.

Insgesamt erkennt man aus diesem stichprobenartigen Vergleich zwischen den Dünnschichten, dass abhängig von der Polarität des Substrats große Unterschiede in den Verunreinigungen bestehen. Dabei zeigt sich, dass die auf Zink-polarem Substrat gewachsenen Proben deutlich weniger residuelle Verunreinigungen aufweisen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der in Abschnitt 2.2 vorgestellten Beobachtung, dass sich beim hydrothermalen Wachstum auf der Sauerstoff-polaren Seite wesentlich mehr Verunreinigungen einbauen.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wurden die SIMS-Messungen an hydrothermal gewachsenen Zinkoxid-Einkristallen und homoepitaktisch gewachsenen Schichten vorgestellt.

Die Einkristalle, die als Substrate für ein Schichtwachstum dienen, wurden hinsichtlich ihrer Verunreinigungen untersucht. Die ermittelten Konzentrationen für die Elemente Li, Al, K und Fe stimmen mit den bereits bekannten Ergebnissen anderer Gruppen überein. Zusätzlich wurden noch die durchschnittlichen Konzentrationen für die Elemente Na, Mg, Ca, Cr, Cu und Ga bestimmt. Die absoluten Zahlen zeigen auf, dass insbesondere die Elemente Li, Mg, Al, Fe und Cu in relativ hohen Konzentrationen von über 10^{17} cm^{-3} vorkommen, während Na, K, Ca, Cr zumeist unterhalb von 10^{16} cm^{-3} liegen. Das vermehrte Auftreten mancher Elemente, z.B. Li und Fe, lässt sich über das Vorhandensein während des hydrothermalen Wachstumsverfahrens in Kombination mit einem guten Verteilungskoeffizienten erklären.

Als naheliegende Methode zur Substratverbesserung kommt die thermische Vorbehandlung in Frage. Es ist bereits bekannt, dass sich nach einer halbstündigen Temperung bei 1150°C unter Sauerstoff-Atmosphäre die Oberflächenmorphologie und die Kristallinität verbessern. Die SIMS-Messungen zeigen nun eine Abnahme der Konzentrationen von Li, Na und Ca. Die ebenfalls beobachtete Zunahme von Mg, Fe und Al, sowie das Auftreten von Cr und Ga nach dem Tempern lässt sich über Verunreinigungen im Ofen erklären. Daher ist bei einer vorangehenden Temperung auch auf eine möglichst saubere Ofenumgebung zu achten.

Als messtechnischer Aspekt für die SIMS wurden noch die Abtragraten von ZnO bestimmt.

Die Untersuchungen an homoepitaktisch gewachsenen Schichten zeigen, dass die Verunreinigungen in diesen ein bis zwei Größenordnungen unter der des verwendeten Substrats liegen. Da zudem eine Anhäufung mancher Verunreinigungen am Schichtübergang vorliegt, eignet sich die SIMS hervorragend zur Schichtdickenbestimmung solcher Proben.

Schließlich konnte exemplarisch festgestellt werden, dass die Polarität des Substrats einen wesentlichen Einfluss auf das epitaktische Wachstum hat. Die auf Zink-polarem Substrat gewachsene Probe zeigt weniger Verunreinigungen als eine identisch gewachsene Probe auf

Sauerstoff-polarem Substrat. Dies ist analog zum hydrothermalen Wachstum, bei dem sich auf der Sauerstoff-polaren Seite ebenfalls mehr Verunreinigungen einbauen. Wenngleich sich also auf Zink-polarem Substrat sauberere Schichten herstellen lassen, könnte es in der Epitaxie umgekehrt auch einfacher sein, auf Sauerstoff-polarem ZnO die gewünschten Dotanden einzubauen.

7 Dotierung von Zinkoxid mit Arsen

Das folgende Kapitel befasst sich mit der in Abschnitt 2.3 motivierten Dotierung von Zinkoxid mit Arsen, die mit zwei unterschiedlichen experimentellen Methoden angegangen wurde. Zum einem ist dies die Ionenimplantation, mit der eine kontrollierte Menge des Dotanden in den Festkörper eingebracht werden kann. Damit sich das implantierte Arsen ins Gitter einbaut, muss die Probe im Anschluss thermisch ausgeheilt werden. Dabei soll gezeigt werden, wie sich die Verteilung des Arsens im Festkörper ändert, inwieweit die Temperung einen Einfluss auf die residuellen Verunreinigungen hat und ob sich möglicherweise Fremdphasen ausbilden.

Die zweite verwendete Methode zur Dotierung ist die Herstellung von epitaktisch gewachsenem ZnO mittels chemischer Gasphasenepitaxie. Derart gewachsene Dünnschichten werden im zweiten Abschnitt dieses Kapitels hinsichtlich ihrer Zusammensetzung analysiert. Zudem wird der Einbau des Arsens in die Schicht diskutiert.

7.1 Implantation mit Arsen

Für die Implantation wurden kommerzielle ZnO-Einkristalle von CrysTec verwendet. Die Substrate wurden ungekühlt bei Raumtemperatur mit dem Isotop ^{75}As mit einer Energie von 200 keV und einer Fluenz von $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantiert. Vorab wurde die Tiefenverteilung des Arsens sowie die dazugehörige Defektverteilung mit der Software SRIM durchgerechnet. Das so errechnete Maximum der Arsenverteilung liegt in einer Tiefe von 75 nm und hat eine atomare Konzentration von $1.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (entspricht etwa 1.7% Arsen). Das Maximum der Defektverteilung sollte etwas oberflächennaher in etwa 50 nm Tiefe liegen.

Die Einkristalle wurden anschließend bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 700°C bis 950°C ausgeheilt, hauptsächlich mittels des Verfahrens des schnellen Ausheilens (RTA¹). Dabei wird die Probe in einem Lampenofen bis auf die Zieltemperatur hochgeheizt und bei Erreichen der Temperatur sofort wieder abgekühlt. Zum Vergleich wurde eine Probe über einen längeren Zeitraum hinweg getempert (30 Minuten bei 700°C, dann 60 Minuten bei 800°C).

Als Atmosphäre wurde Sauerstoff (200 mbar) gewählt, da eine reduzierende Temperung die Oberfläche in Mitleidenschaft ziehen würde. Aus dem gleichen Grund wurden die Proben bei allen Ausheilsschritten mit einem weiteren Zinkoxid-Substrat bedeckt, um ein Ausgasen zu vermeiden.

¹RTA, engl. *Rapid Thermal Annealing*

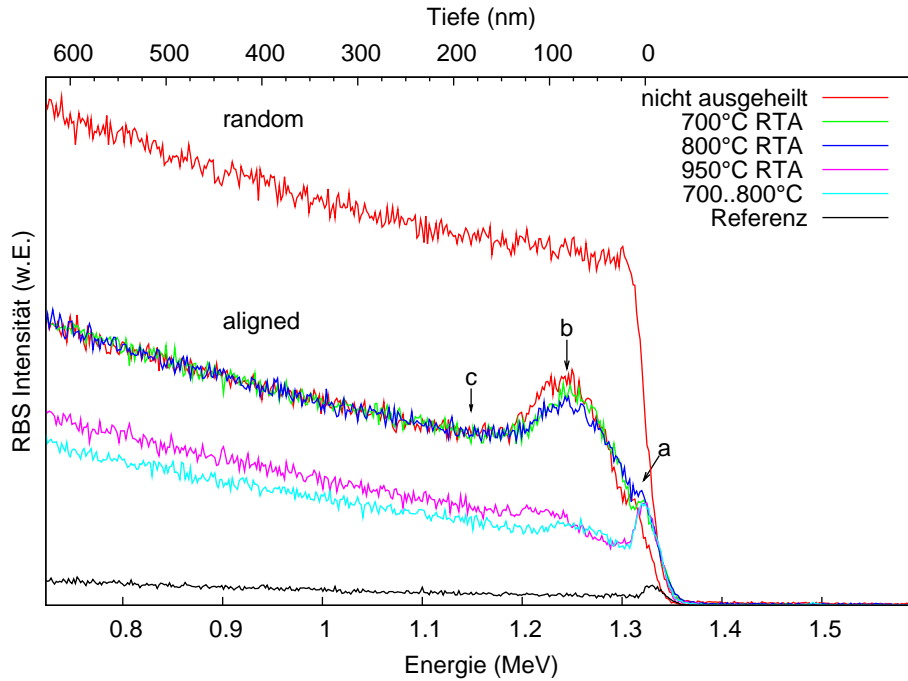


Abbildung 7.1: RBS/C-Spektren einiger As-implantierten ZnO Kristalle nach dem Ausheilen.

7.1.1 Strahlenschäden

Charakterisierung mittels RBS/C

Im Anschluss an die Implantation wurde zunächst untersucht, inwieweit der Einkristall Schaden genommen hat und welche Auswirkungen eine Temperaturbehandlung hat. Dazu wurden RBS-Spektren im Random und Channeling-Modus aufgenommen.

Die Abbildung 7.1 zeigt die RBS/C Spektren der bei 700°C, 800°C und 950°C ausgeheilten Kristalle sowie zum Vergleich das Spektrum eines nicht-implantierten und das eines implantierten, aber nicht ausgeheilten Kristalls.

Die unterschiedlichen Bereiche des Channeling-Spektrums sind mit a, b und c gekennzeichnet. Das Signal (a) ist auf die erhöhte Rückstreuung an der Oberfläche des Kristalls zurückzuführen und wird im Folgenden nicht weiter betrachtet. Das wesentlich höhere Signal (b) hingegen stellt den eigentlichen durch die Implantation verursachten Schaden dar. Der sich anschließende Ausläufer (c) charakterisiert den tiefer liegenden Teil des Kristalls.

Allgemein lässt sich aus dem Verhältnis des Random zu Channeling-Spektrums auf den Amorphisationsgrad schließen. Selbst am Maximum der Schadensverteilung (b) ist das ZnO noch nicht vollständig amorphisiert. Das Maximum des Schadens (b) liegt in etwa bei 80 nm. Die Abweichung vom theoretisch ermittelten Wert von 50 nm lässt sich auf die nur grob geschätzte Umwandlung der Energie- in eine Tiefenskala zurückführen. [Zho]

Bei Temperaturen von 700°C und 800°C erkennt man eine nur sehr geringe Abnahme des Schadens (b); bei der höheren Temperatur von 950°C hingegen ist eine deutliche Ver-

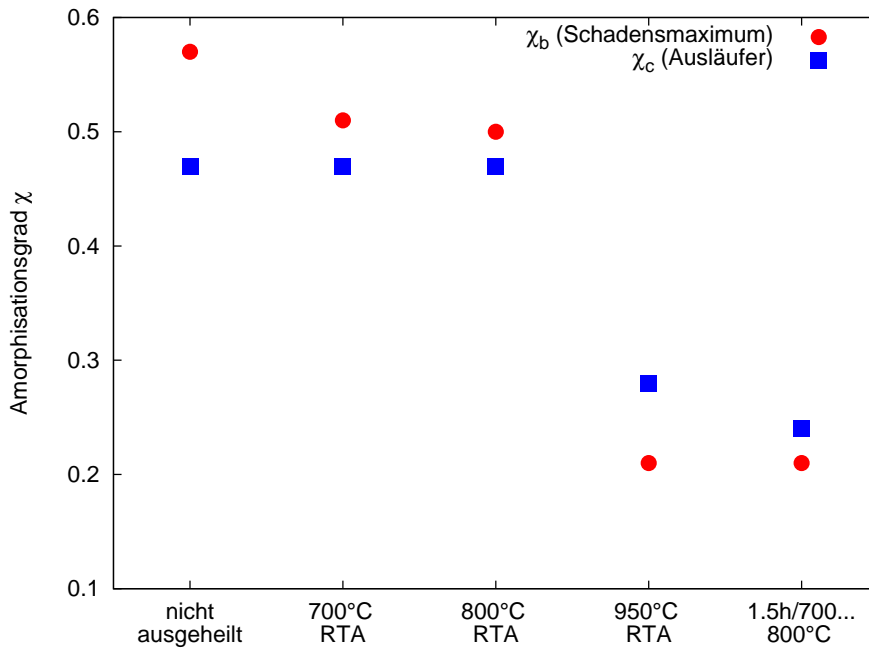


Abbildung 7.2: Amorphisationsgrad χ einiger As-implantierten Proben vor und nach dem Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten.

ringung des Schadens sowohl im Bereich (b) als auch im Bereich (c) zu beobachten, der vergleichbar ist mit der Abnahme bei der länger getemperten Probe.

