

Homoepitaxie von ZnO

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften von

Christian Neumann

Betreuer: Prof. Dr. B. K. Meyer

I. Physikalisches Institut
Justus-Liebig-Universität Gießen

August 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Der Halbleiter ZnO	7
2.1	Überblick über bisherige Ergebnisse	7
2.2	Schlußfolgerungen	11
2.3	Aufgabenstellung	13
3	ZnO-Substrate	15
3.1	Qualitätskriterien für die Homoepitaxie	15
3.1.1	Kristallinität	16
3.1.2	Oberflächenmorphologie	16
3.2	kommerziell erhältliche Substrate	17
3.2.1	Cermet	17
3.2.2	Tokyo Denpa	20
3.2.3	CrysTec	22
3.3	Hochtemperaturbehandlung der gewählten Substrate	27
3.3.1	Experimentelles	29
3.3.2	Auswirkungen der Temperbehandlung auf die Morphologie	29
3.3.3	Auswirkungen der Temperbehandlung auf die Kristallinität	38
3.3.4	Auswirkungen der Temperbehandlung auf die Konzentration von Fremdatomen	39
3.3.5	Auswirkungen der Temperbehandlung auf die optischen Eigen- schaften	42
3.3.6	Auswirkungen der Temperbehandlung auf die Leitfähigkeit	43
3.3.7	Tiefe des Polierschadens	44
3.4	Zusammenfassung	47

4	ZnO-Homoepitaxie mittels chemischer Gasphasendeposition (CVD)	49
4.1	CVD-Prozeß	49
4.1.1	Vorstufen	51
4.1.2	CVD-Reaktor	52
4.1.3	Prozeßschritte	54
4.2	Prozeßentwicklung anhand der morphologischen Eigenschaften	55
4.2.1	Einfluß der Wachstumstemperatur auf die Morphologie	55
4.2.2	Abhängigkeit der Morphologie vom Zn-Angebot	61
4.2.3	Abhängigkeit der Morphologie vom NO_2 -Angebot.	61
4.2.4	Schichtdickenbestimmung mittels Sekundärionenmassenspektroskopie	65
4.2.5	Morphologie und Schichtdicke in Abhängigkeit von der Substratpolarität	67
4.3	Charakterisierung der hergestellten Schichten	69
4.3.1	Bestimmung residuärer Verunreinigungen mittels Sekundärionenmassenspektroskopie	70
4.3.2	strukturelle Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie	72
4.3.3	Bestimmung der lateralen Homogenität der Kristallinität mittels Elektronenrückstreuendiffraktometrie	73
4.3.4	Ermittlung der optischen Eigenschaften mittels Photolumineszenz	76
4.3.5	Ermittlung der optischen Eigenschaften mittels lateral hochauflöser Kathodolumineszenz	81
4.3.6	elektrische Charakterisierung	83
5	Zusammenfassung und Ausblick	87
6	Publikationsliste	93
	Literaturverzeichnis	95

1 Einleitung

Seit dem großen wirtschaftlichen Erfolg des III-V-Halbleiters GaN ist das Interesse an direkten Halbleitern großer Bandlücke stark angestiegen. Dadurch rückt auch das schon seit Beginn der Halbleiterforschung intensiv untersuchte Materialsystem ZnO mit einer Bandlücke an der Grenze zum ultravioletten Spektralbereich wieder in den Fokus der Forschung. Angetrieben werden diese Bestrebungen durch die hervorragenden optischen Eigenschaften dieses direkten Halbleiters wie die hohe Bindungsenergie freier Exzitonen von mehr als dem Doppelten der thermischen Energie bei Raumtemperatur, die hocheffiziente exzitonische Übergänge bei Temperaturen selbst oberhalb der Raumtemperatur möglich macht. Weiterhin lässt sich die Bandlücke mit ternären Legierungen wie ZnMgO bis zu 4 eV ins Ultraviolette oder mit ZnCdO bis zu 2,9 eV in den kurzwelligen sichtbaren Bereich einstellen. Dies ermöglicht zusätzlich die Herstellung von Quantentrögen, in denen die Bindungsenergie der freien Exzitonen in diesen Trögen noch weiter ansteigt. All dies kann letztlich zur Entwicklung von Laserbauelementen im UV-Bereich mit extrem niedrigen Schwellstromdichten führen, für die auf dem Weltmarkt ein großer Bedarf besteht.

Erfolglosen Versuchen bis zu den siebziger Jahren mittels Volumenzucht sowie Dotierung von akzeptorausbildenden Elementen p-leitende ZnO-Kristalle herzustellen sind auf die teilweise unverstandene Defektstruktur von ZnO zurückzuführen. Neuartige und außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts betriebene, epitaktische Dünnschichtverfahren können dazu beitragen, daß die intrinsischen Defektkonzentrationen aufgrund niedrigerer Wachstumstemperaturen möglichst gering gehalten werden können und somit eine reproduzierbare Dotierung in machbare Nähe rückt.

Weitere Motivation ist die in den letzten Jahren ebenfalls qualitativ stark verbesserte Kristallzucht, die kristallographisch defektarme Substrate für eine Homoepitaxie möglich erscheinen lässt. Diese soll aufgrund ihrer exakten Vorgabe der Kristallstruktur und des identischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten die durch intrinsische und extrinsische Defekte verursachte Defektkonzentrationen in ZnO auf ein Minimum reduzieren. Von diesem Punkt aus kann dann mit einer strukturierten Untersuchung aller bislang in ZnO aufgetretenen Defekte begonnen werden.

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von defektarmen ZnO-Epitaxieschichten mittels chemischer Gasphasendeposition unter Berücksichtigung intrinsischer und extrinsischer Defekte in ZnO.

2 Der Halbleiter ZnO

Im Vergleich zu anderen momentanen Forschungsschwerpunkten in der Halbleiterphysik ist ZnO ein seit langer Zeit bearbeitetes Materialsystem. So konnte Fritsch bereits erstmals 1935 in den Annalen der Physik [Fri35] über eine erfolgreiche Synthese von ZnO-Einkristallen berichten, an denen die damals noch sehr junge Disziplin der Festkörperphysik bereits erste Leitfähigkeitsuntersuchungen durchführte. Dies ist interessanterweise das Thema, welches auch heute noch teilweise unverstanden ist. Insgesamt kann man die intensive ZnO-Forschung in drei Epochen aufteilen, die jeweils mit einem umfassenden Review abgeschlossen wurden. Die wichtigsten Ergebnisse mit Hinblick auf die Entwicklung eines Epitaxieprozesses werden im Folgenden vorgestellt.

2.1 Überblick über bisherige Ergebnisse

Die erste dieser Epochen begann Ende der 40er Jahre an der Universität Erlangen um Prof. Mollwo mit der systematischen Untersuchung von den elektrischen [MS48, Hei52] und optischen [Mol54] Eigenschaften des in der Arbeitsgruppe selbst synthetisierten ZnO [Sch53]. Thomas [Tho57] veröffentlichte eine Arbeit zur Löslichkeit von Zink in Zinkoxid in Abhängigkeit von der Temperatur.

Schließlich konnten Heiland, Mollwo und Stöckmann bereits 1959 einen umfassenden Übersichtsartikel [HMS59] veröffentlichen, in dem die Auswirkungen von Zinküberschuß im Gitter sowie extrinsischen Störstellen wie Lithium, Wasserstoff und Indium auf die elektrische Leitfähigkeit hin untersucht wurden.

Die zweite Phase der ZnO-Forschung war von Arbeiten bezüglich der aus [HMS59] bereits bekannten, komplexen Defektstruktur von ZnO dominiert. So wurde von Mohanty und Azaroff [MA61] an Zn-dotiertem ZnO mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie geschlossen, daß die Defektdichte von interstitiellem Zink, welches sich auf den im Wurtzitgitter möglichen freien oktahedralen Platz befindet, gegenüber Ergebnissen aus elektrischen Messungen rund tausendfach höher ist. Somit wäre nur ein Bruchteil dieser Defekte auch elektrisch aktiv.

Galli und Coker [GC70] veröffentlichten als Erste einen Bericht über mittels CVD heteroepitaktisch auf Saphir hergestellte ZnO-Dünnschichten. Die dabei erzielten Kristallqualitäten waren jedoch dürftig. Weiterhin wurde in dieser Arbeit festgestellt, daß eine Zugabe von Gruppe-I-Karbonaten die Leitfähigkeit der Schichten stark reduziert. Helbig [Hel72] konnte dagegen mit einer von [Sch53] abgeleiteten Volumenzuchtapparatur große, nominell undotierte ZnO-Kristalle hoher kristalliner Güte herstellen. In nachfolgenden Dotierexperimenten an diesen Kristallen wurden die Auswirkungen von Gruppe-I-Akzeptoren und Gruppe-III-Donatoren auf die elektrische Leitfähigkeit hin untersucht.

Zusätzlich wurden erstmals auch Effekte der ZnO-Oberflächen gründlich untersucht. Die chemischen Eigenschaften der polaren Oberflächen wurden von Mariano und Hanneman [MH63] mittels eines Dangling-Bond-Modells zur Beschreibung der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der jeweiligen Oberflächen erklärt. Leonard und Searcy [LS69] beschäftigten sich mit den Sublimationsraten der polaren Oberflächen des ZnO und fanden heraus, daß die Zn-terminierte Oberfläche im Vergleich zu der O-terminierten Oberfläche einen dreifach erhöhten Volumenabtrag zeigte. Aus diesen quantitativen Ergebnissen konnte die Sublimationsrate von Zink in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Die Sublimationsrate zeigt eine Abhängigkeit von der Elementarbandlücke des ZnO, was für eine Sublimation durch einen Umladungsprozeß spricht. Eine weitere Untersuchung der Sublimation durch Hirschwald und Stolze [HS72] zeigte einerseits, daß die prismatischen Flächen eines Volumenkristalls mit einer vergleichbaren Desorptionsrate abgetragen werden können wie die O-polare Oberfläche. Weiterhin führte diese Arbeit mit den Resultaten aus [LS69] zu einem schrittweisen Desorptionsmodell der Sublimation von ZnO, welches auch das Auftreten und die daraus resultierende Konzentration intrinsischer Defekte an der Oberfläche und im Bulk erklären kann.

Levine et al. [LWBM72] konnten zeigen, daß sich das ziemlich reaktive Chlor an allen Oberflächen außer der Zn-terminierten Oberfläche anbindet, was ebenfalls durch das

Dangling-Bond-Modell von [MH63] erklärt werden kann. Kohl et al. [KHH74] untersuchten die polaren Oberflächen frisch gespaltener ZnO-Kristalle auf ihre Sublimationseigenschaften und zeigten, daß bei einem ersten Aufheizvorgang schon bei sehr niedrigen Temperaturen die durch die Spaltung hervorgerufenen sich an irregulären Positionen befindlichen Atome in die Gasphase übergehen, während dieser Effekt bei einer zweiten Aufheizphase nicht mehr reproduzierbar war.

Dorn und Lüth [DL77] konnten mittels EELS¹ zeigen, daß Sauerstoff auf der Zn-terminierten Oberfläche im Gegensatz zu den anderen Oberflächen an mehreren, chemisch unterschiedlichen Plätzen gebunden wird. Letztendlich wurden von Göpel [Göp77a, Göp77b] die Desorptionsraten auf der zink- und sauerstoffterminierten polaren Oberfläche in Abhängigkeit von der Stöchiometrie und somit der Defektdichte der Oberfläche bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen eine Abschätzung der Defektdichte im Volumen von Zink- und Sauerstoffleerstellen in Abhängigkeit von Temperatur und Stöchiometrie zu. Systematische Temperversuche in Vakuum, zink- und sauerstoffreicher Atmosphäre [HC75] führten schließlich zu einem allgemeineren Defektmodell [Hag76], bei dem als koexistierende, native Defekte sowohl interstitielles Zink und Sauerstoffleerstellen berücksichtigt wurden. Eine Untersuchung der Oberflächenleitfähigkeit von Heiland und Kohl [HK78] zeigte, daß verschiedene Donatoren und Akzeptoren nötig sind, um den Verlauf der Fermienergie in Abhängigkeit von der Temperatur zu erklären und sich daher in ZnO die elektrisch aktiven Störstellen teilweise kompensieren. Nach einer Untersuchung von Göpel und Lampe [GL80] kann eine Sauerstoffdesorption auch durch Photolyse mit UV-Licht bei sehr niedrigen Temperaturen erfolgen. Weiterhin tritt nach dieser Arbeit unterhalb von 700°C keine Diffusion von Defekten im Kristallvolumen auf. Diese Temperaturgrenze sollte demnach nicht überschritten werden, da sonst die Eigendefekte des Substrates in die Dünnschicht hineindiffundieren können.

Auch zu dieser zweiten, intensiven Phase der ZnO-Forschung existiert von Hirschwald et al. ein umfassender Übersichtsartikel [HBE⁺81], welcher den Schwerpunkt sowohl auf die Defektstruktur als auch die Oberflächeneffekte legt.

Die letzte, bis zum heutigen Tage andauernde Phase, beschäftigt sich im Gegensatz zur bisherigen Forschung an Volumenkristallen dominant mit der Herstellung und Charakterisierung von ZnO-Dünnschichten mittels einer Vielfalt von Methoden wie Sputtern

¹Electron Energy Loss Spectroscopy

[KKH⁺03], CVD [ZAH⁺02b], MOCVD [DOF⁺04], MBE [OOO⁺99] sowie der Herstellung von ZnO-Nanostrukturen. Weiterhin liegt der Schwerpunkt auf der gezielten Dotierung mit Fremdatomen mit dem Ziel einer erfolgreichen p-Dotierung sowie der Identifizierung und nachfolgender Reduzierung aller intrinsischen und extrinsischen Defekte, die die reproduzierbare Kontrolle der elektronischen Eigenschaften zum Ziel hat.

Özgür et al. [OAL⁺05] stellten in ihrem Übersichtsartikel über diese letzte Phase fest, daß im Allgemeinen heteroepitaktische ZnO-Dünnschichten unabhängig von der Herstellungsmethode Zn-Polarität haben. Lediglich einige Arbeiten, die MBE verwendeten, konnten teilweise sauerstoffpolare Oberflächen erzielen. Ohkubo et al. [OOO⁺99] zeigten, daß bei mittels MBE hergestellten Schichten die Oberflächenpolarität von heteroepitaktischem ZnO von der Wachstumstemperatur abhängig ist.

Zeuner et al. [ZAH⁺02a] zeigten sich verwundert, daß epitaktische ZnO-Dünnschichten auf dem Fremdsubstrat GaN eine höhere kristalline Qualität erreichten als auf ZnO-Einkristallen abgeschiedene homoepitaktische Schichten. Auch Smith et al. [SMSD04], die sowohl auf Zn- als auch O-terminierten Oberflächen homoepitaktische Wachstumsversuche unternahmen, erhielten ähnliche Ergebnisse.

Ogata et al. [OKS⁺02] zeigten, daß qualitativ hochwertige homoepitaktische Dünnschichten nur auf einem thermisch vorbehandelten Substrat möglich sind. Die Forschungsgruppe um Yao zeigte in [KSMY04] mittels MBE, daß ebenfalls nach thermischer Vorbehandlung der verwendeten ZnO-Substrate unter sauerstoffreichen Wachstumsbedingungen ZnO-Dünnschichten höchster kristalliner Qualität hergestellt werden können, während bereits vor dem Bereich der Stöchiometrie hin zum Zn-reichen Wachstum ein Übergang hin zu dreidimensionalem Wachstum die kristalline Güte stark herabsetzt. Ebenfalls stellte sich in dieser Arbeit heraus, daß die Wachstumsgeschwindigkeit auf der Zn-terminierten Oberfläche um einen Faktor Drei erhöht war, was Suscavage et al. [SHB⁺99] ebenfalls bei der hydrothermalen Volumenzucht feststellten.

Die erste erfolgreiche p-Dotierung demonstrierte die japanische Forschungsgruppe um Kawasaki [TKO⁺05, TOO⁺05] 2005 mit einer auf ZnO basierenden LED-Struktur, bei der Elementarstickstoff als Akzeptor genutzt wurde. Daher sollte durch Reduzierung der Defektdichte im ZnO eine reproduzierbare Dotierung möglich sein.

2.2 Schlußfolgerungen

Um einen Prozeß für eine erfolgreiche ZnO-Homoepitaxie zu entwickeln, sind einige Randbedingungen zu beachten. Neben den bei Halbleiterprozessen üblichen Anforderungen an die Reinheit der jeweiligen Vorstufen und höchsten Anforderungen an die verwendeten Anlagen zur Herstellung, steht hier die komplexe Defektstruktur von ZnO im Mittelpunkt.

Da nach [Göp77a] ZnO schon bei Temperaturen von 430-730°C im Ultrahochvakuum bestrebt ist, durch Sauerstoffdesorption bestimmte Punktdefektkonzentrationen einzustellen, muß der Prozeß in einem Temperaturfenster zwischen der Desorptionstemperatur von Oberflächendefekten nach [KHH74] bei 600°C für auf der sauerstoffpolaren Oberfläche (auf irregulären Positionen gebundene Atome auf der Zn-terminierten Oberfläche desorbieren bereits ab 380°C) und dem Beginn der Desorption von am Gitterplatz gebundenen Atomen liegen. Kohl et al. identifizierten diese obere Grenze der Temperatur zu 670°C.

Weiterhin ist die Diffusion von Defekten im Kristallvolumen nach [GL80] unterhalb von 700°C kinetisch unterdrückt. Da der Kristall im thermodynamischen System des Reaktors von der Depositionstemperatur aus abkühlen muss und man die Diffusion der in großer Anzahl vorhandenen Defekte aus dem Substrat in die Epitaxieschicht verhindern muß, liegt der zu untersuchende Temperaturbereich daher im Intervall von 600-700°C.

Die Wahl der Sauerstoffvorstufe fällt auf NO_2 , da nach [ZAH⁺02b, Zeu03] mit dieser Vorstufe sich bereits in diesem Temperaturintervall heteroepitaktisch höchstwertige Schichten darstellen ließen. Die Wachstumsbedingungen sollten sich nach den Erkenntnissen aus [KSMY04] stets im sauerstoffreichen Limit befinden, um einerseits das benötigte zweidimensionale Wachstum zu erzielen und andererseits die nach [Göp77a] auftretenden Punktdefektkonzentrationen von intrinsischen Donatoren wie interstitiellem Zink oder Sauerstofflücken gemäß mehrerer theoretischer Berechnungen [Zun03, ZWZ01, KCMW00] an der Oberfläche möglichst niedrig zu halten, da diese Konzentration ebenfalls mit der Defektkonzentration im Kristallvolumen verknüpft ist.

Neben der Wahl von NO_2 als Gruppe-VI-Vorstufe fällt die Wahl der Gruppe-II-Vorstufe auf metallisches Zink, da jegliche andere Zn-Vorstufe durch Weiterverarbeitung aus metallischem Zn weiteren Kontaminationsquellen ausgesetzt ist. Weiterhin ergäben sich durch die Verwendung von organometallischen Vorstufen wie Dimethylzink aufgrund dessen Selbstentzündlichkeit große Probleme hinsichtlich der Sicherheit. Zusätzlich soll-

te das Einbringen von Wasserstoff während des Wachstums auf jeden Fall verhindert werden, da dieser in ZnO als flacher Donator wirkt [HHL⁺02].

Der wichtigste Aspekt zur Entwicklung eines homoepitaktischen Prozesses jedoch ist die strukturelle und morphologische Qualität der verwendeten ZnO-Substrate. Neben perfekter Kristallinität sollten diese Oberflächenrauigkeiten in der Größenordnung atomarer Stufen besitzen, keinerlei höherdimensionale Defekte aufweisen und eine reguläre Stufenstruktur zeigen.

Alle in dieser Arbeit herzustellenden Dünnschichten sind auf polaren Oberflächen abzuscheiden. Im Gegensatz zu den nichtpolaren Kristallorientierungen im ZnO, an denen aus der Gasphase physisorbierte Atome immer zwei oder mehr offene Bindungen an der Oberfläche vorfinden und somit schnell chemisorbieren können, ist es für die polaren, hexagonal dichtestgepackten ZnO-Oberflächen besonders wichtig monatomare Stufen aufzuweisen. Adsorbierte Atome auf diesen Oberflächen können nur eine Bindung eingehen [Str82], haben dadurch eine größere Oberflächendiffusionslänge und lagern sich dadurch bevorzugt an den Stufen oder, energetisch noch günstiger, Knicken einer monatomaren Wachstumsstufe in Halbkristall-Lage an.

Die Polarität des Dünnschichtwachstums sollte sauerstoffpolar sein, da einerseits nach [DL77] Sauerstoff auf der Zn-polaren Oberfläche an chemisch unterschiedlichen Plätzen gebunden werden kann, was zu einer Erhöhung der intrinsischen Defektkonzentration führen kann. Weiterhin ist nach [KSMY04] auf der O-terminierten Oberfläche eine höhere Diffusionslänge der chemisorbierten Atome und daraus eine geringere Defektdichte zu erwarten. In Hinblick auf die Dotierung ist es wichtig, daß eine wie in [LWBM72] oder [RJCD01] gezeigte Chemisorption von Fremdatomen auf der Oberfläche möglich ist. Dies ist nur auf der sauerstoffpolaren sowie unpolaren Oberflächen der Fall. Dies lässt sich nach [HG91] folgendermaßen beschreiben: Die starke Ionizität des ZnO und somit die Ladungsdichtevertellung der Atome bleiben auch an den jeweiligen Oberflächen erhalten. Oberflächenzustände der chemisorbierten Adsorbate liegen im Valenzbandbereich und werden daher im wesentlichen dem Sauerstoffband 2p zugeordnet. Daher können Adsorbate nur an Oberflächen mit Sauerstoffatomen chemisorbieren. Eine ähnliche Abhängigkeit der Inkorporationsrate von der Oberflächenpolarität zeigte sich bereits bei Dotierversuchen im ebenfalls heteropolar ionischen GaN [BRB99, PMR⁺01].

Jedoch muß dadurch auch darauf geachtet werden, daß während des Wachstums keinerlei parasitäre Verunreinigungen durch den einfacheren Einbau in die Dünnschicht die

oben angeführten Vorteile in Bezug auf die Verringerung intrinsischer Defekte wieder zunichte machen.

Grundsätzlich müssen alle hergestellten Dünnschichten im zweidimensionalen Frank-Van der Merwe-Wachstumsmodus abgeschieden werden, da nur eine einkristalline, kompakte Schicht mit glattem Interface zu einer Reduzierung der Defektkonzentration sowohl an der Oberfläche als auch daraus resultierend im Volumen führt und weiterhin parasitäre Effekte wie anormale Diffusion von Verunreinigungen des Substrates an Korngrenzen unterdrückt werden. Außerdem ist homogenes, zweidimensionales Wachstum unabdingbar für eine zuverlässige elektrische Charakterisierung der Dünnschichten.

2.3 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ZnO-Dünnschichten auf momentan zur Verfügung stehenden ZnO-Einkristallen homoepitaktisch darzustellen. Diese sollen im darauffolgenden Schritt auf ihre strukturellen, morphologischen, optischen und elektrischen Eigenschaften hin untersucht werden. Aus den gewonnenen Daten soll so der optimale Parameterraum für Wachstumstemperatur, Flüsse der Gruppe-II- und Gruppe-VI-Vorstufen sowie Druck für die ZnO-Homoepitaxie bestimmt werden. Der so dargestellte ZnO-Standard soll in darauffolgenden Arbeiten hinsichtlich einer möglichen p-Dotierung sowohl als Referenz sowie zur Nutzung als strukturell und morphologisch hochwertiges und vor allem defektarmes Substrat dienen.

3 ZnO-Substrate

In den letzten Jahren war es kommerziellen Kristallzüchtern trotz großer Nachfrage bislang nicht erfolgreich gelungen, ZnO-Substrate mit den erforderlichen Merkmalen und gleichbleibenden Qualitätsparametern für die Verwendung in einem Epitaxieprozess und in ausreichenden Stückzahlen zur Verfügung zu stellen. Große Qualitätsschwankungen und unzuverlässige Lieferdaten und -mengen führten dazu, daß teils erfolgreiche Depositionen durchgeführt werden konnten, diese dann aber mit identischen Prozeßparametern nicht mehr nachzuvollziehen waren. Dies ist aber notwendig, um einen definierten epitaktischen Prozeß zu entwickeln, mit dem defektarme Dünnschichten abgeschieden werden können.

In diesem Kapitel werden die erforderlichen Kriterien für eine Homoepitaxie im Einzelnen genauer behandelt, daraufhin werden die in dieser Arbeit verwendeten, momentan kommerziell verfügbaren Substrate mit ihren Merkmalen vorgestellt und abschließend wird eine Hochtemperaturbehandlung der Substrate zur Verbesserung der morphologischen Eigenschaften aufgezeigt.

3.1 Qualitätskriterien für die Homoepitaxie

Homoepitaxie ist das Verfahren der Wahl, wenn hochwertige einkristalline Dünnschichten mit definierten elektronischen Eigenschaften benötigt werden. Alle in der Fertigung von Halbleiterbauelementen eingesetzten Dünnschichtverfahren, mit denen elektronisch aktive Dünnschichten abgeschieden werden, basieren auf epitaktischen Verfahren. Dies

ist notwendig, um die Defektkonzentration in Bauteilen so gering wie möglich zu halten, da diese direkt die Leistungsfähigkeit beeinflusst.

Bei ZnO ist es aufgrund seiner teilweise unverstandenen Defektstruktur daher von großer Wichtigkeit, die jeweiligen Defektkonzentrationen so weit wie möglich zu senken. Erst dies ermöglicht dann die isolierte Ermittlung der Ursachen der einzelnen Defekte und im Anschluß die gezielte Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften des Materials.

Das Hauptaugenmerk einer Epitaxie sollte immer zunächst auf der strukturellen und morphologischen Qualität des genutzten Substrates liegen, da dieses alle Eigendefekte direkt auf die herzustellende Dünnschicht überträgt.

3.1.1 Kristallinität

Die hier vorgestellten ZnO-Kristalle sind aus der Schmelze [RLL⁺04] sowie hydrothermaler Volumenzucht [OON⁺04, MSNF05, Cry] hergestellt worden. Bei beiden Verfahren ist es wichtig, daß während des langsamen und daher langandauernden Wachstumsprozesses keinerlei Parameterschwankungen auftreten. Diese führen im Allgemeinen dazu, daß sich Kristalldefekte verschiedener Dimensionalität wie Punktdefekte, Versetzungen, Stapelfehler oder gar Zwillinge [Hel72] ausbilden können. Defekte höherer Dimensionalität werden sich bei einem homoepitaktischen Wachstumsprozess an ihren Oberflächendurchstoßpunkten in die Dünnschicht fortsetzen [HRS04].

Ein für die Homoepitaxie geeignetes Substrat sollte daher bei einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung alle Merkmale eines perfekten Einkristalls aufweisen.

3.1.2 Oberflächenmorphologie

Neben den Anforderungen an eine lateral homogene Kristallinität stellt die Beschaffenheit der Kristalloberfläche eine weitere große Hürde zur Etablierung eines homoepitaktischen Wachstumsprozesses dar. Da die Kristalle nach der Volumenzucht mehreren mechanischen Verarbeitungsschritten unterzogen werden müssen, ist von einer Störung und Kontamination der ersten Atomlagen der Oberfläche auszugehen. Gerade diese Verschmutzungen und Störungen der Oberflächenkristallstruktur führen zu unvermeidlichen freien Nukleationen der aus der Gasphase herangeführten Vorstufen, was wiederum die Defektdichte der abgeschiedenen Dünnschicht dramatisch erhöht [HRS04].