Gemäß Sonder et al., die ZnO mit Bi, Cr und Mn implantierten und anschließend ausheilen, sind die Abnahmen der beiden Regionen nicht korreliert, da sie unterschiedliche Defekte aufweisen. Der Bereich (b) wird auf Rückstreuung durch Einzelstöße zurückgeführt, vor allem von Zwischengitteratomen. Hingegen werden im Bereich (c) die einfallenden He-Ionen nur leicht gestreut und abgelenkt, bis sie schließlich den Kanal verlassen (engl. *dechanneling*). Als Ursache kommen verschiedenste Defekte, z.B. Versetzungen, Stapelfehler oder auch Zwischengitteratome in Frage. Die Abnahme des Schadensmaximums (b) sollte bei niedrigeren Temperaturen erfolgen als die Abnahme des Ausläufers (c). [SZV88]

Zur Quantifizierung dieses Verhaltens wird für die Bereiche (b) und (c) der in Abschnitt 3.3 eingeführte Parameter χ verwendet, der den Amorphisationsgrad beschreibt. Die Berechnung von χ_c erfolgte bei einer Energie von 1 MeV. Für den Bereich (b) wurde ein linear abfallender Untergrund angenommen und vor der Berechnung von χ_b abgezogen (vgl. [SZV88]). Durch die Subtraktion dieses Untergrunds erhält man mit χ_b ein Maß für die maximale Amorphisation durch die Implantation. Abbildung 7.2 zeigt die so bestimmten Parameter in Abhängigkeit vom Ausheilschritt. Während der Ausläufer (c) erst bei 950°C ausheilt, setzt dieser Prozess im Schadensmaximum (b) schon bei niedrigeren Temperaturen ein. Dies steht im Einklang mit den vorher beschriebenen Ergebnissen von Sonder et al. Es gibt dabei allerdings kaum Unterschiede zwischen der bei 700°C und der bei 800°C getemperten Probe.

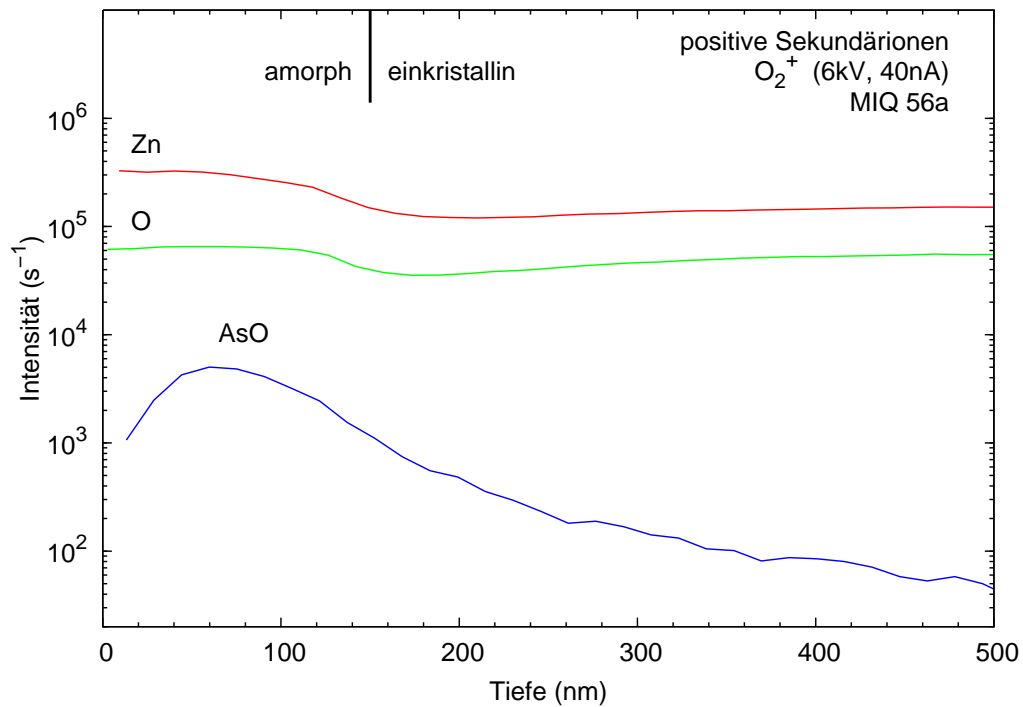


Abbildung 7.3: Tiefenprofil eines noch nicht ausgeheilten, As-implantierten ZnO-Kristalls.

Charakterisierung mittels SIMS

Eine ergänzende Methode zur Bestimmung des Strahlenschadens ergibt sich aus der Tiefenprofilanalyse in der SIMS. Abbildung 7.3 zeigt das Tiefenprofil einer implantierten Probe ohne vorheriges Ausheilen. Neben dem Arsen-Profil (hier durch das Molekülion $(\text{AsO})^+$ repräsentiert), das in etwa dem erwarteten Gauß-Profil entspricht, erkennt man deutlich höhere Signalintensitäten der Zn- und O-Matrixsignale in dem implantierten gegenüber dem nicht-implantierten, tieferen Bereich. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der Verschiebung der Energieverteilung der Sekundärionen, hervorgerufen durch die Amorphisation im implantierten Bereich und die damit verbundenen unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften. Ein ähnliches Verhalten wurde schon bei der Implantation von As in Si beobachtet [BGP⁺06]. Die dort vorgeschlagene Methode zur Kompensation dieses Effekts ist das Anlegen einer hohen Vorspannung (70 V) an den Probenhalter. Wegen der geringen Transmission des Quadrupols fallen dann allerdings die Intensitäten zu stark ab.

Andererseits lässt sich dieses Verhalten auch zur Charakterisierung des Strahlenschadens nutzen. Dazu wurden die Tiefenprofile der ausgeheilten Proben analog zu Abbildung 7.3 aufgenommen und anschließend das Intensitätsverhältnis der Matrixsignale (Zn/O) bestimmt. Dieses ist in Abbildung 7.4 gegen die Probentiefe aufgetragen, wobei es sich um die gleichen Proben handelt, die vorab mit RBS/C gemessen wurden. Ein idealer, ungeschädigter Einkristall weist in dieser Darstellung ein konstantes Zink-zu-Sauerstoff-Verhältnis auf.

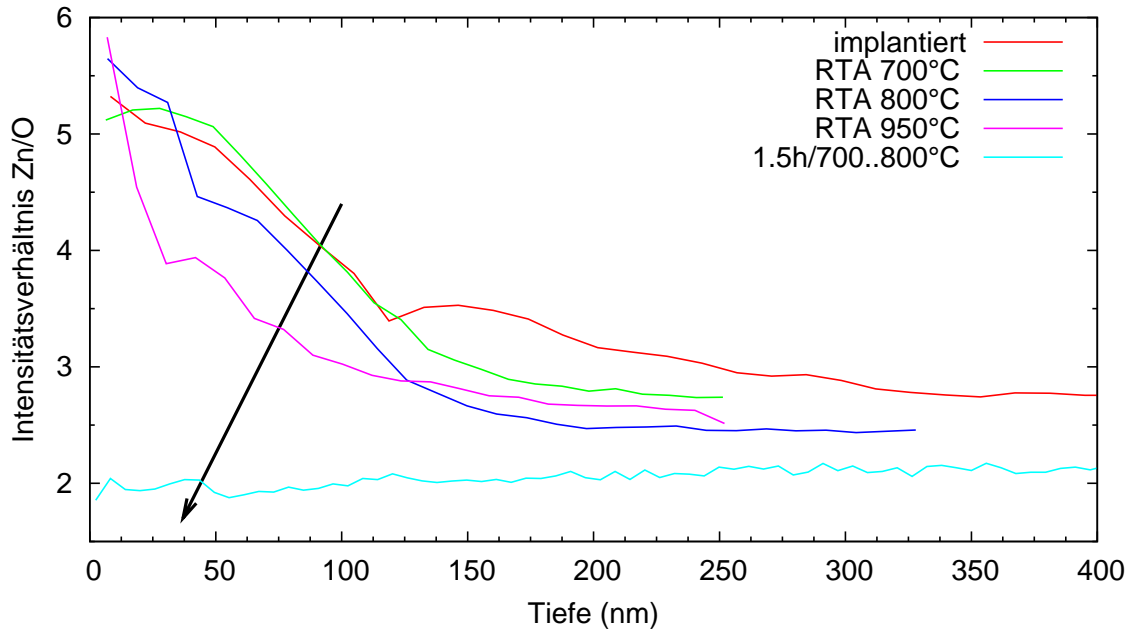


Abbildung 7.4: Lineare Darstellung des Intensitätsverhältnis Zn/O der Matrixsignale der As-implantierten, teilweise ausgeheilten ZnO Kristalle. Der Pfeil deutet an, wie sich bei erhöhter Ausheiltemperatur das Verhältnis dem Wert im Kristall annähert.

Bei 700 bzw. 800°C erkennt man keine signifikante Veränderung des dargestellten Signalverhältnisses. Erst bei 950°C sinkt das (Zn/O)-Verhältnis und nähert sich dem nicht-implantierten Fall an. Dieses Verhalten (in der Abbildung durch einen Pfeil angedeutet) ist damit analog zu den RBS/C Ergebnissen an Bereich (b), wobei sich im Gegensatz zur Rückstreuung die Spektren der RTA 950°C Probe und die der lange getemperten Probe (1.5h/700..800°C) noch deutlich unterscheiden. Somit zeigt die SIMS, dass trotz der ähnlichen Rekristallisation dieser beiden Proben noch deutliche Unterschiede in der Leitfähigkeit bestehen.

Bei der nicht-ausgeheilten Probe erkennt man zusätzlich eine Erhöhung des (Zn/O)-Verhältnisses bei etwa 150 nm. Dabei handelt es sich um den Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand, der in dieser Darstellung besonders deutlich zu erkennen ist.

Eine genaue Lokalisation des Schadensmaximums, wie es die RBS/C Methode erlaubt, ist durch die hier vorgestellte Methode nicht möglich. Die Lage des Maximums ist nicht eindeutig abzulesen und schwankt zwischen 25 und 65 nm. Diese Ungenauigkeit ist darauf zurückzuführen, dass nahe der Oberfläche alle (Zn/O)-Signalverhältnisse deutlich ansteigen, was auf ein noch nicht entwickeltes Sputtergleichgewicht zurückzuführen ist. Trotzdem lässt sich durch Vergleich der Spektren untereinander die teilweise Ausheilung der Kristallschäden charakterisieren.

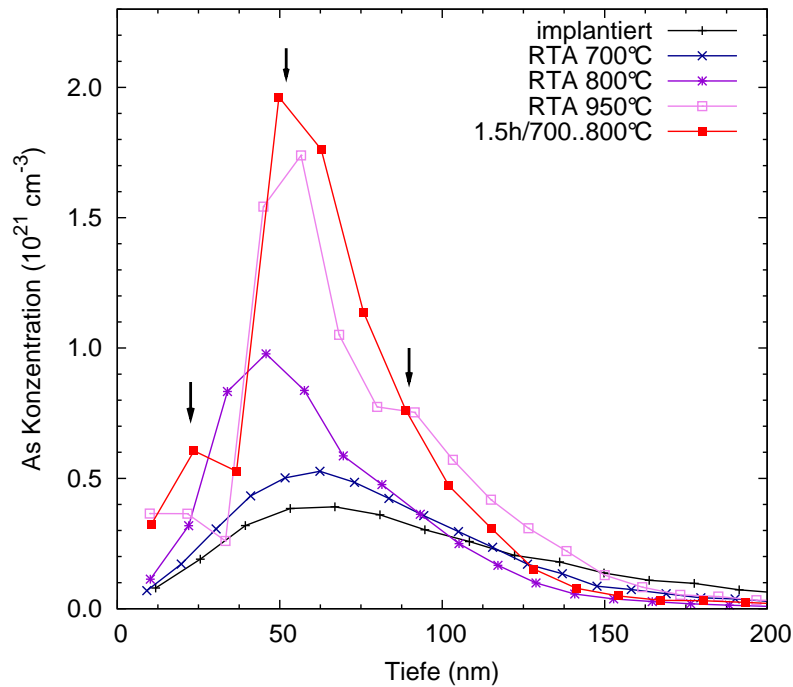


Abbildung 7.5: Veränderung der Arsen-Verteilung nach unterschiedlichen Ausheilschritten mit steigender Ausheiltemperatur bzw. Dauer.

7.1.2 Tiefenverteilung des Arsens

Die Verteilung des Arsens in der Tiefe wurde bereits in Abbildung 7.3 dargestellt. Allerdings ist es prinzipiell möglich, dass ein implantiertes Element beim Ausheilen wieder aus dem Kristall herausdiffundiert. Um dies auszuschließen wurde daher nach verschiedenen Tempereschritten die Tiefenverteilung des As mittels SIMS bestimmt². Diese Tiefenprofile sind in linearer Darstellung in Abbildung 7.5 zusammengefasst.

Während sich nach einem schnellen Ausheilvorgang bei 700°C noch keine signifikante Veränderung erkennen lässt, wird bei höheren Temperaturen die zunächst gaußförmige Verteilung deutlich schmaler und höher. Bei der insgesamt 1.5 Stunden lang bei 700 bis 800°C getemperter Probe ist schließlich zu erkennen, dass sich ein Teil des Arsens zur Oberfläche hinbewegt hat und in einer Tiefe von etwa 20 nm ein Nebenmaximum gebildet hat. Die bei 950°C getemperte Probe hingegen zeigt ein tiefer liegendes Nebenmaximum bei etwa 90 nm. Auch die Lage des Arsen-Hauptmaximums verschiebt sich: Die anfängliche Tiefe von 62 nm, die nahe beim berechneten Wert von 75 nm liegt, verschiebt sich bis zu einer Tiefe von etwa 50 nm. Insgesamt scheint das Arsen aber in der Probe zu verweilen.

Aus der Fläche unter dem Tiefenprofil lässt sich auf die atomare Konzentration schließen. Man erkennt schon ohne technische Hilfsmittel, dass dieses Integral bei den höheren Tempe-

²Wegen der eng beieinander liegenden Massen von ⁶⁴Zn und ⁷⁵As können die beiden Signale in der RBS nicht getrennt werden; das As-Signal liegt im Random-Spektrum dann unterhalb des Zn-Signals.

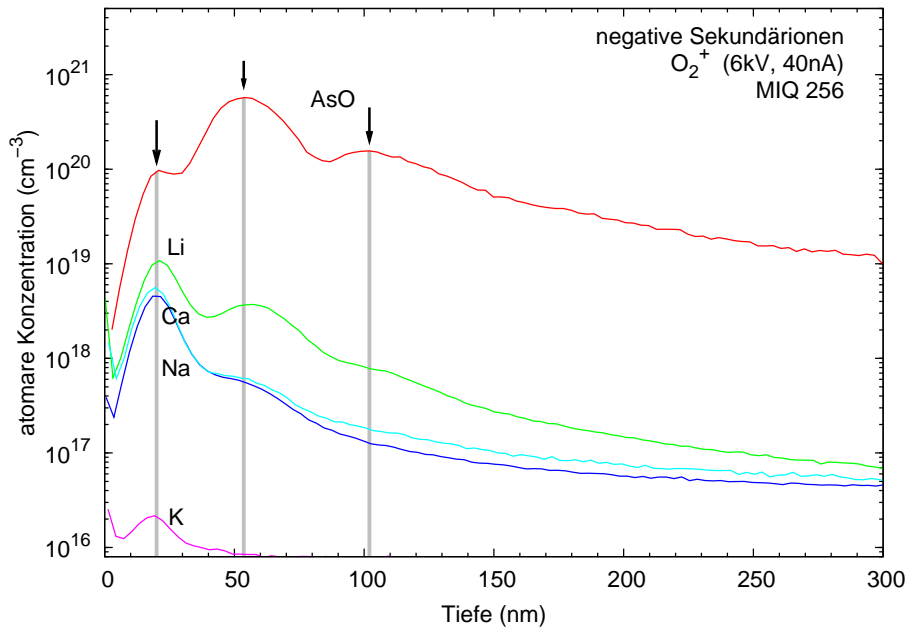


Abbildung 7.6: Tiefenprofil einer As-implantierten ZnO-Probe, die in mehreren Schritten bis 900 °C ausgeheilt wurde.

ratoren wesentlich größer ist als bei der frisch implantierten Probe. Da man davon ausgehen kann, dass durch das Tempern kein zusätzliches Arsen in die Probe gelangt ist, muss es sich entweder um Arsen aus anderen Bereichen der Probe oder - was wahrscheinlicher ist - um einen messtechnischen Effekt handeln. Durch das bei den tieferen Temperaturen noch nicht ganz erfolgte Ausheilen ist der so ermittelte Empfindlichkeitsfaktor höher als bei den bei höheren Temperaturen bzw. längeren Zeiten ausgeheilten Proben. Daher sind die angegebenen Konzentrationen nur als Richtwerte zu verstehen.

7.1.3 Tiefenverteilung der Verunreinigungen

Außer der Verteilung des Arsens änderte sich aber auch die Verteilung einiger Verunreinigungen, insbesondere die der Alkalimetalle. In Abbildung 7.6 ist das Tiefenprofil einer Probe dargestellt, die nach der Implantation mit Arsen in mehreren Schritten insgesamt etwa 16 Minuten lang bei einer Temperatur von 900°C ausgeheilt wurde.

Man erkennt eine Anhäufung der Verunreinigungen Li, Na, K und Ca an drei verschiedenen Stellen, die in der Abbildung mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Diese korrespondieren mit dem Hauptmaximum der Arsenverteilung und den bereits in Abbildung 7.5 dargestellten Nebenmaxima, die sich bei längerer Temperatur bzw. höheren Temperaturen ausbilden.

Wie in Abschnitt 6.1.2 gezeigt, diffundieren genau diese Elemente bei hohen Temperaturen aus der Probe heraus. In diesem Fall aber scheinen sie sich an den Stellen, an denen sich das Arsen angereichert hat, festzusetzen. Die so erreichten Konzentrationen liegen um einen Faktor 10 bis 100 über der im Volumenbereich, was angesichts der im Vergleich zum

betrachteten Bereich sehr großen Substratdicke durchaus plausibel ist.

Da unter den gegebenen Temperaturbedingungen die Kristallschäden vollständig ausgeheilt sein sollten und da die Maxima der Verunreinigungen mit denen des Arsens zusammenfallen, ist entweder anzunehmen, dass sich die betrachteten Elemente an das im Kristallgitter eingebaute Arsen binden oder dass sich möglicherweise Arsen-Fremdphasen mit anderen chemischen Löslichkeiten gebildet haben.

Unabhängig von dem konkreten Mechanismus, der hinter diesem Verhalten steckt, zeigt dies, dass eine längere Temperaturbehandlung nach der Implantation von Arsen in Zinkoxid zur Anhäufung residueller Verunreinigungen führen kann.

7.1.4 Bildung von Fremdphasen

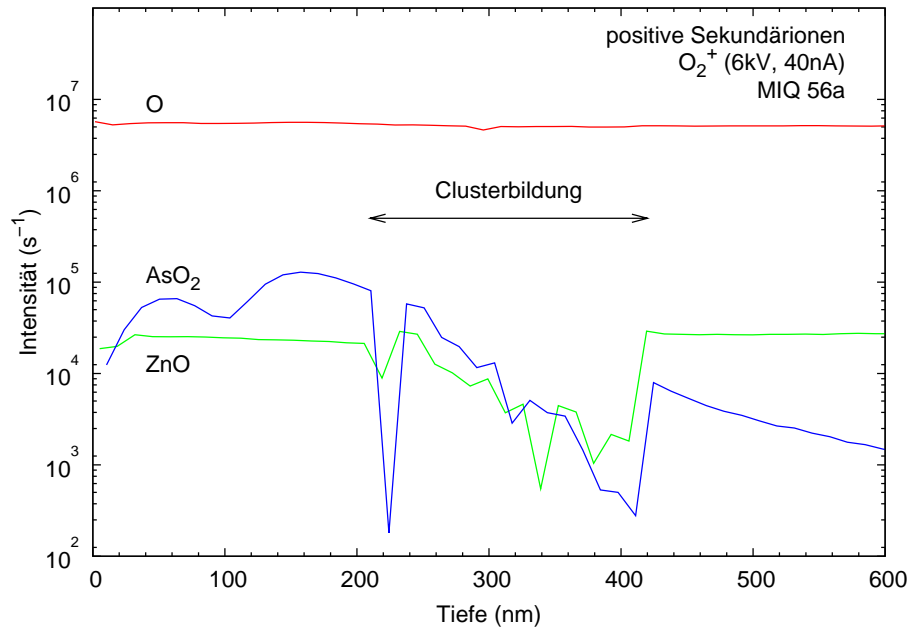
Ein weiterer Anhaltspunkt dafür, dass sich nach längerem Ausheilen Fremdphasen bilden, ergibt sich aus dem in Abbildung 7.7 (a) dargestellten Tiefenprofil der 1.5 Stunden lang bei 700 bis 800°C getemperten Probe. Das Profil zeigt das ZnO-Matrixsignal, das O-Signal von den Primärionen sowie das AsO₂-Signal als Repräsentant für die As-Konzentration. Im Bereich von 200 bis 400 nm erkennt man Diskontinuitäten sowohl im ZnO- als auch im AsO₂-Signal. Eine eventuelle Instabilität der Primärionenquelle als Ursache dieser „Zacken“ kann ausgeschlossen werden, da das O-Signal, das von dem Sauerstoff der Primärionenquellen stammt, während der gesamten Messung konstant verlief. Das Verhalten war an einigen - aber nicht allen - Messpositionen reproduzierbar, wobei die Tiefen leicht variierten.

Eine mögliche Erklärung ist die Bildung von amorphen Clustern innerhalb des Kristalls. Durch solche Fremdphasen, die möglicherweise elektrisch isolierend sind, kann es zu kurzzeitigen Intensitätsschwankungen in den SIMS-Signalen kommen, da durch Probenaufladungen die Potenzialdifferenz zur Ionenoptik nicht mehr gewährleistet ist.

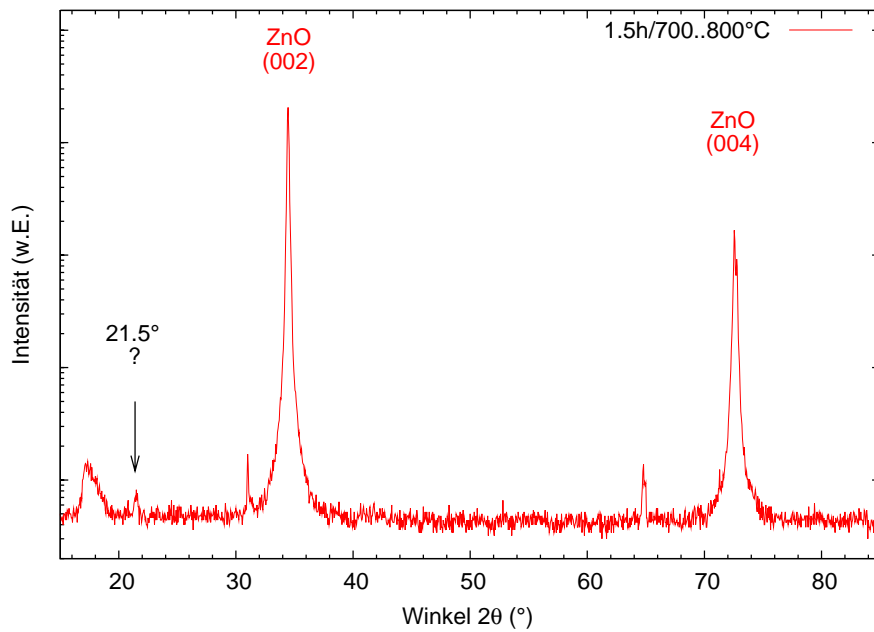
Um diese Vermutung zu verifizieren, wurden an derselben Probe Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Das entsprechende Übersichtsspektrum ist in Abbildung 7.7 (b) dargestellt. Es zeigt neben den (002) und (004)-Reflexen des Zinkoxids ein schwaches, aber erkennbares Signal bei 21.5°. Eine genaue Zuordnung dieses Reflexes war nicht möglich, allerdings findet sich bei den im nächsten Kapitel besprochenen Zink-Arsen-Sauerstoff-Verbindungen ebenfalls ein Reflex an der gleichen Winkelposition. Es ist somit davon auszugehen, dass sich arsenhaltige Fremdphasen gebildet haben. Dies weist darauf hin, dass die implantierte Dosis zu hoch war und die resultierende Arsen-Konzentration größer als die Löslichkeit von Arsen in Zinkoxid war.

7.1.5 Arseneinbau

Nach den Untersuchungen zum Ausheilen und zur Verteilung der Elemente sollte untersucht werden, welche Bindungen das Arsen im ZnO-Gitter eingeht. Um Aussagen dazu treffen zu können, wurden XPS-Messungen der As_{3d}-Region im Bereich der Bindungsenergien von 39 bis 49 eV durchgeführt. Über die Position des Signals lässt sich mit dieser Methode auf



(a) SIMS-Tiefenprofil



(b) Röntgenbeugungsspektrum

Abbildung 7.7: SIMS- und XRD-Messungen an As-implantiertem ZnO nach insgesamt 1.5 Stunden anhaltendem Ausheilen bei 700 bis 800°C.

die relative Bindungsstärke und damit indirekt auf die möglichen Bindungen schließen. Die Spektren wurden so verschoben, dass das C_{1s} -Kohlenstoff-Signal bei einer Bindungsenergie von 284.6 eV liegt; der Betrag der durchgeführten Verschiebung ist dabei in jedem Spektrum als ΔE vermerkt³. Zur Untergrundkorrektur wurde die Methode nach Tougaard verwendet [Tou86]. Vor der eigentlichen Messung wurden einige Nanometer der Probenoberfläche durch Beschuss mit Argon-Ionen abgetragen.