3.2 kommerziell erhältliche Substrate

Die Herstellung von ZnO-Volumenkristallen stellt weiterhin eine technologische Herausforderung an alle Kristallzüchter dar. Laterale Inhomogenitäten beim Kristallwachstum sind selbst bei den bislang erfolgreichsten Wachstumsversuchen schon mit bloßem Auge anhand verschiedener Transparenzen der Kristalle erkennbar und treten bei elektrischen Messungen noch sehr viel deutlicher zu Tage [OOS⁺04]. Während die elektronisch aktiven, wachstumsbedingten Restverunreinigungen wie Lithium als Mineralisator in der Hydrothermalzucht für das eigentliche epitaktische Wachstum zunächst eine untergeordnete Rolle spielen, sind optimale Kristallinität und Oberflächenbeschaffenheit ein Muß für erfolgreiches, einkristallines Kristallwachstum.

Unter den beschriebenen Gesichtspunkten wurden Substrate von verschiedenen kommerziellen Herstellern auf ihre Tauglichkeit für die Homoepitaxie hin untersucht.

3.2.1 Cermet

Als einer der ersten Hersteller hatte Cermet ZnO-Kristalle mit Durchmessern bis zu zwei Zoll im Angebot. Hier war zu erwarten, daß der einkristalline Anteil im Kristall besonders hoch sei, da sonst eine Volumenzucht bis hin zu dieser Größe nicht erfolgreich durchgeführt werden könnte.

Bei dem gelieferten ZnO-Kristallwafer wurde zunächst der mittlere Gitterparameter der polaren c-Achse mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) zu $c = 5,212\text{\AA}$ ermittelt, welcher somit zum Literaturwert aus [MM86] von $c_{Lit} = 5,207\text{\AA}$ um knapp 0,1% verspannt ist.

Daraufhin wurde die Mosaizität des Kristalls im ω -Scan (XRC¹) am (0002)-Reflex ermittelt. Die in Abbildung 3.1 gezeigte, stark asymmetrische Form des Reflexes und die dazu gehörige Halbwertsbreite von 234 Bogensekunden zeigen sehr deutlich, daß sich in diesem Kristall viele verschiedene Domänen mit unterschiedlichen Gitterparametern befinden und somit nicht von einem Einkristall auszugehen ist. Von diesen Ergebnissen ausgehend wird man auf ZnO-Kristallen von Cermet keine defektarmen epitaktischen Dünnschichten abscheiden können.

Die Zn-terminierte Oberfläche dieses Kristalls im mesoskopischen Maßstab von $80 \times 80 \mu\text{m}^2$, die in Abbildung 3.2 gezeigt wird, offenbart inhomogen verteilte, verbleibende

¹X-ray Rocking Curve

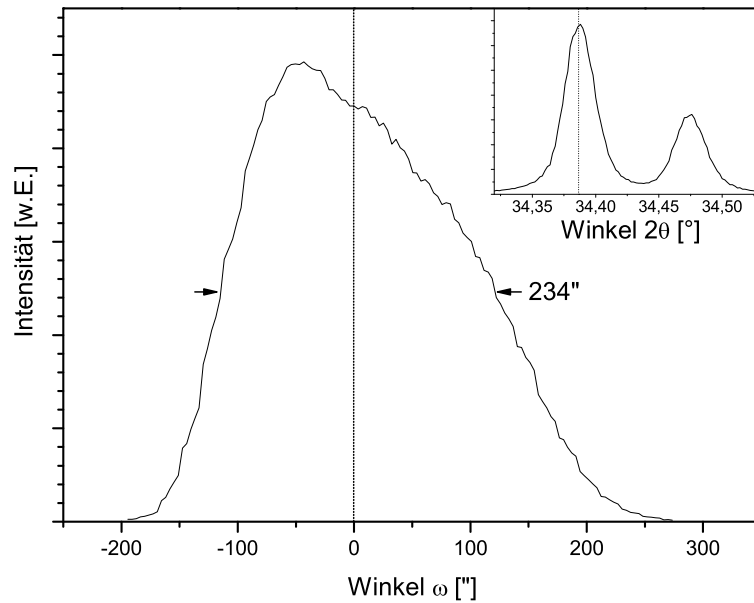


Abbildung 3.1: Halbwertsbreite des (0002)-Glanzwinkels (siehe Inset) eines ZnO- Einkristalls von Cermet.

Defekte und Restverunreinigungen mit einer Dichte von $2,13 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$, die auf die Politurschritte zurückzuführen sind. Im hinteren Bereich ist deutlich die Nukleation von Politurresten an einem tiefen Kratzer zu erkennen; an dieser Stelle ist der Kristall fast gänzlich von Defekten bedeckt.

In Abbildung 3.3 ist dann eine Detailansicht der in der Übersicht defektfreien Bereiche desselben Kristalls aufgezeigt. Hier sind weitere residuäre Defekte zu erkennen, die im Vergleich zu Abbildung 3.2 jedoch deutlich kleiner sind. Eine kristalline Struktur der Oberfläche ist nicht auszumachen; die mittlere Rauigkeit ermittelt sich mittels einer AFM-Analyse zu $5 \text{ \AA}$. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß bei einer Gasphasenepitaxie durch freie Nukleation der Vorstufen an den aufgezeigten Defekten eine defektarme Deposition von ZnO auf diesen Substraten nicht möglich ist.

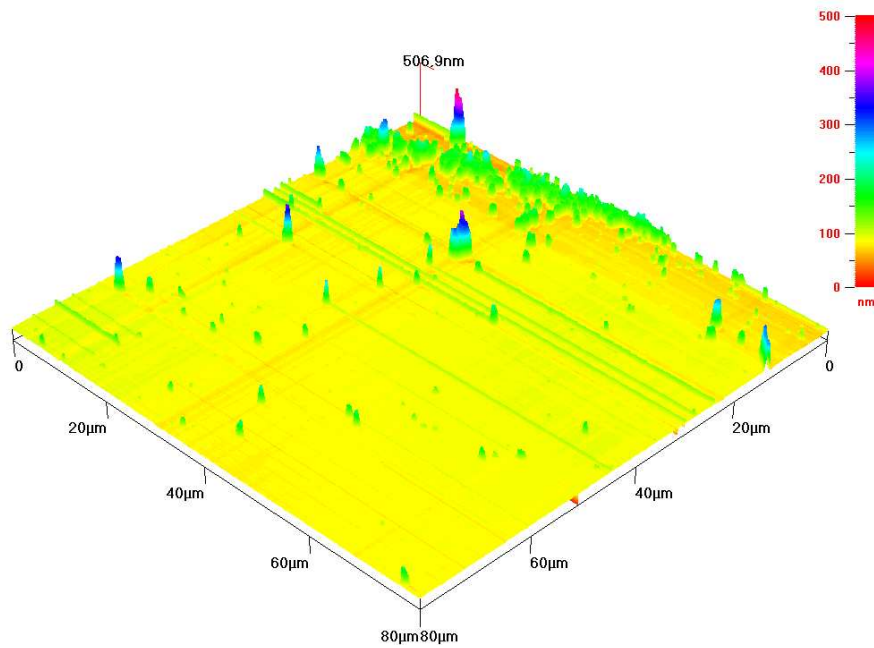


Abbildung 3.2: AFM-Übersicht ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) der Zn-terminierten polaren Oberfläche eines ZnO-Kristalls von Cermet.

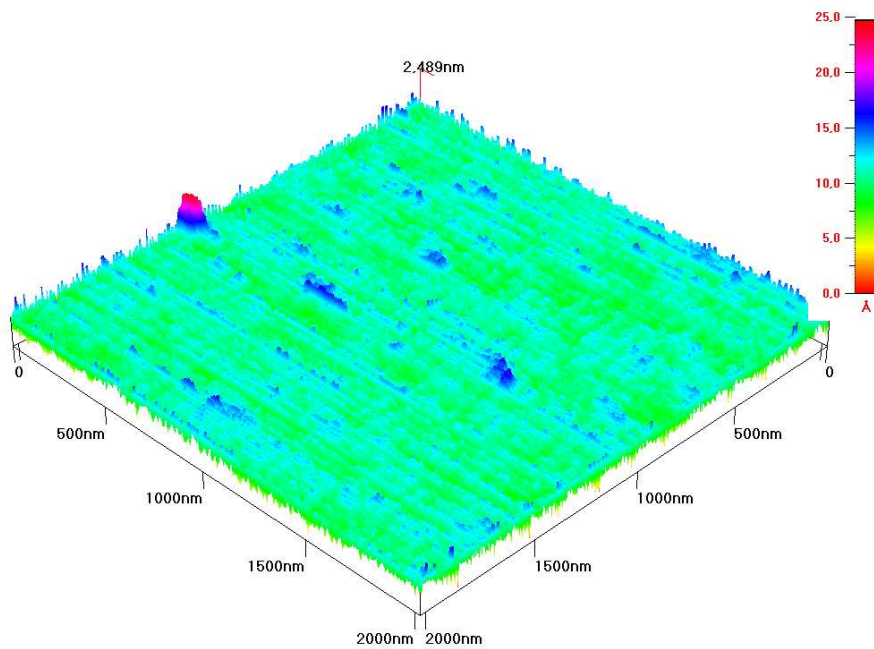


Abbildung 3.3: AFM-Detailaufnahme ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der Zn-terminierten polaren Oberfläche eines ZnO-Kristalls von Cermet.

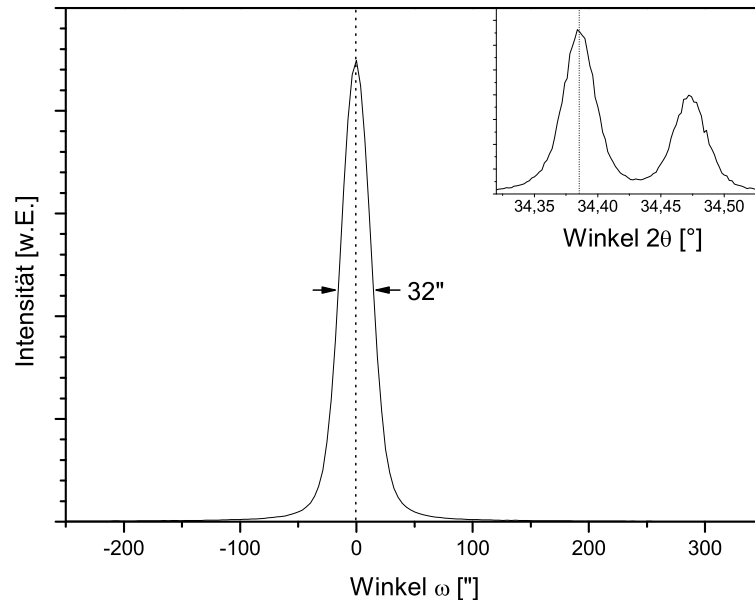


Abbildung 3.4: Halbwertsbreite des (0002)-Glanzwinkels (siehe Inset) eines ZnO-Einkristalls von Tokyo-Denpa.

3.2.2 Tokyo Denpa

Als weiterer Hersteller wurde Tokyo-Denpa aus Japan ausgewählt. Japanische Gruppen, die ebenfalls an dem Materialsystem arbeiten und von diesem Hersteller beliefert werden, konnten zuletzt sehr gute Forschungsergebnisse vorweisen [ESM⁺06]. Weiterhin wurde von diesem Hersteller weltweit als Erstem ein erfolgreiches Wachstum eines 2"-Wafers vermeldet und veröffentlicht [OON⁺04, MSNF05]. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden auch bei diesem Hersteller ZnO-Einkristalle erworben, wobei es aufgrund des Sitzes der Firma in Japan zu Lieferschwierigkeiten und -verzögerungen gekommen ist.

Aufgrund der hohen kristallinen Güte der gelieferten Kristalle wurden diese mittels eines hochauflösenden Vierkreis-Röntgendiffraktometers am Institut für experimentelle Physik der Otto-von-Guericke-Universität in Magdeburg gemessen. Wie man in Abbildung 3.4 erkennen kann, zeichnen sich diese ZnO-Kristalle durch eine hervorragende einkristalline Perfektion aus. Der mittlere c-Achsen-Gitterparameter wurde ebenfalls zu

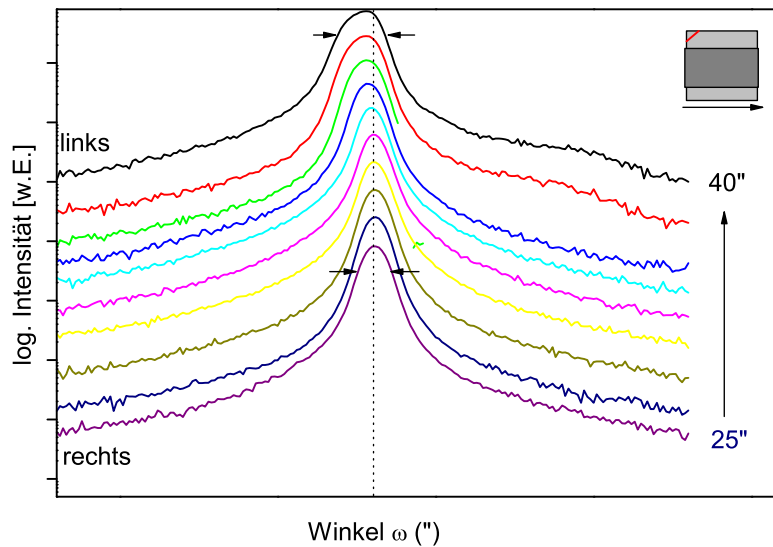


Abbildung 3.5: Messungen zur lateralen Homogenität des ZnO-Kristalls von Tokyo-Denpa.

5,212Å bestimmt, also liegt auch hier eine Verspannung zum Literaturwert aus [MM86] um 0,1% vor.