Zur Interpretation dieser Daten soll auf bekannte Ergebnisse zurückgegriffen. So verwendeten z.B. Wang et al. die folgende Linienzuordnungen für As-dotiertes Zinkoxid: [WCY+06, FSS+97]

- Deoxidiertes Arsen, d.h. eine As-Zn Bindung, bei 40.7 eV. Dies entspricht der Substitution von Sauerstoff durch Arsen, also As_O .
- Ungebundenes Arsen bei 41.6 eV. Dies entspricht interstitiellem Arsen, also As_i .
- Oxidiertes Arsen, d.h. eine As-O Bindung, bei 44.8 eV. Dies entspricht der Substitution von Zink durch Arsen, also As_{Zn} .

Allerdings kann aus einer beobachteten Verschiebung der Bindungsenergien allein noch nicht darauf geschlossen werden, dass sich das Arsen tatsächlich auf Gitterplatz einbaut. Vielmehr können die gemessenen Intensitäten auch von Fremdphasen stammen. Mögliche Sauerstoff-Verbindungen sind z.B. Arsen trioxid (As_2O_3) bei 44.9 eV und Arsen pentoxid (As_2O_5) bei 46.2 eV (siehe [MSSB92]). Zusätzlich kommen noch Zink-Arsenide (Zn_3As_2) in Frage, deren Bindungsenergie vermutlich im Bereich über amorphem, aber unterhalb rein Sauerstoffgebundenem Arsen liegen, d.h. im Bereich zwischen 42 und 44 eV. Zur Position von Zink-Arsenaten, z.B. $Zn_3(AsO_4)_2$, lagen keine Literaturdaten vor; allerdings konnten an den im nächsten Abschnitt 7.2.3 charakterisierten Proben die Bindungsenergie auf einen Wert von 43.9 eV abgeschätzt werden.

Da davon auszugehen ist, dass nach der Implantation das Arsen zunächst amorph vorliegt und sich erst beim thermischen Ausheilen ins Gitter einbaut, wurde neben einer implantierten, nicht-ausgeheilten Probe auch noch eine Probe gemessen, die 5 Minuten lang bei 870°C ausgeheilt wurde. Abbildung 7.8 zeigt die Detailspektren der As_{3d} -Signale im Bereich der Bindungsenergien von 39 bis 49 eV für diese beiden Proben.

Man erkennt, dass sich das Spektrum der nicht-ausgeheilten Referenz in drei Anteile aufspalten lässt, deren Maxima in etwa bei 41.6, 44.2 und 46.2 eV liegen. Gemäß der vorgestellten Interpretation liegt also der Hauptteil des Arsens zunächst im Zwischengitter vor und ein etwas geringer Anteil als Zinkarsenat.

Nach dem Ausheilen gehen die Anteile bei 41.6 und 46.2 eV zurück und es liegt im Wesentlichen nur noch ein einzelnes Signal bei 43.9 eV vor. Somit hat sich in der Probe Zinkarsenat gebildet. Der für die Ausbildung einer solchen Phase zusätzlich benötigte Sauerstoff wurde vermutlich über die beim Tempern verwendete Sauerstoff-Atmosphäre bereitgestellt.

³So bedeutet z.B. eine Verschiebung von $\Delta E = 0.6$ eV, dass das entsprechende C_{1s} -Signal bei 285.2 eV lag.

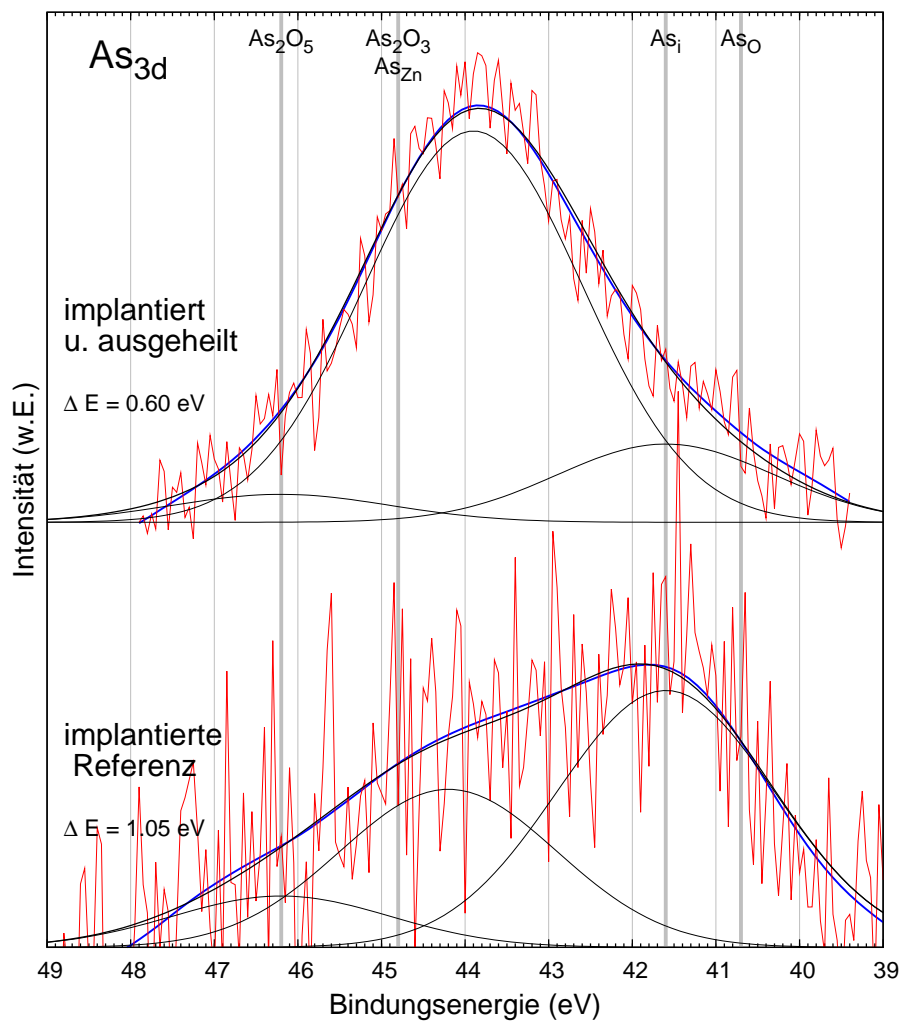


Abbildung 7.8: XPS-Detailspektren der As_{3d} -Region für implantiertes ZnO.

7.2 Epitaktisch gewachsenes, Arsen-dotiertes Zinkoxid

Die für das Wachstum der Arsen-dotierten Zinkoxid-Schichten verwendete CVD-Anlage ist im Detail in der Doktorarbeit von C. Neumann beschrieben [Neu06]. Die Herstellung der hier charakterisierten Proben erfolgte durch S. Lautenschläger.

7.2.1 Prozessparameter

Bei dem CVD-Prozess wurde die Vorstufe, Zink-Arsenid (Zn_3As_2), im Reservoir erhitzt. Die dabei entstehenden gasförmigen Phasen wurden durch ein Trägergas (Argon) über das auf einer definierten Temperatur gehaltene Substrat geleitet, wo sie mit der Sauerstoffvorstufe NO_2 reagierten und sich in der Folge eine Schicht auf dem Substrat abschied. Als Substrat wurde Galliumnitrid (GaN) verwendet. In verschiedenen Serien wurden die Prozessparameter Substrattemperatur, Reservoirtemperatur und Wachstumsdauer variiert. Der Gesamtdruck betrug jeweils 40 mbar.

Substrattemperatur

Bei einer festen Reservoir-Temperatur von 560°C wurde die Substrattemperatur in Schritten von 100°C im Bereich von 300 bis 700°C variiert. Die Wachstumsdauer betrug jeweils eine Stunde. Bei den bei 300 , 400 und 500°C gewachsenen Proben fand keine Schichtabscheidung statt oder die Schichten hafteten nicht. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der auf 600°C Substrattemperatur gehaltenen Probe zeigten nadelförmige Strukturen. Nur die bei 700°C hergestellte Probe zeigte eine homogen geschlossene Oberfläche. Somit wurde als Substrattemperatur für die nachfolgenden Wachstumsprozesse 700°C gewählt. Eine höhere Temperatur wurde nicht verwendet, da es dann beim Abkühlen zur Diffusion von Defekten aus dem Kristallvolumen kommen kann [GL80].

Reservoirtemperatur

Mit der so ermittelten Substrattemperatur von 700°C wurde nun die Reservoir-Temperatur zwischen 520°C und 580°C in Schritten von 20°C variiert. Da bei 520°C keine Schichtabscheidung stattfand, wurde für diese Reservoir-Temperatur der Prozessdruck auf 7 mbar erniedrigt, was dann tatsächlich zur Bildung einer Dünnschicht führte. Als Wachstumsdauer wurde auch hier eine Stunde gewählt.

Anschließend wurden die Schichtdicken mittels SIMS bestimmt. In Abbildung 7.9 sind die Schichtdicken in Abhängigkeit von der Reservoirtemperatur abgebildet. Mit steigender Temperatur bilden sich dickere Schichten aus. Bei 520°C ist die Wachstumsrate für die CVD mit 50 nm/h sehr gering. Bei Temperaturen über 580°C hingegen dampft zuviel von der Vorstufe ab und schlägt sich an den Reaktorwänden nieder, so dass 580°C die obere Grenze darstellt. Somit wurde für den weiteren Herstellungsprozess eine Reservoirtemperatur von 560°C gewählt.

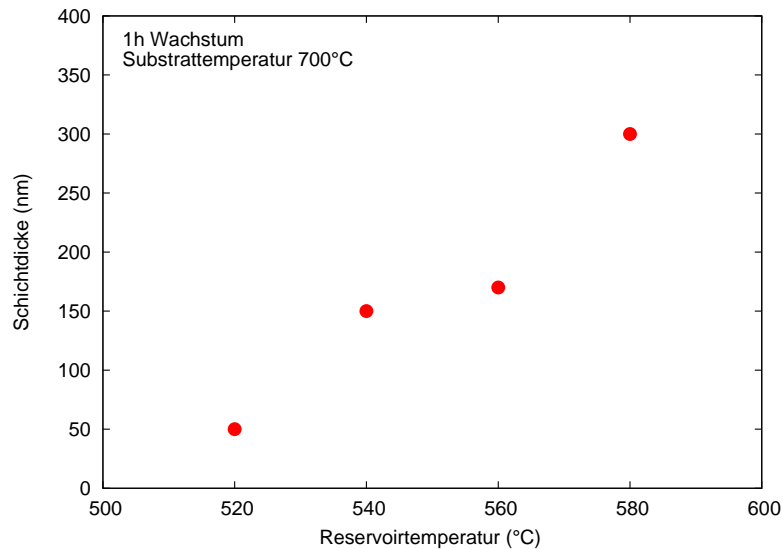


Abbildung 7.9: *Ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit von der Reservoirtemperatur. Die Wachstumsdauer betrug jeweils eine Stunde.*

Wachstumsdauer

Mit den ermittelten Substrat- und Reservoirtemperaturen wurden Dünnschichten bei Wachstumsdauern von 1h, 2h und 3h hergestellt.

7.2.2 Zusammensetzung

Die hergestellten Dünnschichten wurden mittels SIMS auf ihre Homogenität und ihre Zusammensetzung hin überprüft. Abbildung 7.10 zeigt als Beispiel das Tiefenprofil der bei 580°C gewachsenen Schicht. Zunächst stellt man fest, dass der Schichtübergang zum GaN-Substrat sehr breit ist. Die eigentlichen Signalintensitäten (ZnO als Repräsentant für das Zn, das Nebenisotop ^{18}O für den Sauerstoff und AsO für das Arsen) sind relativ konstant und verlaufen parallel zueinander. Somit scheint die Schichtzusammensetzung in der Tiefe homogen zu sein. Betrachtet man aber die Intensitätsverhältnisse, so stellt man fest, dass das Verhältnis ($^{18}\text{O}/\text{ZnO}$) um einen Faktor 150 höher liegt als bei einer normalen ZnO-Probe. Dies deutet stark darauf hin, dass die Stöchiometrie von der von ZnO abweicht.

Zur Klärung der genauen Zusammensetzung wurden daher noch EDX Messungen durchgeführt. Tabelle 7.1 zeigt eine Übersicht über die erhaltenen Messdaten für einige ausgewählte Proben. Bei der Berechnung der atomaren Konzentrationen wurden die bei dünnen Schichten gemessenen, vom Substrat stammenden Gallium-Konzentrationen nicht berücksichtigt. Dies geschah unter der Annahme, dass das GaN-Substrat weder O noch As enthält.