Die ermittelte Halbwertsbreite des (0002)-Glanzwinkels ergibt sich zu 32 Bogensekunden. Im Gegensatz zu Abbildung 3.1 ist hier die Einkristallinität über die mit dem Röntgenstrahl überstrichene und somit integral gemessene Fläche gegeben. Daraufhin wurde eine Meßserie an lateral verschiedenen Punkten der Oberfläche vorgenommen. Abbildung 3.5 zeigt, daß die Halbwertsbreite bei diesen Kristallen abhängig von der Meßposition von 25 auf 40 Bogensekunden ansteigt und somit hier während des Wachstums ein Defektgradient und daraus resultierend eine Veränderung des c-Achsengitterparameters entstanden ist. Dennoch ist die kristalline Perfektion so gut, daß man aufgrund der oben angeführten Daten von einer Eignung zur Homoepitaxie ausgehen kann.

Da Tokyo-Denpa die Kristalle beidseitig poliert lieferte, ist hier eine Begutachtung der Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit von der Polarität möglich. Bereits in den AFM-Übersichtsaufnahmen in den Abbildungen 3.6 und 3.7 ist zu erkennen, daß auch diese Kristalle keiner sachgemäßen Oberflächenbehandlung unterzogen wurden. Die Verschmutzungsdichte ist sehr hoch, und es sind abhängig von der Polarität der Oberfläche Defekte verschiedener Dimensionalität mit einer Dichte von $3,38 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ für die Zn-

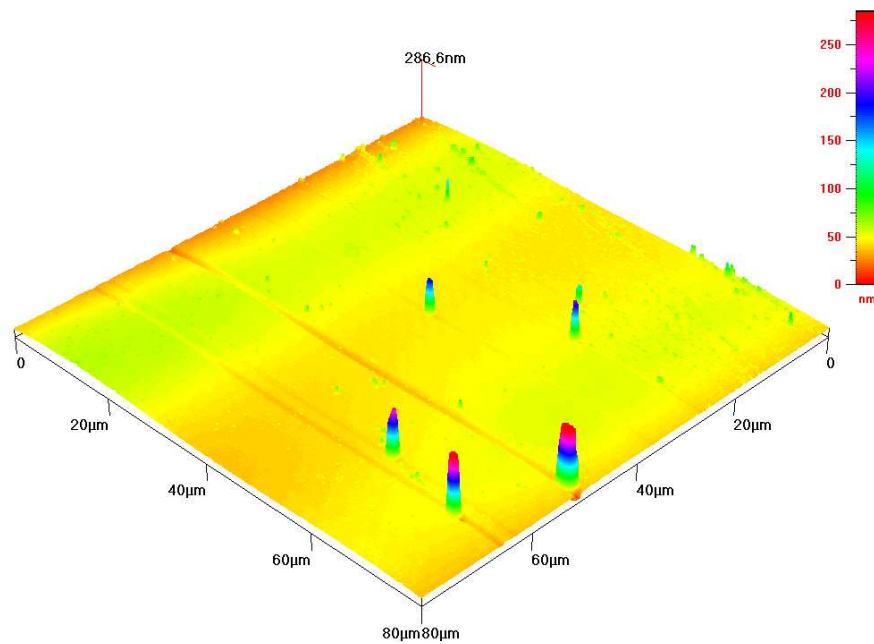


Abbildung 3.6: AFM-Übersicht ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) der O-terminierten polaren Oberfläche des ZnO-Kristalls von Tokyo-Denpa.

terminierte Oberfläche und $1,25 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}$ für die O-terminierte Oberfläche zu erkennen.

Um die Rauigkeiten der jeweiligen Oberflächen zu ermitteln wurden Detailaufnahmen in möglichst von Oberflächendefekten freien Teilbereichen der Kristalle angefertigt. Hierbei zeigen die jeweiligen Oberflächen, die in Abbildung 3.8 sowie 3.9 aufgeführt sind, daß sie beide eine mittlere Rauigkeit von $10 \text{\AA}$ aufweisen; die Oberfläche selbst zeigt keinerlei atomare Strukturen oder gar Stufen und erscheint amorph.

3.2.3 CrysTec

CrysTec ist momentan im Begriff ZnO in sein Lieferprogramm aufzunehmen. Nach ersten Probelieferungen sind seit Dezember 2005 neue Kristalle verfügbar, welche homoepitaktischen Ansprüchen genügen sollen.

Auch diese Kristalle wurden zur Beurteilung der kristallinen Güte im Institut für experimentelle Physik der Otto-von-Guericke-Universität in Magdeburg hochaufgelöst gemessen. Wie man in Abbildung 3.10 erkennen kann, kann man auch hier von einem sich über den Meßbereich erstreckenden Einkristall sprechen. Der Gitterparameter der

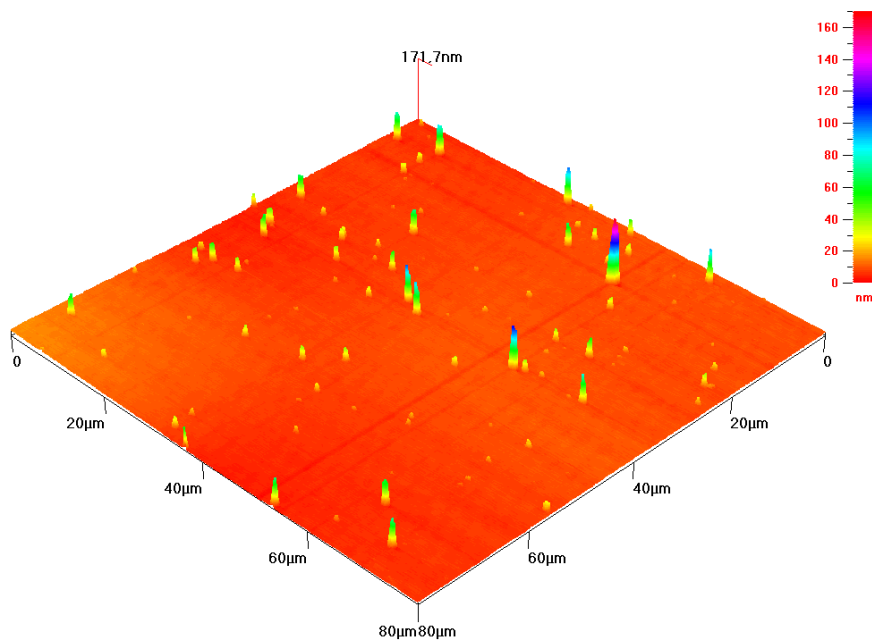


Abbildung 3.7: AFM-Übersicht ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) der Zn-terminierten polaren Oberfläche des ZnO-Kristalls von Tokyo-Denpa.

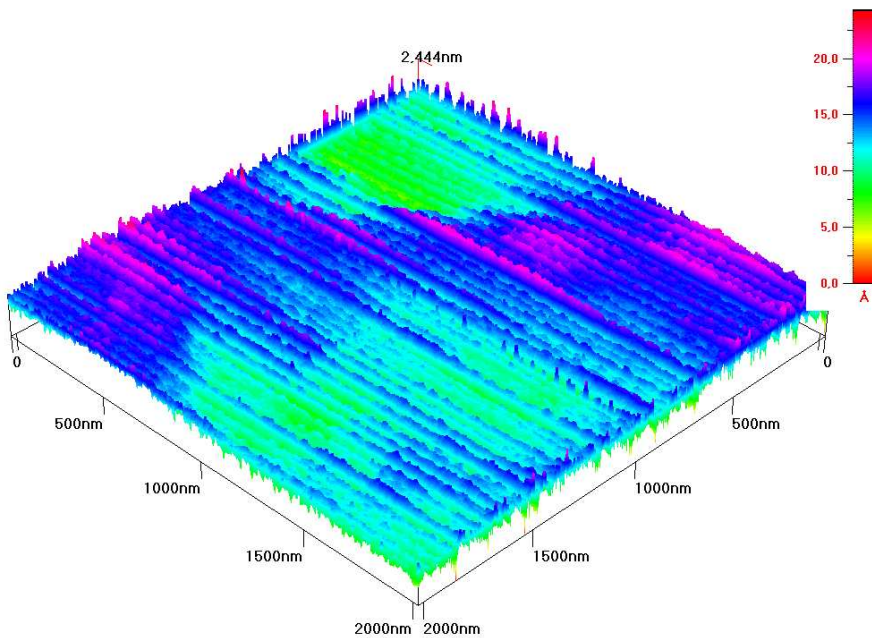


Abbildung 3.8: AFM-Detailaufnahme ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der Zn-terminierten polaren Oberfläche des ZnO-Kristalls von Tokyo-Denpa.

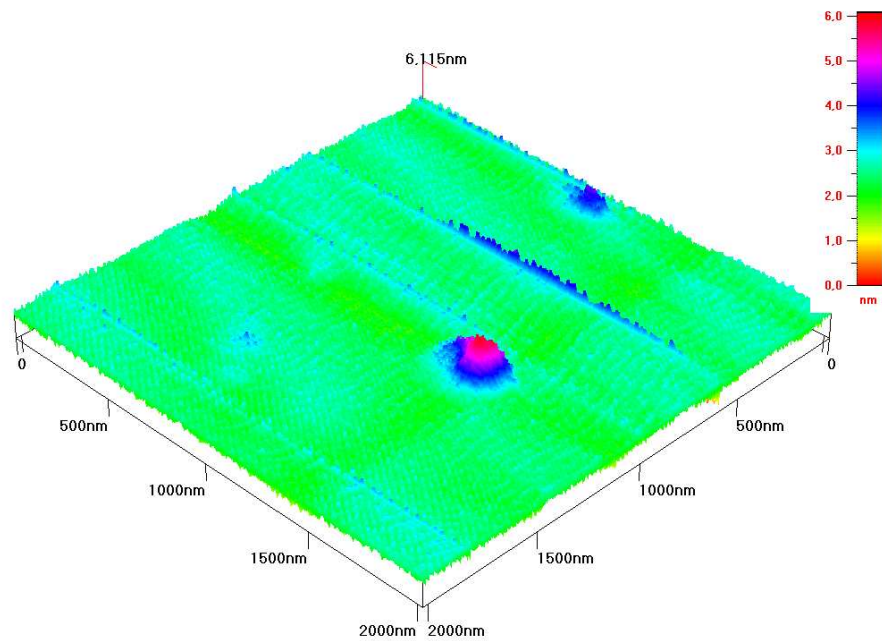


Abbildung 3.9: AFM-Detailaufnahme ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der O-terminierten polaren Oberfläche des Kristalls von Tokyo-Denpa.

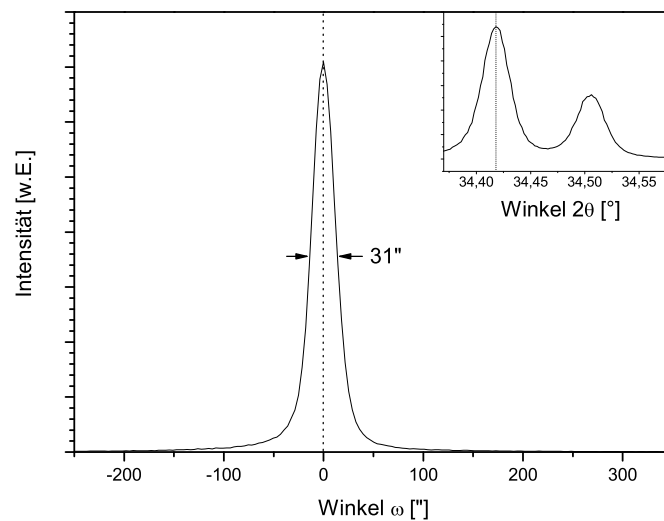


Abbildung 3.10: Halbwertsbreite des (0002)-Glanzwinkels (siehe Inset) eines ZnO-Einkristalls von Crystec.

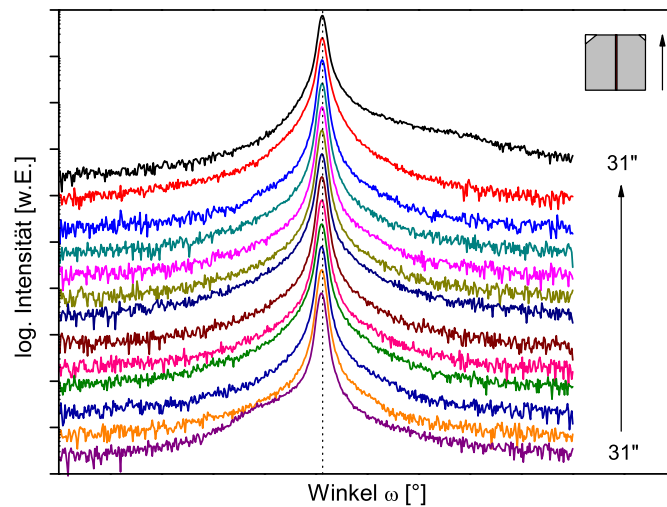


Abbildung 3.11: HRXRD-Messungen zur lateralen Homogenität des ZnO-Kristalls von Crystec.

polaren Achse ergibt sich zu $5,207\text{\AA}$, dies entspricht dem Literaturwert aus [MM86] für ein ZnO-Pulverspektrum.

Die ermittelte Halbwertsbreite des (0002)-Glanzwinkels beträgt 31 Bogensekunden. Hier wurde ebenfalls eine laterale Messung über gesamte Probenoberfläche durchgeführt. Dazu wurde die Halbwertsbreiten alle 0,5 mm über der gesamten Oberfläche des Kristalls bestimmt. In Abbildung 3.11 sieht man sehr schön, daß im Gegensatz zu den Kristallen von Tokyo-Denpa in Abbildung 3.5 die laterale Homogenität auf höchster kristalliner Güte gewährleistet ist. Daher empfehlen sich diese Kristalle aufgrund ihrer Struktur für homoepitaktische Anwendungen.

Die Beurteilung der Oberflächengüte zeigt, daß die Homogenität und Qualität der Politur wie bei den restlichen Lieferanten stark verbessert werden muß. Im mesoskopischen Maßstab von $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ weist die in Abbildung 3.12 gezeigte sauerstoffterminierte polare Oberfläche eine höhere Güte auf als die in Abbildung 3.13 gezeigte zinkterminierte Oberfläche. Während man in Abbildung 3.12 lediglich einige isolierte mesoskopische Defekte mit bis zu 200 nm Durchmesser und bis zu 150 nm Höhe ausmachen kann, zeigen sich in Abbildung 3.13 deutlich komplexere, eindeutig auf die chemomechanische Politur zurückzuführende Defektstrukturen mit einer größeren Oberflächenbedeckung.

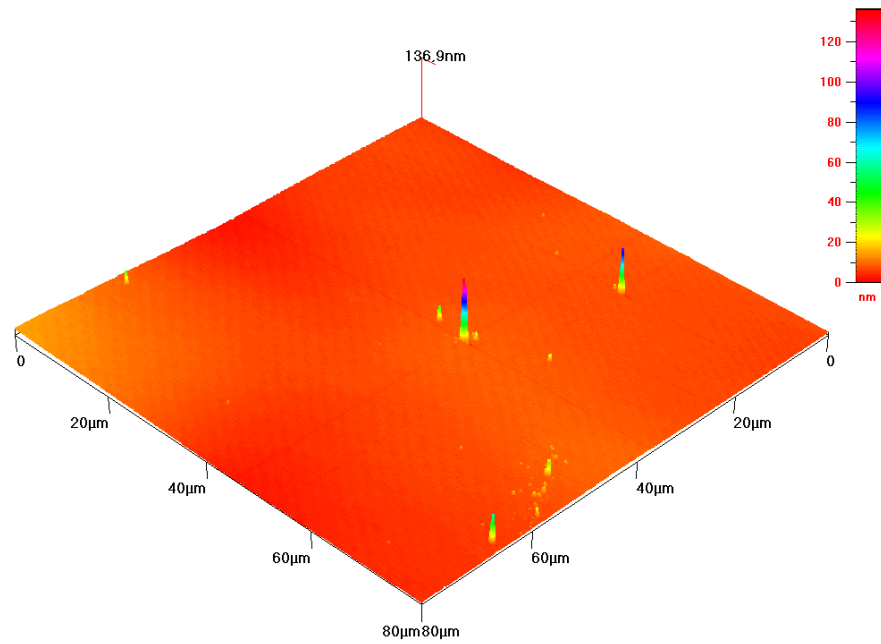


Abbildung 3.12: AFM-Übersicht ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) der O-terminierten polaren Oberfläche eines ZnO-Kristalls von Crystec.

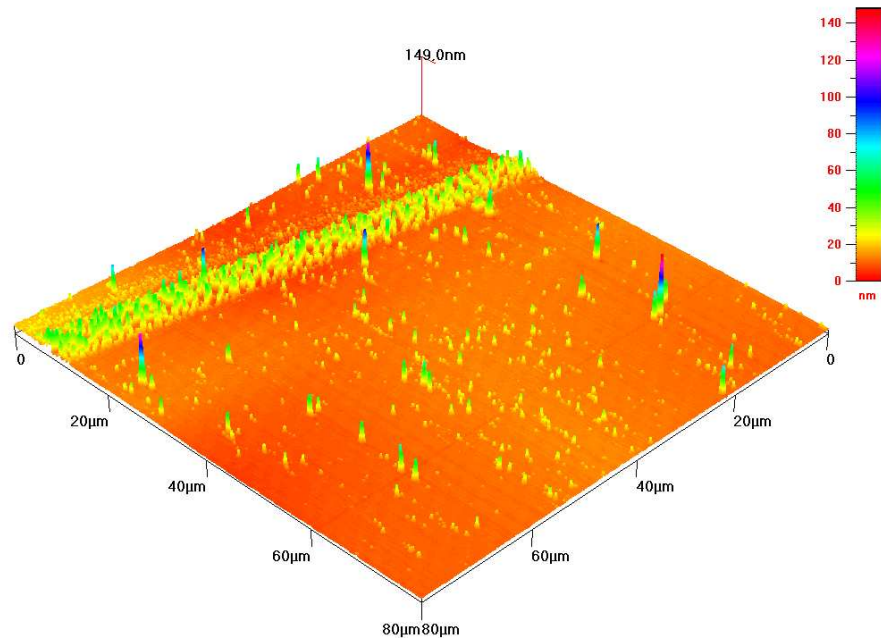


Abbildung 3.13: AFM-Übersicht ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) der Zn-terminierten polaren Oberfläche eines ZnO-Kristalls von Crystec.

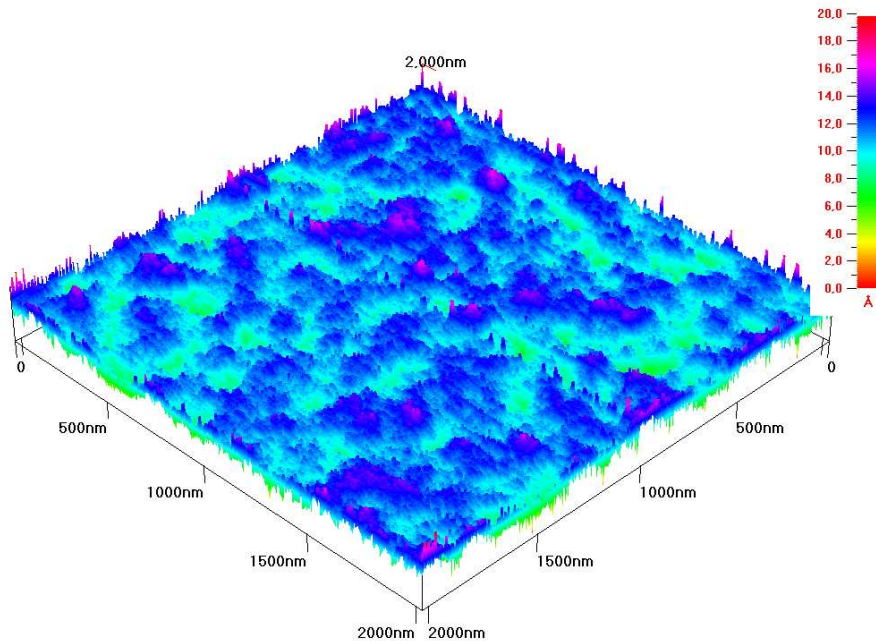


Abbildung 3.14: AFM-Detailaufnahme ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der O-terminierten polaren Oberfläche eines ZnO-Kristalls von Crystec.

Eine genauere Betrachtung der Oberfläche in Bereichen, die von diesen mesoskopischen Defekten frei sind, zeigt dann die eigentlichen morphologischen Eigenschaften der polierten Oberfläche. Wie man in den Abbildungen 3.14 und 3.15 erkennen kann, ist die für Homoepitaxie gewünschte Oberflächenrauigkeit bereits bei beiden Oberflächen erreicht, jedoch sind die jeweiligen Oberflächen von der chemomechanischen Politur stark beschädigt, es sind keinerlei kristallographische Orientierungen erkennbar. Dies ist ein Hinweis darauf, daß der Kristall durch die mechanische Behandlung an den Oberflächen stark beeinträchtigt wurde und innerhalb der ersten Gitternetzebenen aus quasiamorphem ZnO besteht. Diese defektöse Oberfläche muß vor einer möglichen homoepitaktischen Verwendung bezüglich ihrer morphologischen Eigenschaften noch modifiziert werden.

3.3 Hochtemperaturbehandlung der gewählten Substrate

Die wegen ihrer physikalischen Eigenschaften, guten Verfügbarkeit und nicht zuletzt auch wegen ihres moderaten Preises zur Homoepitaxie ausgewählten Substrate von Crystec

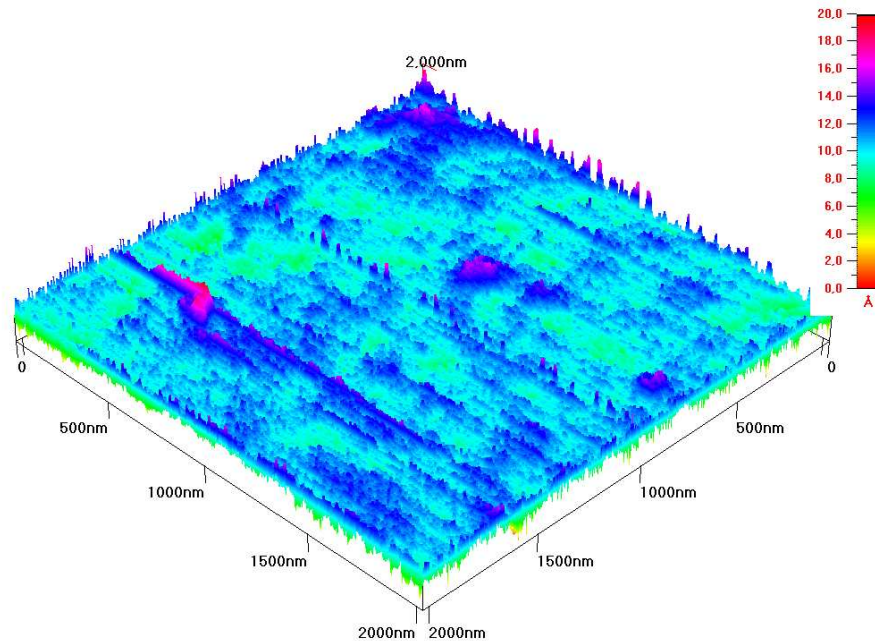


Abbildung 3.15: AFM-Aufnahme ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der Zn-terminierten polaren Oberfläche eines ZnO-Kristalls von Crystec.

müssen, wie oben beschrieben, vor dem eigentlichen Wachstumsprozeß noch bezüglich ihrer noch nicht optimalen Oberflächenbeschaffenheit modifiziert werden. Ein Ansatz mittels Verfeinerung der Politurschritte zur Verminderung der Oberflächendefekte wie bei [WKH⁺01] scheint möglich, jedoch stehen die dazu nötigen technischen Voraussetzungen nicht zur Verfügung.

Ein thermisches Oberflächenätzen wurde von anderen Gruppen immer wieder zur Verbesserung der Ergebnisse angeführt. So lassen sich die ebenfalls oxidischen Saphirsubstrate thermisch an Luft für eine epitaktische Nutzung vorbereiten [YMO⁺95]. Im Bereich der ZnO-Forschung wurde eine thermische Vorbehandlung der Substrate ebenfalls bereits zur Ermittlung der Oberflächenpolarität [OOK⁺98], Entwicklung eines geeigneten Substrates für die GaN-Epitaxie [GRH⁺04] und letztendlich auch als erster Schritt zur Etablierung einer ZnO-Homoepitaxie [OOS⁺04, KHP⁺04] vorgeschlagen.

In diesem Abschnitt wird eine Versuchsreihe zum thermischen Ätzen der Oberflächen vorgestellt, die eine kristalline und defektfreie Oberfläche mit regulären Kristallstufen zum Ziel hat.

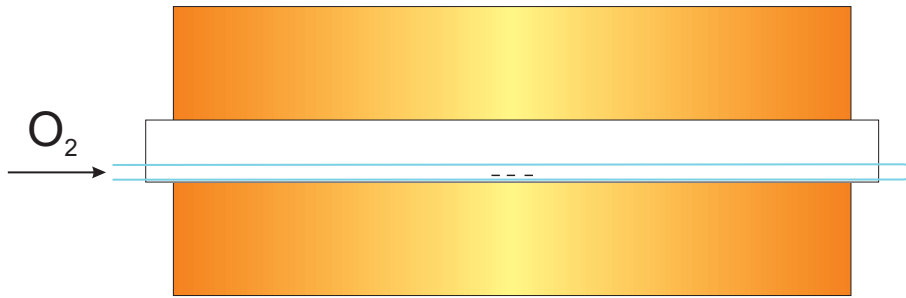


Abbildung 3.16: Rohrofen mit Quarzglasliner zur Hochtemperaturvorbehandlung (schematisch).

3.3.1 Experimentelles

In einen Hochtemperaturrohrföfen wie in Abbildung 3.16 wurde für diesen Prozeß ein aus Quarzglas bestehendes Rohr mit Enddüse eingebracht. Ein homogener O_2 -Gasfluß wird durch das Quarzrohr geführt, was sowohl eine definierte Temperatmosphäre als auch zusätzlich einen Transport über die Substratoberfläche gewährleisten soll.

Die gelieferten Substrate, zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse alle aus demselben Kristall geschnitten, wurden vor der Bestückung in das Rohr mit Reinstwasser gereinigt, mit Stickstoff trockengeblasen und abschließend im homogenen Temperaturbereich des Rohrofens positioniert, welcher zuvor mittels eines Thermoelementes vermessen wurde.

Beim Start einer Temperung wurde der Sauerstofffluß über die Substrate gestartet. Abschließend wurde die Ofenheizung mit vorgegebener Haltetemperatur von 650°C bis 1150°C eingeschaltet und die Substrate wurden nach Erreichen der gewünschten Temperatur 60 Minuten getempert. Während des Abkühlvorgangs verblieben die Substrate unter Sauerstofffluß, um auch währenddessen mögliche Kontaminationen durch die Umgebungsluft und -feuchtigkeit zu vermeiden.