Die wesentliche Aussage der EDX ist, dass es sich bei fast allen angegebenen Proben nicht um As-dotiertes ZnO handeln kann. Vielmehr dominiert der Sauerstoff mit 60 bis 70%, während nur knapp 20% Zink und etwa 13% Arsen vorhanden sind. Aus den bestimmten

7 Dotierung von Zinkoxid mit Arsen

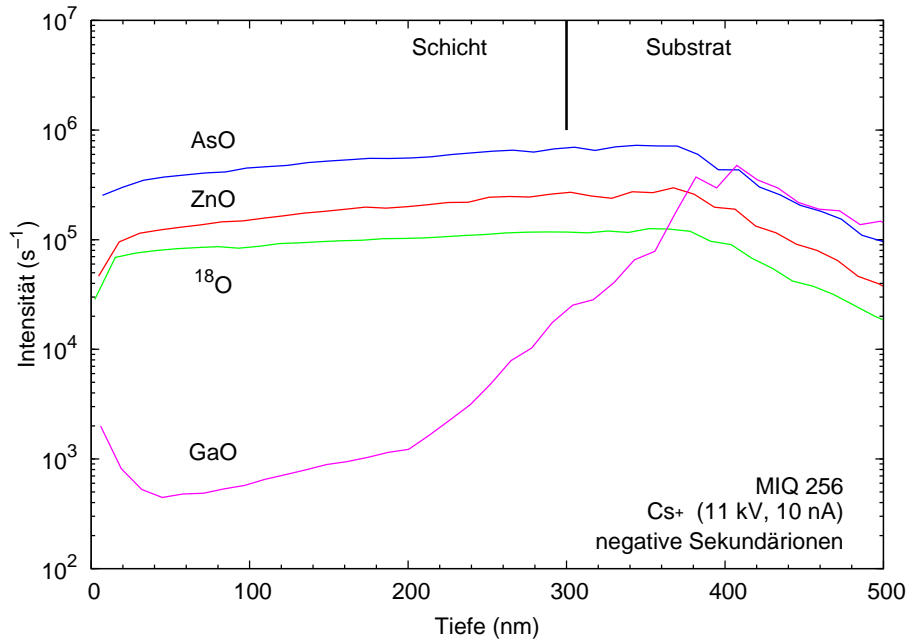


Abbildung 7.10: SIMS-Tiefenprofil der bei einer Reservoirtemperatur von 560°C gewachsenen As-dotierten ZnO-Schicht.

Probe	Reservoir-Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Druck <i>mbar</i>	Wachstums- dauer <i>h</i>	EDX			vermutete Verbindung
				Zn	O	As	
				<i>atm. %</i>			
37-4	520	7	1	18.6	69.0	12.4	Zinkarsenate
37-1	540	40	1	17.2	68.8	14.0	Zinkarsenate
37-2	560	40	1	19.0	67.9	13.1	Zinkarsenate
37-3	580	40	1	21.0	65.9	13.1	Zinkarsenate
37-5	560	40	2	43.8	53.7	2.5	evtl. ZnO, As dotiert
34-19	560	40	3	23.9	62.2	14.3	Zinkarsenate

Tabelle 7.1: Mittels EDX bestimmte Element-Konzentrationen ohne Berücksichtigung des angegebenen Galliums.

Verbindung	Summenformel	ΔH_f (kJ/mol)
Zinkarsenid	Zn_3As_2	≈ -134
Zinkoxid	ZnO	≈ -350
Arsenoxid	As_2O_3	≈ -650
Diarsen Pentoxid	As_2O_5	≈ -920
Zinkarsenat	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$	≈ -2130

Tabelle 7.2: Standard-Bildungsenthalpien für mögliche Verbindungen aus Zn, As und O [Bar85]. Die Angaben beziehen sich auf Raumtemperatur, weichen für hohe Temperaturen aber nur um einige wenige kJ/mol ab.

Stöchiometrien kann nicht eindeutig identifiziert werden, um welche Verbindung es sich handelt. Von den in Betracht kommenden Arsen-Verbindungen passt die Zusammensetzung am ehesten zu den Zinkarsenaten, also z.B. zu $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$, was allerdings den sehr hohen gemessenen Sauerstoffgehalt nicht ganz erklären kann. Andererseits wäre es ebenso denkbar, dass sich tatsächlich Zinkoxid gebildet hat, das Arsen sich allerdings nicht eingebaut hat und in Form von As_2O_5 vorliegt; auch dann ergibt sich aus As_2O_5 und 3 ZnO die zum Zinkarsenat äquivalente Summenformel $\text{Zn}_3\text{As}_2\text{O}_8$.

Betrachtet man sich die in Tabelle 7.2 aufgeführten Standard-Bildungsenthalpien der möglichen Verbindungen aus den Elementen Zink, Arsen und Sauerstoff, so scheint (zumindestens im thermodynamischen Gleichgewicht) die Ausbildung von Zinkarsenaten durchaus plausibel. Damit hätte man also bei dem Wachstumsprozess aus Zinkarsenid durch Zufuhr von Sauerstoff lediglich Zinkarsenat herstellen können.

Zur zusätzlichen Strukturbestimmung wurden Röntgenbeugungsmessungen an den Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind für einige der aufgelisteten Proben in Abbildung 7.11 dargestellt, wobei als Referenz das Beugungsspektrum des verwendeten Galliumnitrid-Substrats abgebildet ist. Die dem Substrat zugehörigen Reflexe sind durch vertikale Linien gekennzeichnet, während die als Fremdphasen identifizierten Beugungsmaxima mit einem blauen Kreuz markiert sind. Wegen der hohen Eindringtiefe des Röntgenlichts im Vergleich zu den sehr geringen Schichtdicken überdeckt der sehr breite (002)-Röntgenreflex von GaN bei 34.55° mögliche (002)-Reflexe von ZnO, die bei etwa 34.3° liegen würden. Eine Trennung der beiden Signale konnte nicht erreicht werden, so dass ein Nachweis von ZnO mit diesen Messungen nicht möglich ist. Alle gemessenen Spektren zeigen Fremdphasen, insbesondere im 2θ -Winkelbereich von 20 bis 30° . Es wurde versucht, aus der Vielzahl möglicher Verbindungen aus Zink, Arsen und Sauerstoff passende Zuordnungen zu finden, was allerdings nicht gelang.

Wachstumsdauer

Gemäß Tabelle 7.1 entspricht die Zusammensetzung der Probe 37-5 in etwa der einer leicht Arsen-dotierten ZnO-Schicht. Dieses Ergebnis stimmt auch gut mit hier nicht näher ausge-

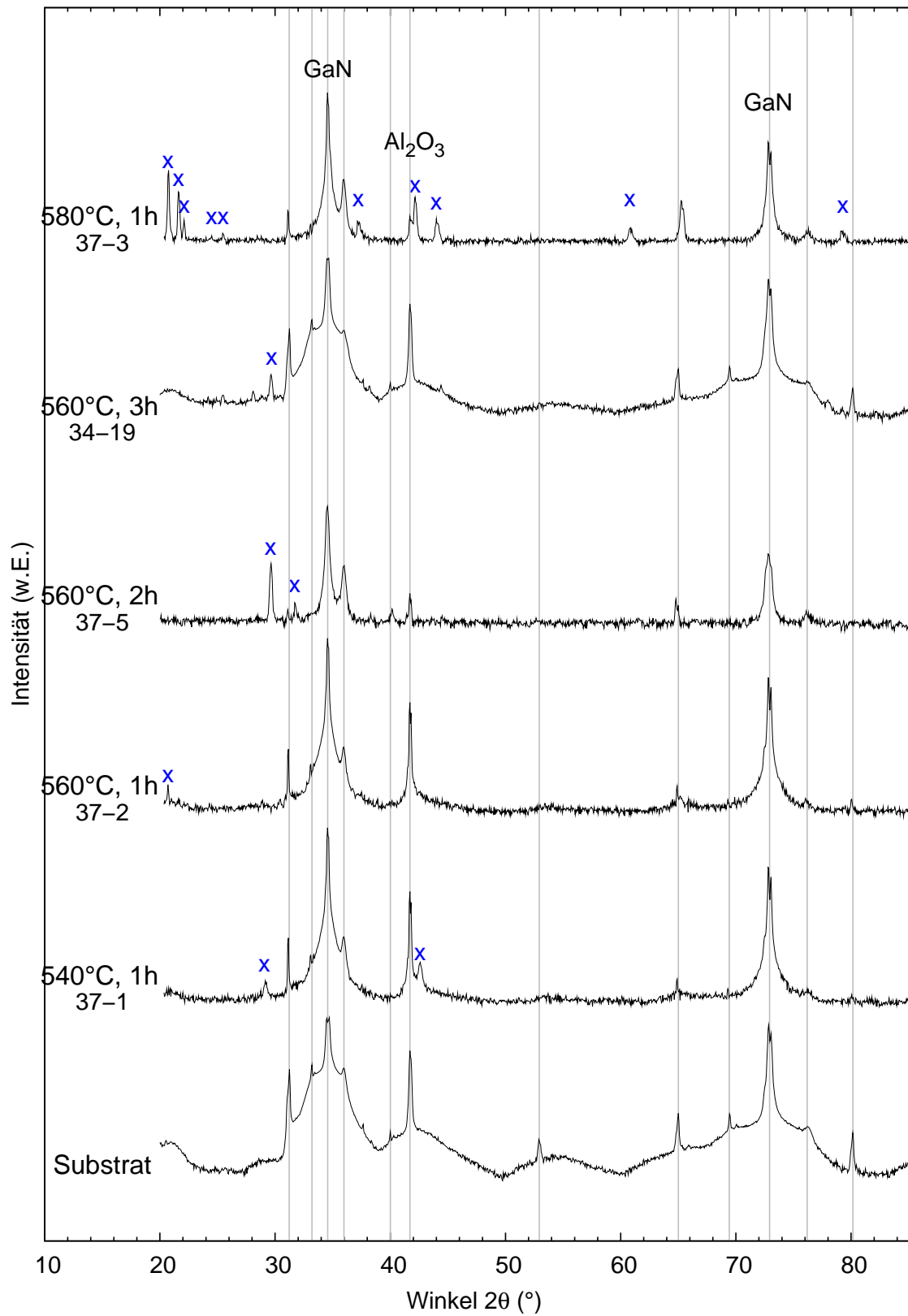


Abbildung 7.11: Röntgenbeugungsspektren bei Variation der Reservoir-Temperatur.

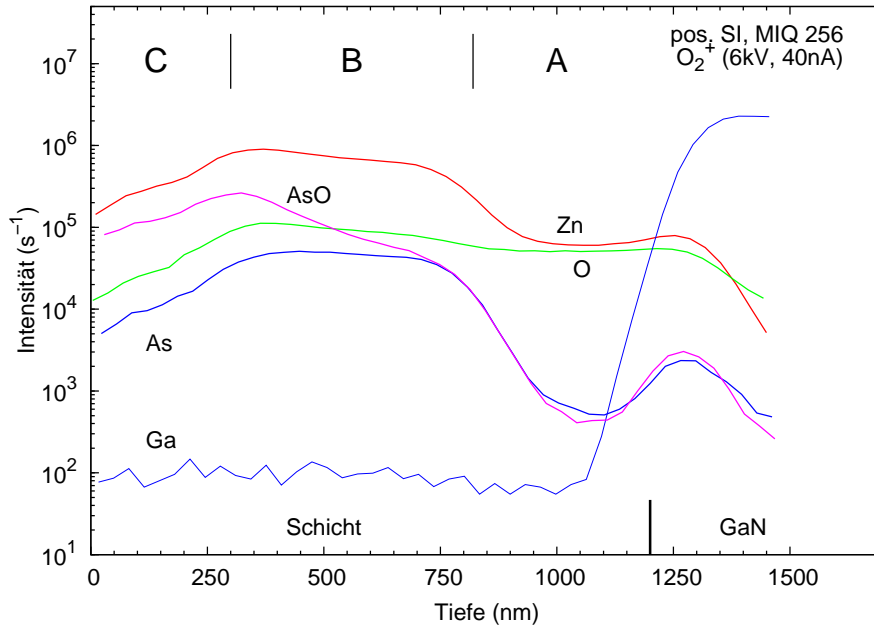


Abbildung 7.12: SIMS-Tiefenprofil der bei 3h gewachsenen Probe. Die Regionen unterschiedlicher Zusammensetzung sind mit den Buchstaben A, B und C gekennzeichnet.

fürten Photolumineszenz-Messungen überein, bei denen sich lediglich bei dieser Probe die Lumineszenz des in ZnO auftretenden freien Exzitons fand [San07]. Merkwürdig erscheint, dass diese Probe bei genau den selben Bedingungen hergestellt wurde, wie z.B. die Probe 37-2, die in ihrer Zusammensetzung allerdings Zinkarsenat entspricht. Der einzige Unterschied lag in der doppelt so langen Wachstumsdauer von 2 Stunden.