3.3.2 Auswirkungen der Temperbehandlung auf die Morphologie

Wie man an den Abbildungen 3.17 sowie 3.18 erkennt, hat sich die Morphologie bei einer Haltetemperatur von 650°C im Vergleich zu dem unbehandelten Substrat in Abbildung 3.14 und 3.15 sowohl an der sauerstoff- als auch an der zinkterminierten Oberfläche bereits geändert. Mesoskopische Verunreinigungen, wie sie in Abbildung 3.12 und besonders 3.13 zu erkennen sind, sind fast gänzlich verschwunden. Die Morphologie ist geprägt von

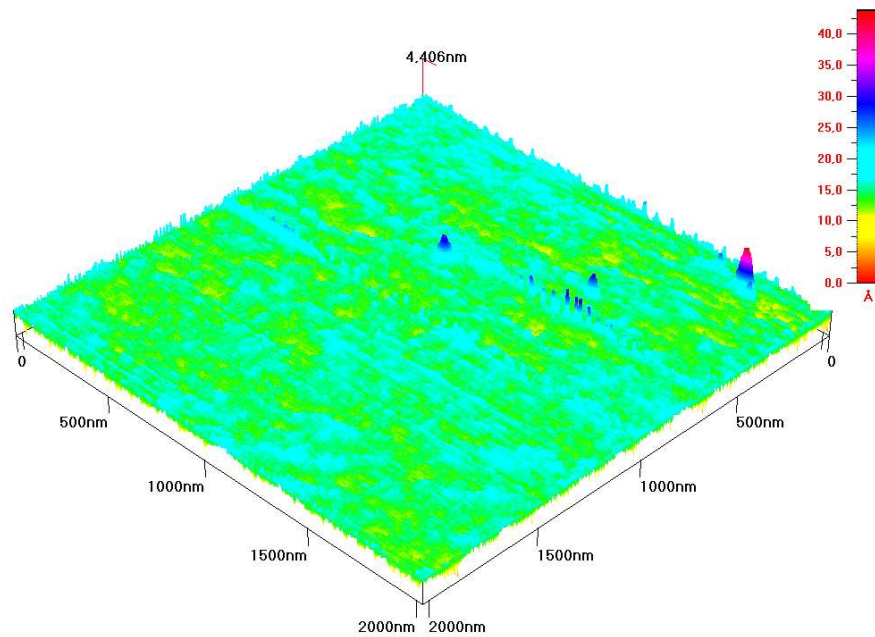


Abbildung 3.17: Morphologie der O-terminierten Oberfläche eines Crystec ZnO-Kristalls nach Temperung bei 650°C.

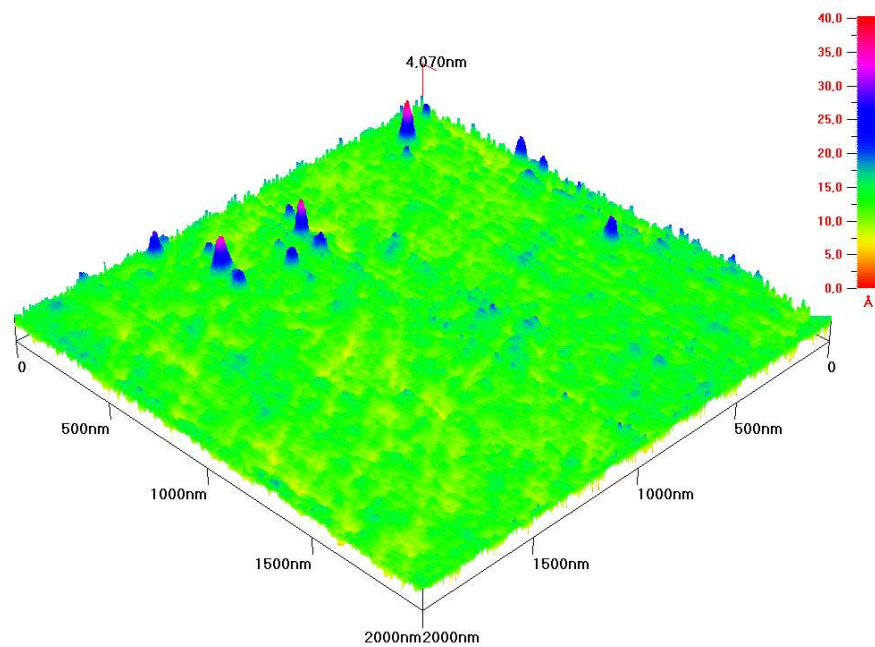


Abbildung 3.18: Morphologie der Zn-terminierten Oberfläche eines Crystec ZnO-Kristalls nach Temperung bei 650°C.

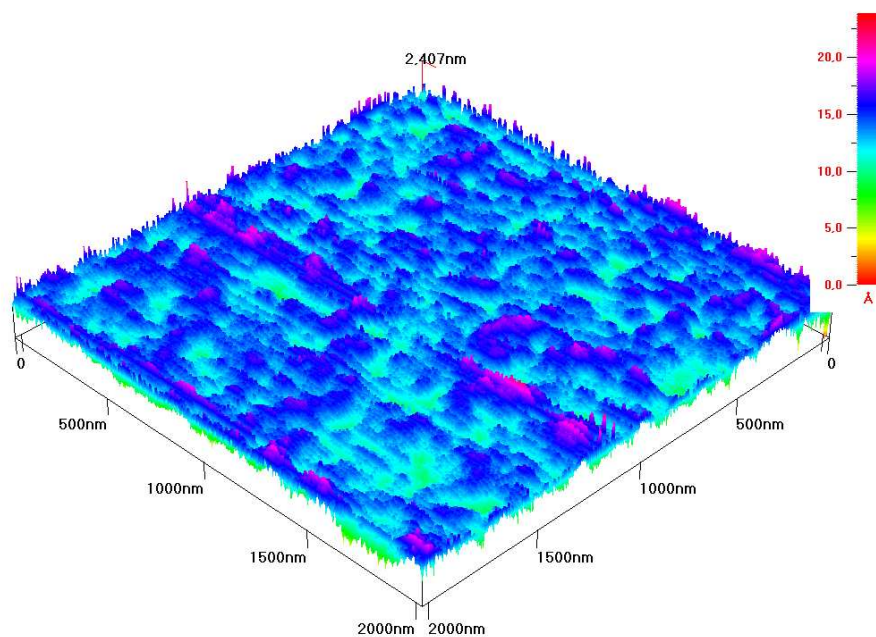


Abbildung 3.19: Morphologie der O-terminierten Oberfläche eines Crystec ZnO-Kristalls nach Temperung bei 750°C.

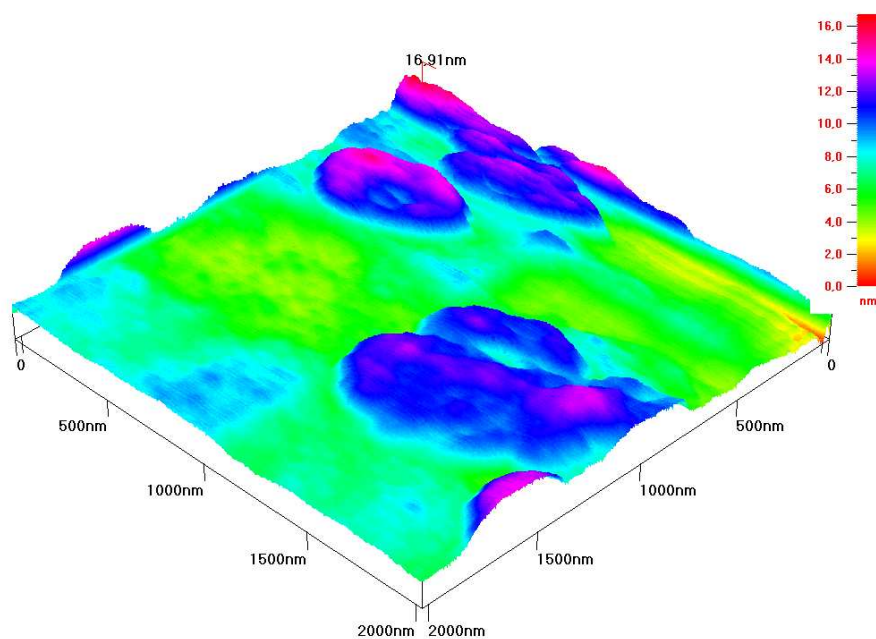


Abbildung 3.20: Morphologie der Zn-terminierten Oberfläche eines Crystec ZnO-Kristalls nach Temperung bei 750°C.

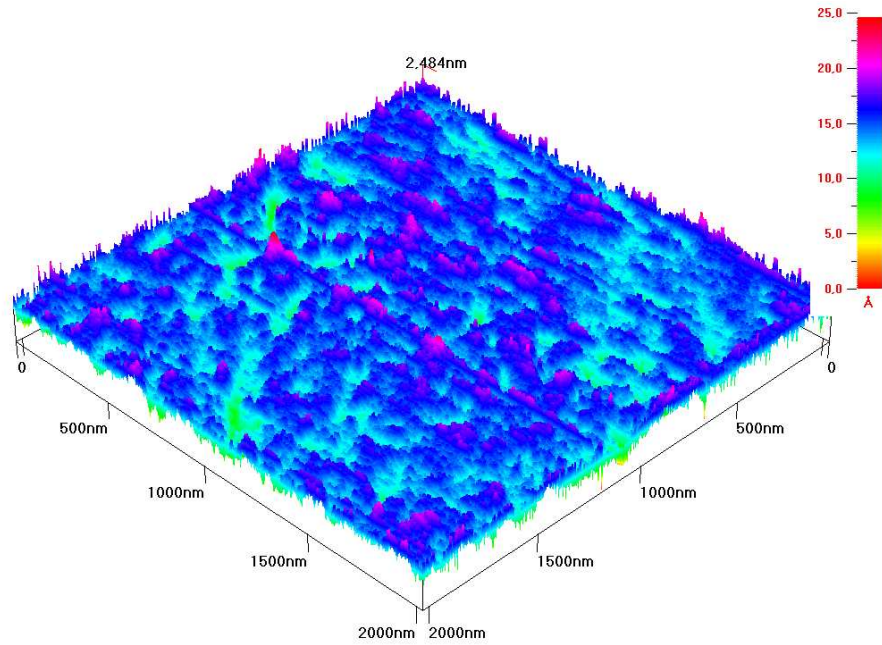


Abbildung 3.21: Morphologie der O-terminierten Oberfläche eines Crystec ZnO-Kristalls nach Temperung bei 850°C.

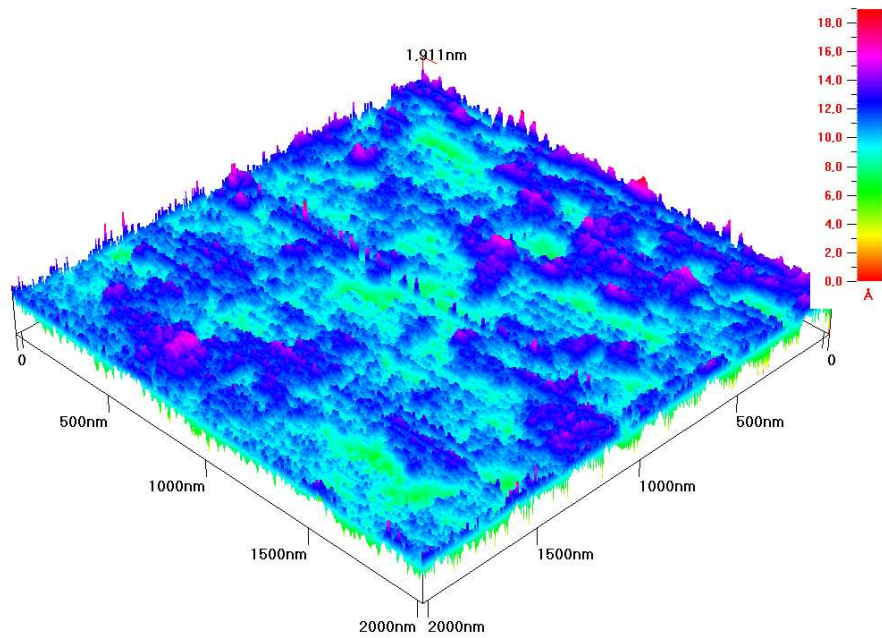


Abbildung 3.22: Morphologie der Zn-terminierten Oberfläche eines Crystec ZnO-Kristalls nach Temperung bei 850°C.

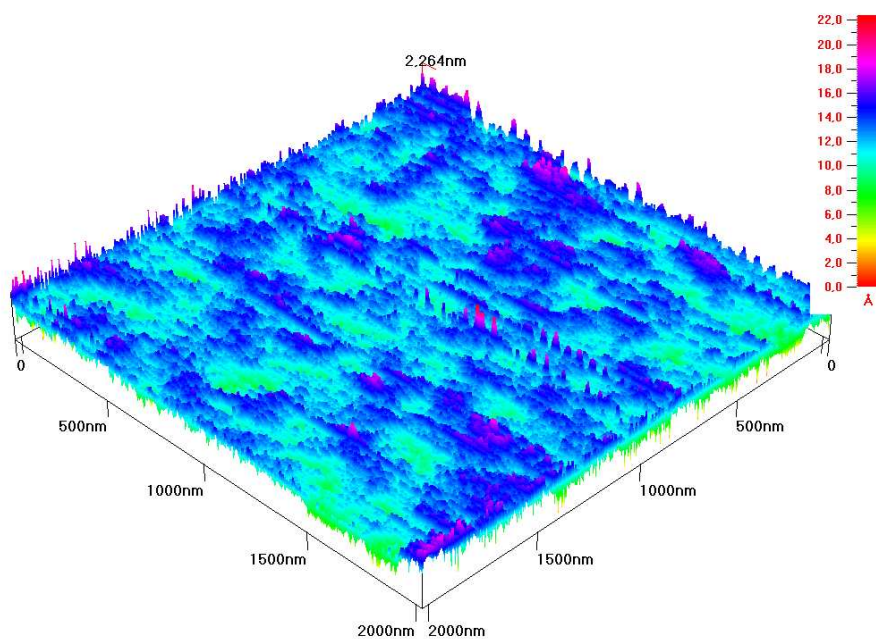


Abbildung 3.23: Morphologie der O-terminierten Oberfläche eines Crystec ZnO-Kristalls nach Temperung bei 950°C.