Ein weiterer Hinweis auf einen sich zeitlich ändernden Einbau findet sich in der Probe 34-19, die ebenfalls bei 560°C, allerdings für eine noch längere Zeit (3h), gewachsen wurde. In Abbildung 7.12 ist das SIMS-Tiefenprofil dieser Probe dargestellt. Die etwa 1.2 μm dicke Schicht kann durch das Ga-Signal eindeutig vom GaN-Substrat getrennt werden. Die somit ermittelte Wachstumsrate beträgt 400 nm/h. Ansonsten sind noch die Sekundärionen für Zn, O, As und AsO dargestellt. In der Schicht lassen sich drei unterschiedliche Regionen mit annähernd gleicher Tiefe erkennen, die mit den Buchstaben A, B und C gekennzeichnet sind. Diese Bereiche unterscheiden sich offensichtlich in ihrer Zusammensetzung, wie die sich verändernden Signalintensitäten zeigen.

Eine weitere Indikation für unterschiedliche Phasen ergibt sich in der SIMS, wenn die Vorspannungen am Probenhalter variiert werden. Durch die Vorspannung wird eine zusätzliche Potenzialdifferenz zwischen Probenhalter und Ionenoptik erzeugt. Somit können leichte Verschiebungen in der Energieverteilung der Sekundärionen ausgeglichen werden. Gerade bei leicht isolierenden Probe kann die optimale Vorspannung deutlich vom normalen Wert abweichen. Daher wurde dieselbe Probe mit unterschiedlichen Vorspannungen (-10V, 0V,

7 Dotierung von Zinkoxid mit Arsen

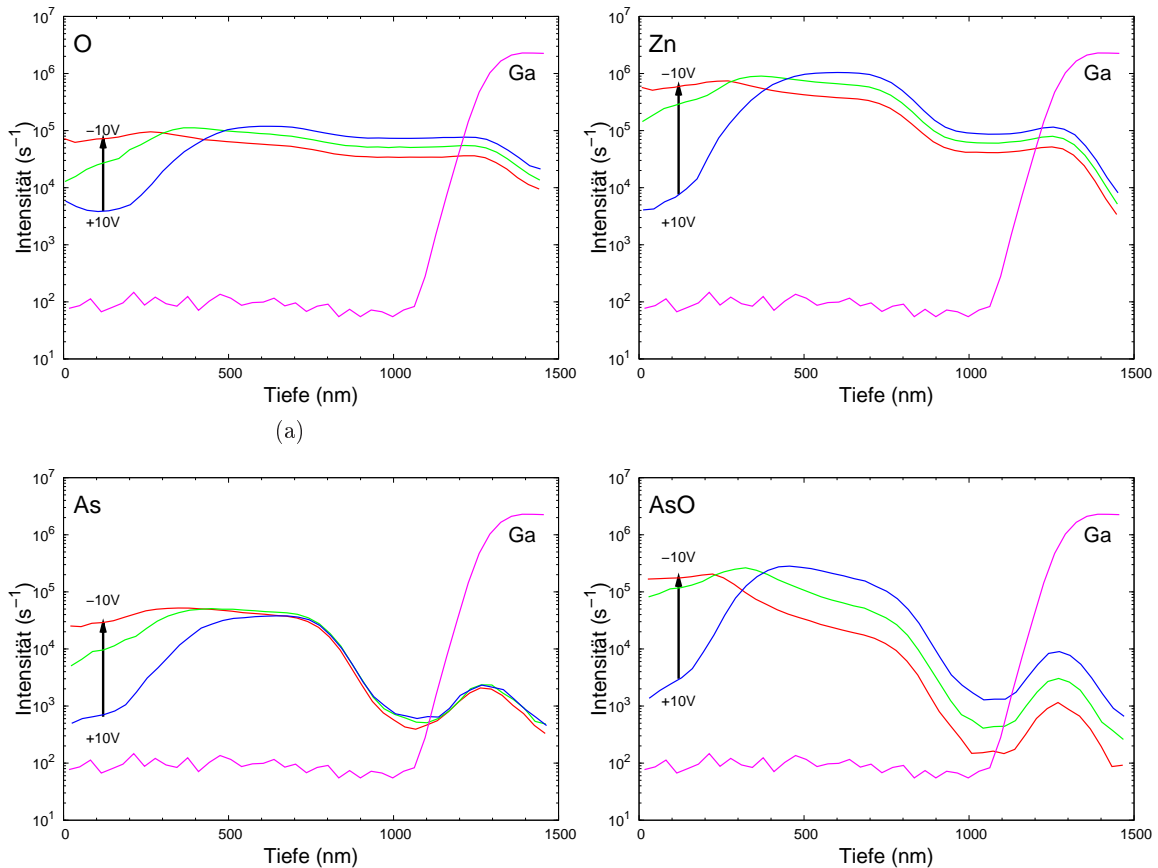


Abbildung 7.13: SIMS-Tiefenprofile von Zn, O, As und AsO bei verschiedenen Vorspannungen am Probenhalter.

+10V) gemessen. Zur besseren Übersichtlichkeit ist das resultierende Tiefenprofil in Abbildung 7.13 in vier unterschiedliche Graphen unterteilt worden, die jeweils das Ga-Signal als Indikator für die Schicht bzw. das Substrat enthalten sowie zusätzlich drei bei den genannten Vorspannungen gemessene Signale für eines der Sekundärionen O^+ , Zn^+ , As^+ und $(AsO)^+$.

Das Ergebnis ist für alle vier detektierten Ionen ähnlich: Im oberflächennahen Bereich (C) beobachtet man eine starke Abhängigkeit der Intensitäten von der Vorspannung, während in den beiden anderen Bereichen (A, B) die Signale nur ganz leicht variieren. Somit zeigen die Tiefenprofile, dass sich sowohl Stöchiometrie als auch die elektrischen Eigenschaften der Schicht mit der Zeit ändern.

Als Ursache für diesen über die Zeit inhomogenen Einbau ist eine Temperaturinstabilität des Reservoirs denkbar. Da allerdings die EDX-Messungen bei einer Variation der Reservoirtemperatur keine deutliche Veränderung der Stöchiometrie aufzeigten, kann dies ausgeschlossen werden. Eine weitere Möglichkeit ist die allmähliche Eindiffusion von Sauerstoff in die Zinkarsenid-Vorstufe. Ein solcher Prozess würde nach und nach die Zusammensetzung des Reservoirs verändern und damit auch die resultierenden Zink- und Arsen-Partialdrücke. Das würde möglicherweise die sehr hohe Wachstumsrate dieser Probe im Vergleich zu den

kürzer gewachsenen Proben erklären.

Schließlich ist nicht auszuschließen, dass bedingt durch die hohen Substrattemperaturen bei längeren Wachstumszeiten ein zum Wachstum gegenläufiger Prozess stattfindet, z.B. eine Ausdiffusion von Arsen, so dass es bei einem längerem Wachstum durchaus zur Ausbildung von ZnO kommen kann.

7.2.3 Arseneinbau

Analog zu den Untersuchungen über den Einbau des Arsens an den implantierten Proben in Abschnitt 7.1.5 wurden XPS-Messungen an den CVD-gewachsenen Proben durchgeführt. Auch hier wurden die Spektren zunächst mittels der Untergrundbestimmung nach Tougaard korrigiert und anschließend so verschoben, dass das C_{1s}-Kohlenstoff-Signal bei 284.6 eV liegt. Vor der Durchführung der dargestellten Messungen wurde stets die Probenoberfläche durch Beschuss mit Argon-Ionen abgetragen.

In Abbildung 7.14 sind Detailspektren der As_{3d}-Signale im Bereich der Bindungsenergien von 39 bis 49 eV für eine in der EDX als Arsen-dotiertes Zinkoxid (37-5) und eine als Zinkarsenat identifizierte Probe (37-1) dargestellt.

Die als Arsenat bestimmte Probe zeigt ein Maximum bei einer Bindungsenergie von 43.9 eV. Ein weiterer Anteil findet sich bei 41.8 eV, und ist auf amorphes, ungebundenes Arsen zurückzuführen. Da für diese Verbindung keine Literaturdaten vorliegen, wurde die Bindungsenergie des Hauptanteils bei 43.9 eV als Referenz für Zinkarsenat in Abschnitt 7.1.5 verwendet.

Betrachtet man das ebenfalls dargestellte Spektrum der Arsen-dotierten Zinkoxid-Probe, stellt man eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien fest. Das Hauptmaximum liegt bei 44.8 eV und kann entweder als As₂O₃ oder als Arsen auf Zinkplatz interpretiert werden. Da die Zusammensetzung laut EDX etwa 44% Zn gegenüber 54% O und 2% As beträgt, ist nicht eindeutig zu klären, ob es sich hierbei um ZnO mit einer As₂O₃-Fremdphase oder um reines ZnO, dotiert mit As, handelt. Andererseits finden sich aber auch in der Röntgenbeugung in Abbildung 7.11 Reflexe, die möglicherweise von einer Fremdphase stammen.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Dotierung von Zinkoxid mit Arsen wurde mit zwei verschiedenen Ansätzen durchgeführt, der Ionenimplantation und dem epitaktischen Wachstum aus der Gasphase.

Aus Rückstreuemessungen wurde deutlich, dass das nach einer Implantation notwendige thermische Ausheilen der Kristalle mittels RTA Temperaturen über 800°C erfordert, um eine Rekristallisation des ZnO zu erreichen. Es konnte gezeigt werden, dass auch mittels SIMS eine Charakterisierung des Strahlenschadens möglich ist. Da bei dieser Methode allerdings nicht wie bei den RBS/C Messungen die Kristalldefekte, sondern die lokale Leitfähigkeit zum

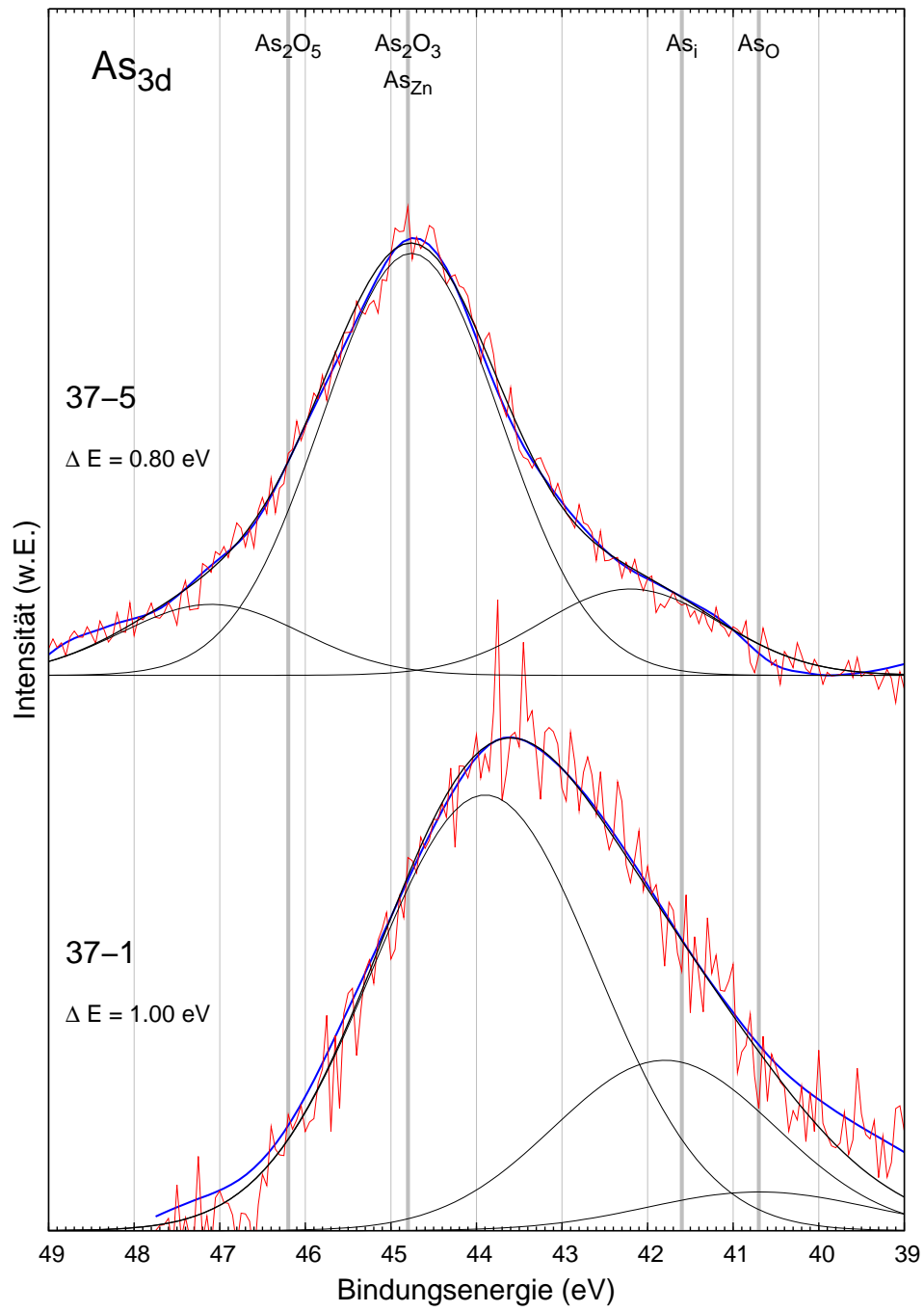


Abbildung 7.14: XPS-Detailspektren der As_{3d} -Region von epitaktisch gewachsenen Zink-Arsen-Sauerstoff-Verbindungen.