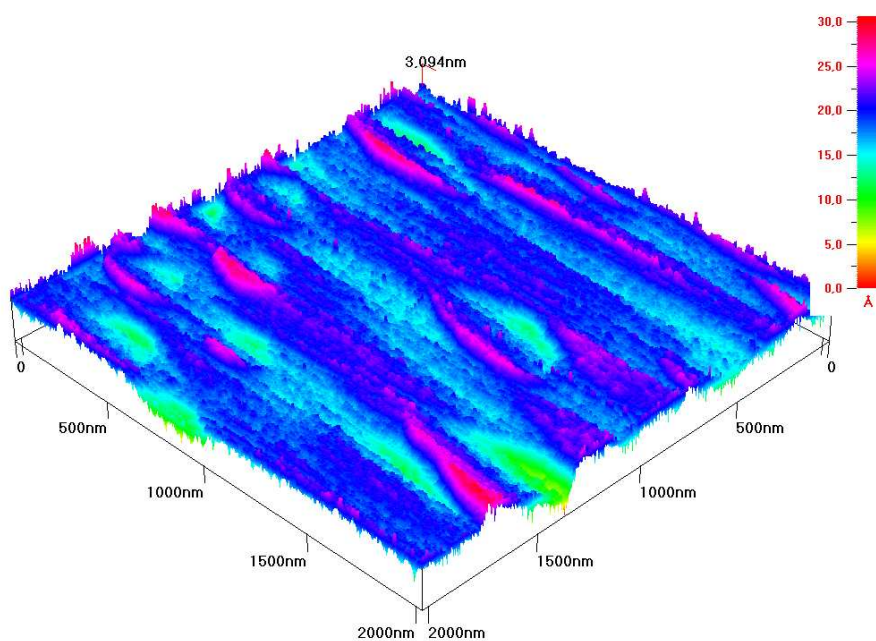


Abbildung 3.24: Morphologie der Zn-terminierten Oberfläche eines Crystec ZnO-Kristalls nach Temperung bei 950°C.

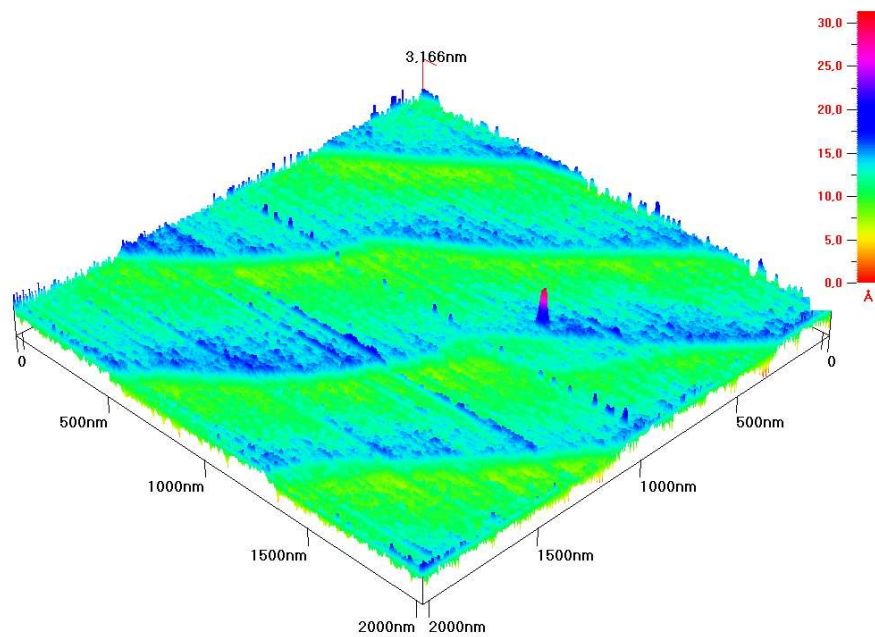


Abbildung 3.25: Morphologie der O-terminierten Oberfläche eines Crystec ZnO-Kristalls nach Temperung bei 1050°C.

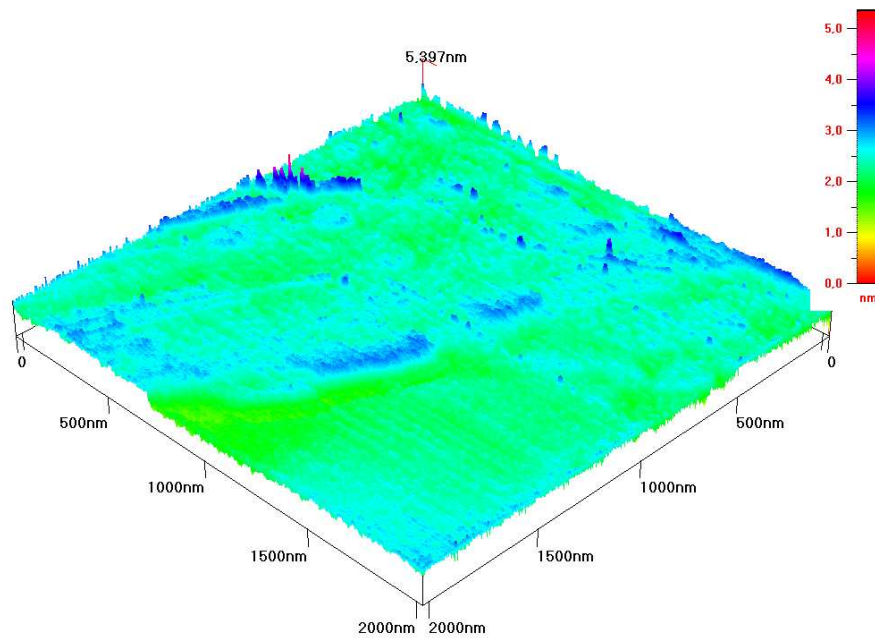


Abbildung 3.26: Morphologie der Zn-terminierten Oberfläche eines Crystec ZnO-Kristalls nach Temperung bei 1050°C.

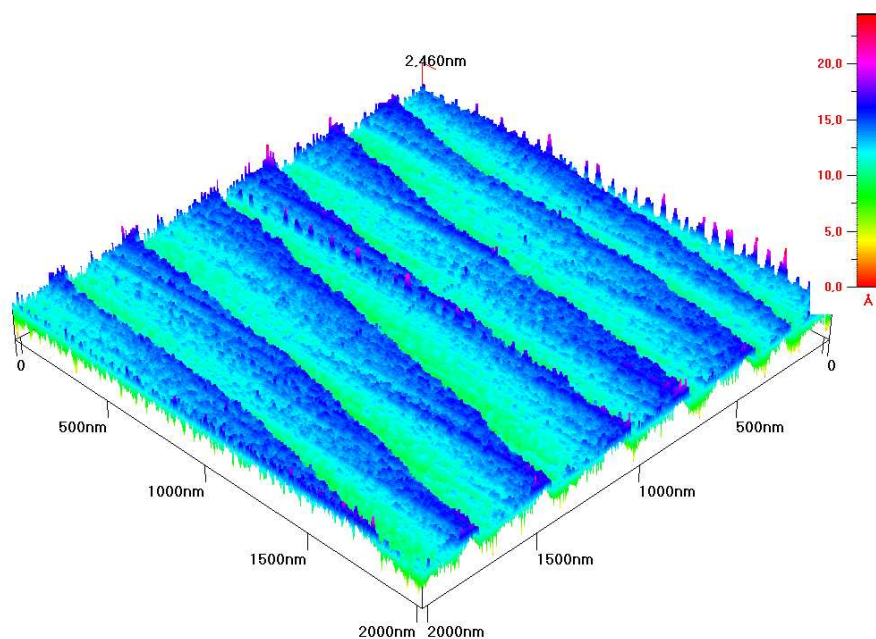


Abbildung 3.27: Morphologie der O-terminierten Oberfläche eines Crystec ZnO-Kristalls nach Temperung bei 1150°C.

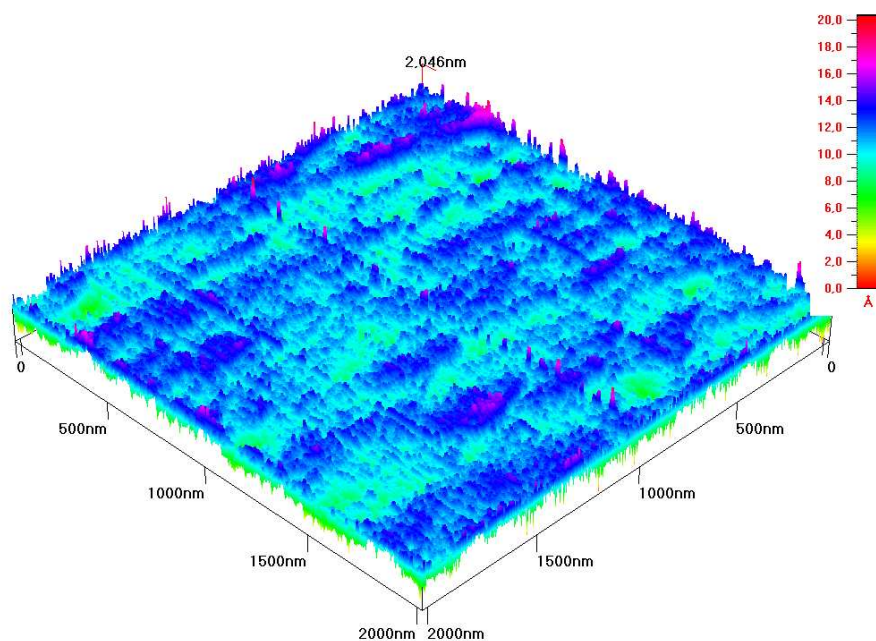


Abbildung 3.28: Morphologie der Zn-terminierten Oberfläche eines Crystec ZnO-Kristalls nach Temperung bei 1150°C.

Polierriefen und zeigt sonst nur wenig kristalline Eigenschaften. Die Rauigkeit liegt bei $10\text{\AA}$, und es sind weiterhin unabhängig von der Oberfläche residuäre Verunreinigungen kleinerer Dimension auf der Oberfläche vorhanden.

Die Erhöhung der Haltetemperatur auf 750°C führt, wie in Abbildung 3.19 zu erkennen ist, auf der Sauerstoffseite zu einem Verschwinden jeglicher Restverunreinigungen sowie zu einer Verringerung der Gesamtrauigkeit auf $5\text{\AA}$. Weiterhin bleiben Polierdefekte sichtbar. Auf der Zn-terminierten Oberfläche entsteht eine Vielzahl mesoskopischer Oberflächendefekte, die Ringstrukturen aufweisen und aus vielen einzelnen Kristalliten mit einem Durchmesser von etwa 500nm und einer Höhe von 10nm bestehen. Diese Kristallite sind auch in Abbildung 3.20 zu erkennen. Leider ist aus diesem Grund hier eine genaue Bestimmung der Oberflächenrauigkeit nicht möglich.

Eine weitere Erhöhung der Haltetemperatur auf 850°C hat zur Folge, daß sich bei der sauerstoffterminierten Oberfläche, wie in Abbildung 3.21 gezeigt, im Vergleich zu einer Temperung bei 750°C keine weiteren Verbesserungen ergeben; auf der Zn-terminierten Oberfläche sind noch vereinzelt Oberflächendefekte in Ringstruktur zu erkennen. Wie man im Detail in Abbildung 3.22 erkennt, fangen die Atome der Zn-polaren Oberfläche an, dendritisch zu koaleszieren, bilden jedoch keine definierten Strukturen aus. Die jeweiligen Oberflächenrauigkeiten liegen weiter bei $5\text{\AA}$.

Eine deutliche Veränderung der Oberflächenstruktur bringt die Erhöhung der Haltetemperatur auf 950°C . Wie in der Abbildung 3.23 zu erkennen ist, beginnt nun auch auf der sauerstoffterminierten Oberfläche eine Koaleszenz der bislang amorph verteilten Oberflächenatome hin zu Nukleationsinseln mit einer Höhe von einer Gitterkonstante. Weiterhin kann man in Abbildung 3.24 ersehen, daß eine deutliche Veränderung der zuvor amorphen zinkterminierten Oberfläche hin zu ungeordneten Stufen mit einer Stufenhöhe von 2nm stattgefunden hat. Diese Stufenbündelung hin zu vier Gitterkonstanten wurde bereits bei [OOK⁺98] beobachtet.

Eine weitere Erhöhung der Haltetemperatur auf 1050°C bringt erstmals den für die Epitaxie so wichtigen gewünschten Effekt zu Tage. Auf der sauerstoffterminierten Oberfläche in Abbildung 3.25 kommt es zur deutlichen Ausbildung regulärer monatomarer Stufen, die jedoch noch Störungen zeigen, an denen sich Defekte anlagern können. Auch die zinkterminierte Oberfläche in Abbildung 3.26 zeigt eine starke Veränderung im Vergleich zu Abbildung 3.24. Die zuvor vorhandenen irregulären Stufen sind nun gänzlich verschwunden, jedoch sind nun Gräben auf der Oberfläche erkennbar, die von der Struk-

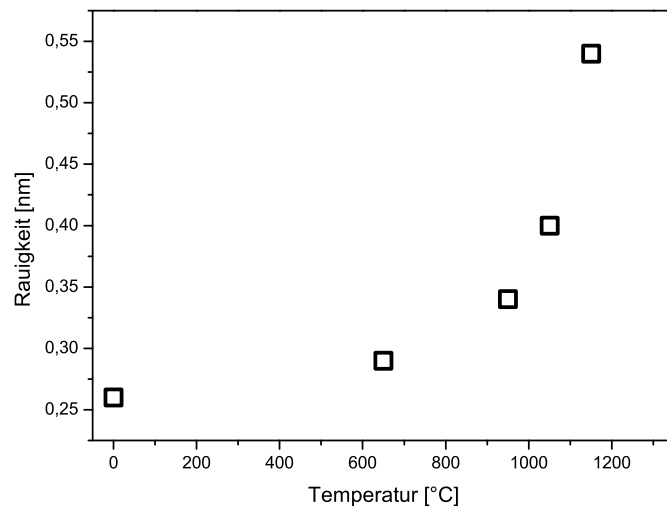


Abbildung 3.29: Oberflächenrauigkeiten der sauerstoffterminierten Oberfläche der getempernten ZnO-Kristalle.

tur her als Polierriefen zu identifizieren sind. Die mittlere Rauigkeit ergibt sich hier zu 1nm.

Abschließend wurde eine Temperung bei 1150°C vorgenommen. In Abbildung 3.27 sieht man sehr schön, daß die regulären Stufen der Sauerstoffseite nun noch besser ausgeprägt sind und an scharfen Kanten definiert abfallen; die Zinkseite in Abbildung 3.28 letztendlich zeigt keine Veränderung mehr im Vergleich zum Ergebnis der 1050°C-Temperung.