Tragen kommt, kann das Ausheilen bei 950°C RTA noch nicht als ausreichend betrachtet werden.

Die Tiefenverteilung des Arsens verändert sich auch bei längerem Ausheilen nicht deutlich, das Arsen verweilt in der Probe. Allerdings beobachtet man eine leichte Anhäufung, sowie die Ausbildung zweier Nebenmaxima. SIMS-Tiefenprofile von Proben, die mehr als eine Stunde ausgeheilt wurden, zeigen aber teilweise Diskontinuitäten in den Signalen, was durch die Bildung von amorphen Clustern erklärt werden kann. Hinsichtlich der Tiefenverteilung der Verunreinigungen beobachtet man nach längerem Tempern eine Anhäufung der mobilen Erdalkali- und Alkalimetalle an den Maxima der Arsenverteilung, insbesondere zur Oberfläche hin. Eine solch hohe Konzentration dieser Verunreinigungen sollte bei der Interpretation zukünftiger elektrischer und optischer Messungen in Betracht gezogen werden.

Der Einbau des Arsens wurde zusätzlich mittels XPS untersucht. Dabei beobachtet man unmittelbar nach der Implantation vorwiegend interstitielles Arsen. Das thermische Ausheilen unter Sauerstoff-Atmosphäre führte nicht zum substitutionellen Einbau von Arsen auf einen Gitterplatz. Vielmehr ist davon auszugehen, dass sich Zinkarsenate ausgebildet haben.

Die Charakterisierung der epitaktisch gewachsenen Schichten zeigte, dass sich bei alleiniger Verwendung einer Zinkarsenid-Vorstufe vorzugsweise Zinkarsenat bildet. Daher sollte zusätzlich Zink, z.B. durch Verwendung eines zweiten Zink-Reservoirs, angeboten werden. Die SIMS Tiefenprofile ergaben, dass sich bei längeren Wachstumsdauern inhomogene Schichten bilden, was entweder auf eine allmähliche Veränderung des Reservoirs oder auf die hohen Substrattemperaturen zurückzuführen ist. Eine solche Inhomogenität erklärt auch, dass sich bei dem Verfahren bei einigen Proben tatsächlich As-dotiertes ZnO ausgebildet hat. Die XPS-Messungen deuten darauf hin, dass sich, wie bei den implantierten Proben, Zinkarsenat gebildet hat. Eine eindeutige Interpretation des Arsen-Einbaus in der eventuell erfolgreich dotierten Probe ist nicht möglich.

8 Zusammenfassung

Für den Einsatz des Halbleiters Zinkoxid in der Optoelektronik ist dessen erfolgreiche p-Dotierung zwingende Voraussetzung. Um dieses Ziel zu erreichen ist es unerlässlich, die Verunreinigungen des Systems zu identifizieren. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der quantitativen Analyse von Zinkoxid mittels Sekundärionenmassenspektrometrie.

Als Grundlage für diese Arbeit wurden zunächst die SIMS-Empfindlichkeitsfaktoren für Zinkoxid bestimmt. Mit Hilfe von Primär- und Sekundärstandards konnten diese Faktoren für 16 technologisch interessante Elemente experimentell ermittelt und gleichzeitig die messtechnischen Anforderungen aufgezeigt werden. Durch eine auf den physikalischen Prinzipien der Sekundärionenbildung basierende Inter- und Extrapolation der Daten wurden die Empfindlichkeitsfaktoren für 28 weitere Elemente berechnet. Somit ist nun eine quantitative Analyse der gewollten und ungewollten Dotierung von Zinkoxid möglich.

Als erste Anwendung wurden die Verunreinigungen in hydrothermal gewachsenen Einkristallen identifiziert und quantifiziert. Die hohen Konzentrationen mancher Elemente, z.B. Lithium und Eisen, konnten über das Vorhandensein während des hydrothermalen Wachstumsverfahrens in Kombination mit einem guten Verteilungskoeffizienten erklärt werden.

Desweiteren wurde die Auswirkung einer thermische Vorbehandlung bei 1150°C auf die Substratverunreinigungen untersucht. Dabei zeigte sich eine starke Abnahme der Elemente Lithium und Natrium. Da diese durch die Ausbildung flacher Donatoren einer p-Dotierung entgegenwirken, konnte somit der Nutzen dieser Substratvorbehandlung aufgezeigt werden. Gleichzeitig wurde deutlich, dass sich durch den Temperprozess möglicherweise auch Verunreinigungen wie Eisen, Magnesium oder Aluminium aus dem Temperofen einbauen können.

Ein gängiges Problem bei der Wachstumskontrolle homoepitaktischer Schichten stellt die Ununterscheidbarkeit von Schicht und Substrat dar. SIMS-Messungen ergaben eine Abnahme der Verunreinigungen innerhalb der Dünnschicht um ein bis zwei Größenordnungen gegenüber dem verwendeten Substrat und eine Anhäufung bestimmter Elemente wie Lithium am Schichtübergang. Somit stellt die SIMS ein ideales Mittel zur Wachstumskontrolle homoepitaktischer Schichten dar.

Der Einfluss der Substratpolarität auf das epitaktische Wachstum wurde in ZnO bisher wenig beachtet. Die exemplarischen Messungen zeigen, dass sich auf der Sauerstoff-polaren Seite mehr Verunreinigungen einbauen. Für die Epitaxie bedeutet das wiederum, dass sich bei Verwendung der richtigen Oberflächenpolarität eventuell auch die gewünschten Dotanden besser einbauen.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung des Arsen-Einbaus in Zink-

oxid. Dazu wurden Proben untersucht, die mit zwei unterschiedlichen Methoden präpariert wurden, der Ionenimplantation und dem epitaktischen Wachstum aus der Gasphase.

Die nach dem Implantieren ausgeheilten Kristalle wurden mittels Rückstreuungsmessungen auf ihre Implantationsschäden hin untersucht. Zudem wurde gezeigt, dass in gewissem Umfang auch die SIMS eine solche Charakterisierung ermöglicht. Die Messungen der Tiefenverteilungen ergaben, dass das implantierte Arsen in der Probe verweilt und sich sogar anhäuft. Ähnlich wie bei der Temperung der Substrate beobachtet man eine Ausdiffusion der Erdalkali- und Alkalimetalle zur Oberfläche hin. Allerdings sammeln sich diese Elemente an den Maxima der Arsenverteilung und erreichen Konzentrationen von bis zu 10^{19} cm^{-3} . Dies sollte bei der Interpretation zukünftiger elektrischer und optischer Messungen in Betracht gezogen werden. Die XPS-Messungen zeigen, dass nach dem Implantieren zunächst vorwiegend interstitielles Arsen vorliegt und sich nach dem thermischen Ausheilen das Arsen nicht auf Gitterplatz einbaut, sondern sich vermutlich Zinkarsenate ausbilden. Dies steht in Einklang mit SIMS- und Röntgenbeugungsmessungen, die ebenfalls auf die Bildung einer Fremdphase hinweisen.

Die Charakterisierung der epitaktisch gewachsenen Schichten zeigte, dass sich bei alleiniger Verwendung einer Zinkarsenid-Vorstufe vorzugsweise Zinkarsenat bildet. Bei längeren Wachstumszeiten bilden sich inhomogene Schichten, was entweder auf einen Konzentrationsgradienten oder auf Diffusionseffekte zurückzuführen ist. Die Konsequenz für das epitaktische Wachstum ist, dass zusätzlich Zink, z.B. durch Verwendung eines zweiten Zink-Reservoirs, angeboten werden muss. Zudem wurde deutlich, dass allein aus XPS-Messungen noch nicht unterschieden werden kann, ob sich Fremdphasen gebildet haben oder ob sich Arsen auf Zink-Platz eingebaut hat, wie es manche Autoren schlussfolgern.

Literaturverzeichnis

- [Bar85] BARIN, IHSAN IN COLLAB. WITH GREGOR PLATZKI: *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH, 1985.
- [BGP⁺06] BAROZZI, M., D. GIUBERTONI, S. PEDERZOLI, M. ANDERLE, E. IACOB und M. BERSANI: *Influence of changes in the resistivity of the sample surface on ultra-shallow SIMS profiles for arsenic*. Applied Surface Science, 252:7286–7289, 2006.
- [BMS05] BRAUNSTEIN, G., A. MURAVIEV und H. SAXENA: *p type doping of zinc oxide by arsenic implantation*. Applied Physics Letters, 87:192103, 2005.
- [Bur99] BURKHARDT, WOLFGANG: *SIMS-Untersuchungen an modernen Halbleitern: GaN und VO₂*. Doktorarbeit, I. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen, 1999.
- [BVID80] BLONDIAUX, G., M. VALLADON, K. ISHII und J.L. DEBRUN: *Search for the influence of chemical effect on the stopping power: The case of oxides*. Nucl. Instr. and Meth., 168:29, 1980.
- [DFMT95] DÖBELE, HANS FRIEDER, HARTMUT FREY, WOLFHARD MÖLLER und EDMUND TAGLAUER: *Vakuumbeschichtung*, Band 1. Plasmaphysik, Plasmadiagnostik, Analytik. VDI-Verlag, 1995.
- [FSS⁺97] FUKUDA, Y., Y. SUZUKU, N. SANADA, M. SHIMOMURA und S. MASUDA: *(NH₄)₂S_x-treated InAs(001) surface studied by x-ray photoelectron spectroscopy and low-energy electron diffraction*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 56(3):1084–1086, 1997.
- [GDE85] GRASSERBAUER, DUDEK und EBEL: *Angewandte Oberflächenanalyse*. Springer, 1985.
- [GL80] GÖPEL, W. und U. LAMPE: *Influence of defects on the electronic structure of zinc oxide surfaces*. Phys. Rev. B, 22:6447–6462, 1980.
- [GNVM07] GRAUBNER, S., C. NEUMANN, N. VOLBERS und B.K. MEYER: *Preparation of ZnO substrates for epitaxy: Structural, surface and electrical properties*. Applied Physics Letters, 90:042103, 2007.

- [GP83] GERHARD, W. und C. PLOG: *Secondary ion emission by nonadiabatic dissociation of nascent ion molecules with energies depending on solid composition*. Z. Phys., B54:59, 1983.
- [IKWZ02] IP, K., S.O. KUCHEYEV, R.G. WILSON und J.M. ET AL ZAVADA: *Thermal stability of ion-implanted hydrogen in ZnO*. Applied Physics Letters, 81(21):3996, 2002.
- [JHK⁺05] JEONG, T.S., M.S. HAN, J.H. KIM, C.J. YOUN, Y.R. RYU und H.W. WHITE: *Crystallinity-damage recovery and optical property of As-implanted ZnO crystals by postimplantation annealing*. Journal of Crystal Growth, 275:541–547, 2005.
- [JHYP04] JEONG, T. S., M. S. HAN, C. J. YOUN und Y. S. PARK: *Raman scattering and photoluminescence of As ion-implanted ZnO single crystal*. Journal of Applied Physics, 96(1):175–179, 2004.
- [Kle74] KLEBER, WILL: *Einführung in die Kristallographie*. VEB Verlag Technik Berlin, unveränderter Nachdruck der 10., bearbeiteten Auflage Auflage, 1974.
- [KOS⁺02] KOMATSU, MANABU, NAOKI OHASHI, ISAO SAKAGUCHI, SHUNICHI HISHITA und HAJIME HANEDA: *Ga, N solubility limit in co-implanted ZnO measured by secondary ion mass spectrometry*. ASS, 189:349–352, 2002.
- [KP55] KINCHIN, G. H. und R.S. PEASE: *The Displacement of Atoms in Solids by Radiation*. Reports on Progress in Physics, 18:1, 1955.
- [Lan83] LANG, N. D.: *Ionization probability of sputtered atoms*. Phys. Rev. B, 27(4):2019–2029, Feb 1983.
- [Lau70] LAUDISE, R. A.: *The Growth of Single Crystals*. Prentice-Hall, Inc, 1970.
- [Lei03] LEITER, FRANK HOLGER: *Optisch detektierte magnetische Resonanz an intrinsischen Defekten und Akzeptoren in ZnO und GaN*. Diplomarbeit, 1. Physikalisches Institut, Universität Gießen, 2003.
- [LRBIS04] LOOK, D.C., G.M. RENLUND, R.H. BURGNER IL und J.R. SIZELOVE: *As-doped p-type ZnO produced by an evaporation/sputtering process*. Applied Physics Letters, 85(22):5269–5271, 2004.
- [LWS05] LI, YUPU, SHAW WANG und STEPHEN P. SMITH: *SIMS Analysis of Nitrogen in Various Metals and ZnO*. In: *The 15th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry*, 2005.
- [LZWP04] LIMPIJUMNONG, SUKIT, S.B. ZHANG, SU-HUAI WEI und C.H. PARK: *Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic- or Antimony-Doped p-Type Zinc Oxide*. PRL, 92(15):155504, 2004.

- [MB81] MAGEE, C.W. und E.M. BOTNICK: *Hydrogen depth profiling using SIMS - Problems and their solutions*. J. Vac. Sci. Technol., 19(1):0022–5355, 1981.
- [MDC06] MORRIS, R.J.J, M.G. DOWSETT und R.J.J. CHANG: *Different optical conductivity enhancement (OCE) protocols to eliminate charging during ultra low energy SIMS profiling of semiconductor and semi-insulating materials*. Applied Surface Science, 252:7221–7223, 2006.
- [MO82] MOYER, C.A. und K. ORVEK: *Neutralization in ion-surface collisions*. Surf. Sci., 114:295, 1982.
- [MSSB92] MOULDER, STICKLE, SOBOL und BOMBEN: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [Neu06] NEUMANN, CHRISTIAN: *Homoepitaxie von ZnO*. Doktorarbeit, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, August 2006.
- [OON⁺04] OHSHIMA, ERIKO, HIRAKU OGINO, IKUO NIIKURA, KATSUMI MEADA, MITSURU SATO, MASUMI ITO und TSUGUO FUKUDA: *Growth of the 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method*. JCG, 260:166–170, 2004.
- [OOS⁺04] OHASHI, NAOKI, TAKESHI OHGAKI, SHIGEAKI SUIGMURA, KATSUMI MAEDA, ISAO SAKAGUCHI, HARUKI RYOKEN, IKUO NIIKURA, MITSURU SATO und HAJIME HANEDA: *Characterization of zinc oxide single crystals for epitaxial wafer applications*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 799:Z5.40.1, 2004.
- [PSW02] PARK, C.H., ZHANG S.B. und SU-HUAI WEI: *Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective*. Physical Review B, 66(7):73202, 2002.
- [PWB77] PLOG, C., L. WIEDMANN und A. BENNINGHOVEN: *Empirical Formula for the Calculation of Secondary Ion Yields from Oxidized Metal Surfaces and Metal Oxides*. Surface Science, 67:565–580, 1977.
- [Rei92] REINHARD, HERWIG: *Aufbau einer Oberflächenanalysenanlage und Untersuchungen an AlO_xN_y -Schichten mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie*. Doktorarbeit, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1992.
- [RLL⁺06] RYU, YUNGRYEL, TAE-SEOK LEE, JORGE A. LUBGUBAN, HENRY W. WHITE, BONG-JIN KIM, YOON-SOO PARK und CHANG-JOO YOUN: *Next generation of oxide photonic devices: ZnO-based ultraviolet light emitting diodes*. Applied Physics Letters, 88(24):241108, 2006.
- [RLL07] RYU, Y.R., J.A. LUBGUBAN und T.S. LEE: *Excitonic ultraviolet lasing in ZnO-based light emitting devices*. Applied Physics Letters, 90:131115, 2007.

- [RLW03] RYU, Y.R., T.S. LEE und H.W. WHITE: *Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition*. Applied Physics Letters, 83(1):87–89, 2003.
- [RR78] RYSSEL, HEINER und INGOLF RUGE: *Ionenimplantation*. B.G.Teubner, Stuttgart., 1. Aufl. Auflage, 1978.
- [RZL⁺00] RYU, Y.R., S. ZHU, D.C. LOOK, J.M WROBEL, H.M. JEONG und H.W. WHITE: *Synthesis of p-type ZnO films*. Journal of Crystal Growth, 216:330–334, 2000.
- [Sak03] SAKAGUCHI, ISAO: *Light element distribution in ZnO thin film deposited by electron cyclotron resonance assisted chemical vapor deposition*. Applied Surface Science, 203-204:652–655, 2003.
- [San07] SANN, JOACHIM: *persönliche Mitteilung zu Photolumineszenz-Messungen an Zinkoxid*. 2007.
- [SG71] SHILOH, M. und J. GUTMAN: *Growth of ZnO Single Crystals by Chemical Vapour Transport*. Journal of Crystal Growth, 11:105–109, 1971.
- [Slo75] SLODZIAN, G.: *Some problems encountered in secondary ion emission applied to elementary analysis*. Surface Science, 48:161–186, 1975.
- [Spi05] SPIESS, LOTHAR: *Moderne Röntgenbeugung : Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Teubner, 2005.
- [SYOF00] SUMIYA, M., K. YOSHIMURA, K. OHTSUKA und S. FUKU: *Dependence of impurity incorporation on the polar direction of GaN film growth*. Applied Physics Letters, 76(15):2098, 2000.
- [SYS⁺01] SAKAGAMI, N., M. YAMASHITA, T. SEKIGUCHI, S. MIYASHITA, K. OBARA und T. SHISHIDO: *Variation of electrical properties on growth sectors of ZnO single crystals*. Journal of Crystal Growth, 229:98–103, 2001.
- [SZV88] SONDER, E., R.A. ZUHR und R.E. VALIGA: *Annealing of damage and stability of implanted ions in ZnO crystals*. JAP, 64(3):1140–1144, 1988.
- [Tou86] TOUGAARD, S.: *Background removal in x-ray photoelectron spectroscopy: Relative importance of intrinsic and extrinsic processes*. Phys. Rev. B, 34:6779–6783, 1986.
- [VBR89] VICKERMAN, JOHN C., ALAN BROWN und NICOLA M. REED (Herausgeber): *Secondary Ion Mass Spectrometry*. Clarendon Press, 1989.

- [VLK05] VAITHIANATHAN, VEERAMUTHU, BYUNG-TEAK LEE und SANG SUB KIM: *Preparation of As-doped p-type ZnO films using a Zn₃As₂/ZnO target with pulsed laser deposition*. APL, 86:062101, 2005.
- [WCY⁺06] WANG, P., N. CHEN, Z. YIN, F. YANG, C. PENG, R. DAI und Y. BAI: *As-doped p-type ZnO films by sputtering and thermal diffusion process*. Journal of Applied Physics, 100:043704, 2006.
- [WN90] WILSON, R.G. und S.W. NOVAK: *Systematics of secondary-ion-mass spectrometry relative sensitivity factors versus electron affinity and ionization potential for a variety of matrices determined from implanted standards of more than 70 elements*. JAP, 69(1):466–474, September 1990.
- [WRC⁺05] WAHL, U., E. RITA, J.G. CORREIA, A.C. MARQUES, E. ALVES und J.C. SOARES: *Direct Evidence for As as a Zn-Site Impurity in ZnO*. Physical Review Letters, 95:215503, 2005.
- [WSM89] WILSON, ROBERT G., FRED A. STEVIE und CHARLES W. MAGEE: *Secondary Ion Mass Spectrometry - A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis*. Wiley Interscience, 1989.
- [YL86] YU, MING L. und NORTON D. LANG: *Mechanisms of atomic ion emission during sputtering*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B14:403–413, 1986.
- [Yu87] YU, MING L.: *A Bond Breaking Model for Secondary Ion Emission*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B18:542–548, 1987.
- [Zho] ZHOU, SHENGQIANG: *Persönliche Mitteilung*.
- [Zie88] ZIEGLER, J.F.: *The Stopping of Ions in Compounds*. Nucl. Instr. and Meth., B35:215, 1988.
- [ZPT⁺07b] ZHOU, SHENGQIANG, K. POTZGER, G. TALUT, N. VOLBERS, M. LORENZ, J. VON BORANY, R. GRÖTZSCHEL, W. SKORUPA, M. HELM und J. FASSBENDER: *Phase separation and dilution of Fe implanted ZnO*. 2007.
- [ZZB06] ZIEGLER, J.F., M.D. ZIEGLER und J.P. BIRSACK: *The Stopping And Range Of Ions In Matter (SRIM-2006.02)*. <http://www.srim.org>, 2006.
- [ÖAT⁺05] ÖZGÜR, ALIVOV, TEKE, RESHCHIKOV, DOGAN, AVRUTIN, CHO und MORKOC: *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal Of Applied Physics, 98:41301, 2005.

Publikationsliste

1. VOLBERS, N.; PFISTERER, D.; SANN, J.; MEYER, B. K.; HOFMANN, D. M.: *Synthesis and Characterization of Co-doped ZnO Nanocrystals*. DPG-Frühjahrstagung (2005).
2. SANN, J.; ZEUNER, A.; VOLBERS, N.; MEYER, B. K.: *Doping of group I acceptors in ZnO*. DPG-Frühjahrstagung (2005).
3. MEYER, B. K.; VOLBERS, N.; ZEUNER, A.; LAUTENSCHLÄGER, S.; SANN, J.; HOFMANN, A.; HABOECK, U.: *Group I elements in ZnO*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **891** (EE08), 24.1 (2006).
4. FU, G.; POLITY, A.; VOLBERS, N.; MEYER, B. K.: *Annealing effects on VO₂ thin films deposited by reactive sputtering*. Thin Solid Films, **515** (4), 2519 (2006).
5. LU, Y. M.; HE, Y.B.; YANG, B.; POLITY, A.; VOLBERS, N.; NEUMANN, C.; HASSELKAMP, D.; MEYER, B.K.: *RF reactive sputter deposition and characterization of transparent CuAlO₂ thin films*. Physica Status Solidi (c) **3** (8), 2895 (2006).
6. FU, G.; POLITY, A.; VOLBERS, N.; MEYER, B. K.; MOGWITZ, B.; JANEK, J.: *Adjustable metal-semiconductor transition of FeS thin films by thermal annealing*. Applied Physics Letters **89**, 262113 (2006).
7. ZHOU, H.; KNIES, C.; HOFMANN, D.; STEHR, J.; VOLBERS, N.; MEYER, B. K.; CHEN, L.; KLAR, P.; HEIMBRODT, W.: *Optical and magnetic properties of c-oriented ZnCoO films*. Physica Status Solidi (a) **203** (11), 2756 (2006).
8. VOLBERS, N.; ZHOU, H.; KNIES, C.; PFISTERER, D.; SANN, J.; HOFMANN, D.M.; MEYER, B.K.: *Synthesis and Characterization of ZnO:Co²⁺ Nanoparticles*. Applied Physics A **88**, 153 (2007).
9. LAUTENSCHLÄGER, S.; NEUMANN, C.; GRAUBNER, S.; SANN, J.; EYLERT, F.; VOLBERS, N.; MEYER, B.K.; BLÄSING, J.; KROST, A.; BERTRAM, F.; CHRISTEN, J.: *Thin film growth of ZnO and its relation to substrate properties*. Proceedings of SPIE **6474** (2007).
10. GRAUBNER, S.; NEUMANN, C.; VOLBERS, N.; MEYER, B. K.: *Preparation of ZnO substrates for epitaxy: Structural, surface and electrical properties*. Applied Physics Letters **90**, 042103 (2007).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Prof. Dr. Bruno K. Meyer für die Betreuung dieser Arbeit und die fachliche Vermittlung der Festkörperphysik,
- Prof. Dr. Peter Klar für die Begutachtung der Arbeit,
- Prof. Dr. Detlev Hofmann für unzählige Diskussionen und konstruktive Anregungen zu den Themen dieser Arbeit,
- Reinhard Rüdiger für die sehr kompetente Betreuung der SIMS-Anlagen,
- Stefan Lautenschläger für die Herstellung der Arsen-dotierten Proben,
- Joachim Sann für aufschlußreiche PL-Messungen und die Kooperation beim Tempern,
- Thomas Leichtweiss und Andreas Laufer für die ESCA-Messungen,
- Dr. Christian Neumann für unzählige homoepitaktisch gewachsenen Proben,
- Prof. Dr. Dietrich Schwabe für seine umfassende Hilfe zum Thema Kristallzucht,
- Dr. Willi Kriegseis für die Einführung in die Welt der SIMS,
- Hans-Peter Jorde und Dr. Angelika Polity für die freundliche Atmosphäre,
- Swen Graubner für EDX-Messungen,
- Christoph Knies und Huijuan Zhou für die Bereitstellung der Co-dotierten Proben,
- allen technischen Mitarbeitern des 1. Physikalischen Instituts, davon besonders Ulla Frisch für XRD-Messungen und Norbert Kurmann für das Schneiden der Wafer,
- Prof. Dr. Jörg Mühling für den richtigen Rat zur richtigen Zeit,
- Georg Pensl für die Implantationen in Erlangen, Kay Potzger für die Durchführung der Implantationen in Rossendorf und Shengqiang Zhou für die RBS-Messungen und die sehr hilfreichen Gespräche über die Ergebnisse.

Schließlich gebührt noch ein ganz besonderer Dank meiner Frau Annekatrin, die mich stets ermutigt und unterstützt hat!