Das Auftreten von regulären monatomaren Stufen auf der sauerstoffterminierten Oberfläche konnte zusätzlich mittels Röntgenreflektometrie (XRR) bestätigt werden. Da diese Methode die Rauigkeiten über die Dichte der Oberfläche ermittelt und dabei integral über einen großen Oberflächenbereich mittelt, kann man hiermit gut zwischen einer amorphen und regulär kristallisierten Oberfläche unterscheiden. Wie man in Abbildung 3.29 erkennen kann, zeigen die Messungen ein Ansteigen der Oberflächenrauigkeit bis hin zu einer Stufenhöhe von einer Gitterkonstanten.

Da ab 1050°C auf der sauerstoffterminierten Oberfläche eine durch Dissoziation hervorgerufene Stufenbildung zu beobachten ist, kann man hier als mittlere thermische Dissoziationsenergie für die Inselstrukturen auf der Oberfläche 0,11eV angeben.

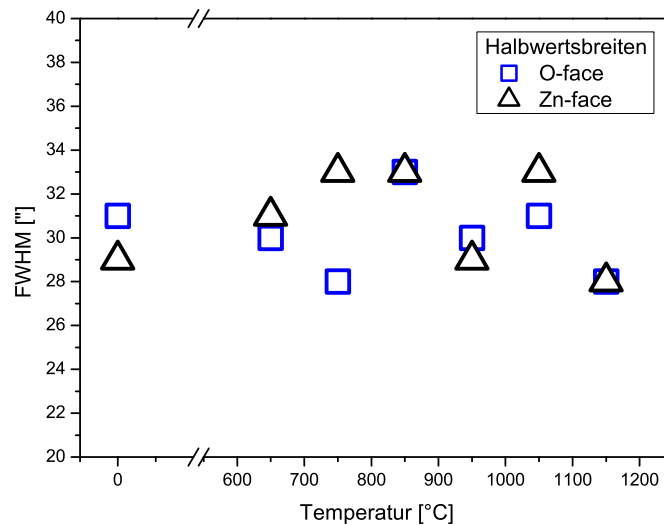


Abbildung 3.30: Halbwertsbreiten des (0002)-Glanzwinkels der ZnO-Substrate in Abhängigkeit von der Haltetemperatur und Oberflächenpolarität.

3.3.3 Auswirkungen der Temperbehandlung auf die Kristallinität

Abschließend wurden die Auswirkungen der Temperbehandlung auf die Gesamtkristallinität der ZnO-Kristalle hin untersucht. In [KHP⁺04] wurde berichtet, daß eine Hochtemperaturbehandlung einen positiven Einfluß auf die kristalline Güte hat. Daher wurde sowohl auf der sauerstoffterminierten als auch der zinkterminierten Seite der Kristalle mittels XRD die Kristallinität in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Wie man in Abbildung 3.30 erkennen kann, zeigt sich bei diesen Kristallen im Vergleich zu den Werten bei Lieferung, die links im Graphen aufgetragen sind, keine weitere Verbesserung der Kristallstruktur. Die Halbwertsbreiten befinden sich innerhalb der Meßtoleranz konstant bei etwa 30 Bogensekunden. Weiterhin ist kein Unterschied zwischen sauerstoff- und zinkpolarer Oberfläche auszumachen. Dies läßt darauf schließen, daß es sich bei diesen ZnO-Kristallen bereits um fast perfekte Einkristalle handelt.

Letzlich aufgrund dieser Ergebnisse wurde 1150°C als Standardtemperatur in der Oberflächenbehandlung für alle in dieser Arbeit zur Epitaxie verwendeten ZnO-Kristalle ausgewählt.

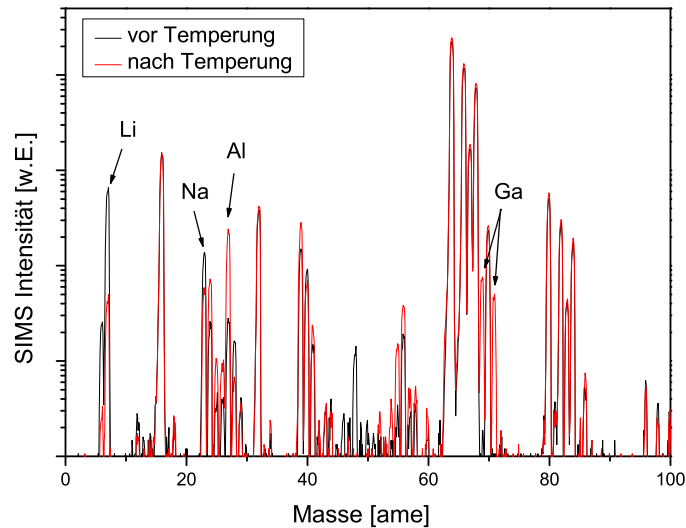


Abbildung 3.31: SIMS-Massenspektrum eines Substratkristalls vor und nach erfolgter Temperung bei 1150°C.

3.3.4 Auswirkungen der Temperbehandlung auf die Konzentration von Fremdatomen

Um den Einfluß der Temperbehandlung auf die Konzentrationen von Fremdatomen zu bestimmen, wurden vor und nach erfolgter Temperung bei 1150°C SIMS-Massenspektren von einem ZnO-Kristall ermittelt.

Wie man in Abbildung 3.31 erkennen kann, sind als Hauptverunreinigungen der Kristalle Al, Ga, Na und Li identifiziert worden. Während Al und Ga nach erfolgter Temperung in höheren Konzentrationen vorliegen, stellt sich heraus, daß durch die Hochtemperaturbehandlung die Konzentrationen an Na und vorallem Li gesunken sind. Eine Normierung der Meßdaten führt zu quantitativen Ergebnissen. Die Konzentration von Li sank nach Temperung von $3 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ auf $2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, die Konzentration von Na sank von $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ auf $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, während die Konzentration von Al von $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ auf $2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ anstieg. Eine genaue Bestimmung der Ga-Restverunreinigungskonzentration ist aufgrund fehlender Normierungsdaten nicht möglich. Weitere Messungen an anderen Lieferchargen der ZnO-Kristalle zeigten hiervon abweichende Defektkonzentrationen, jedoch ähnliche Trends nach erfolgter Temperung.

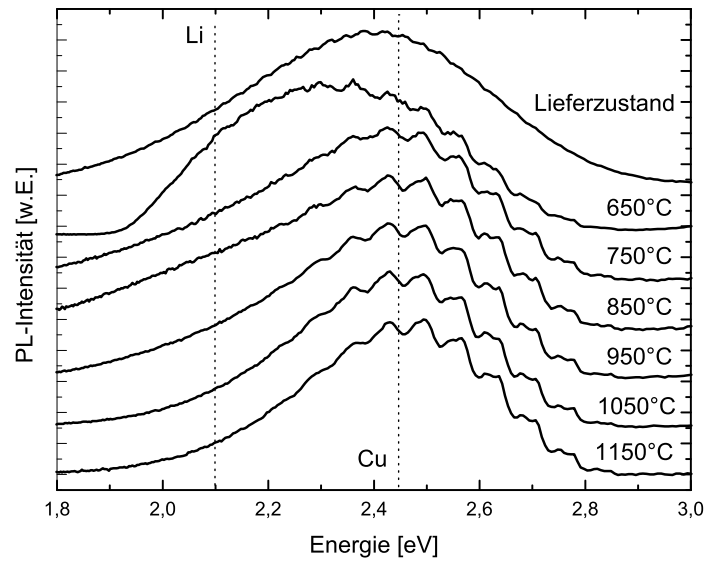


Abbildung 3.32: Photolumineszenzspektren im sichtbaren Spektralbereich der getemperten ZnO-Einkristalle.

Bezeichnung	Energie [eV]	Lokalisierungsenergie [meV]	Bindungsenergie [meV]	Identität
A_L	3,3772			
A_T	3,3759			
I_0	3,3725	3,4		
I_1	3,3718	4,1		
I_{1a}	3,3679	8,0		
I_2	3,3674	8,5		
I_3	3,3665	9,4		
I_{3a}	3,3660	9,9		
I_4	3,3628	13,1	46,1	H
I_5	3,3614	14,5		
I_6	3,3608	15,1	51,55	Al
I_{6a}	3,3604	15,5	53	
I_7	3,3600	15,9		
I_8	3,3598	16,1	54,6	Ga
I_{8a}	3,3593	16,6		
I_9	3,3567	19,2	63,2	In
I_{10}	3,3531	22,8	72,6	
I_{11}	3,3484	27,5		

Tabelle 3.1: Bekannte exzitonsche Lumineszenzen und ihre Eigenschaften (aus [MAH⁺04]).

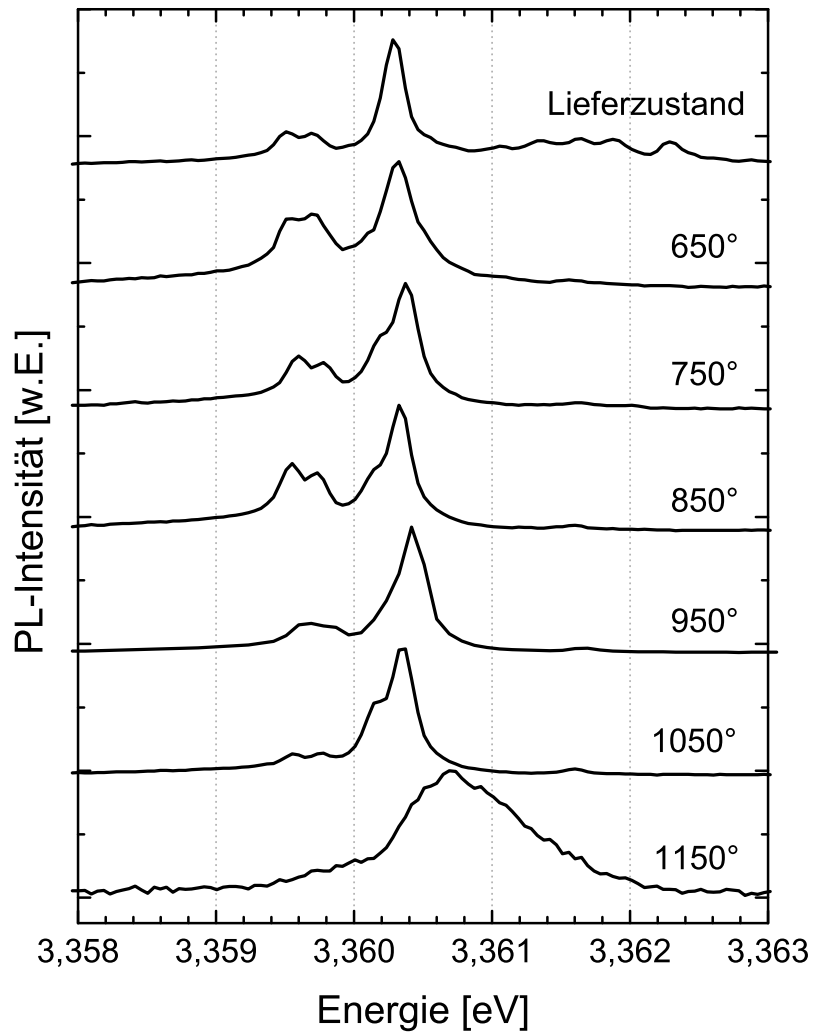


Abbildung 3.33: Photolumineszenzspektren im exzitonischen Bereich der getemperten ZnO-Einkristalle.

3.3.5 Auswirkungen der Temperbehandlung auf die optischen Eigenschaften

Die Hochtemperaturbehandlung der Substrate führte zu drastischen Veränderungen der optischen Eigenschaften des ZnO. Die in Abbildung 3.32 aufgezeigten Lumineszenzen im sichtbaren Spektralbereich der ZnO-Einkristalle zeigen, daß schon die niedrigste Ausheiltemperatur gegenüber dem Lieferzustand eine deutliche Veränderung der Lumineszenzeigenschaften hervorruft. War im Lieferzustand die dominante unstrukturierte Rekombination mit der höchsten Intensität bei 2,4 eV auf den intrinsischen Defekt der Sauerstoffleerstelle zurückzuführen [LAH⁺01], so zeigt sich bereits ab 650°C, daß diese Störstellen ausgeheilt wurden. Bei dieser Ausheiltemperatur sind die vorhandenen Rekombinationen auf residuäre Cu-Verunreinigungen [Din69], die eine strukturierte Bande im grünen Spektralbereich mit höchster Intensität bei 2,45 eV verursacht, sowie den tiefen Li-Akzeptor [Lei03] mit maximaler Intensität bei einer Rekombinationsenergie von 2,1 eV zurückzuführen. Während die Cu-Störstelle auch bis zu den höchsten Ausheiltemperaturen eine stabile Lumineszenz liefert, schwächt sich die im gelben Spektralbereich liegende Bande mit zunehmender Ausheiltemperatur ab und ist schließlich ab 950°C gänzlich verschwunden. Dies ist auf die thermische Instabilität des Akzeptors, welche ab etwa 600°C auftritt, zurückzuführen [SHP⁺06].

Der exzitonische Bereich der bei verschiedenen Temperaturen behandelten Substrate, in Abbildung 3.33 aufgezeigt, zeigt kein konsistentes Bild. Keine der Lumineszenzen kann einer bislang in ZnO identifizierten Rekombination aus Tabelle 3.1 zugeordnet werden. Die dominante Rekombination liegt bei 3,3603 eV, die zuvor im Lieferzustand vorhandenen schwächeren Rekombinationen im Bereich von 3,361 - 3,363 eV sind schon bei der niedrigsten Ausheiltemperatur verschwunden. Es findet ein Ansteigen sowie eine darauffolgende Abnahme der Lumineszenzintensität der Rekombinationen bei 3,3595 eV sowie 3,3597 eV mit zunehmender Ausheiltemperatur statt.

Wenn man nach [MYS⁺01] eine Verschiebung der Lumineszenzen um 0,3 meV hin zu niedrigeren Energien durch biaxial tensile Verspannungen annimmt, kann man die Lumineszenz bei 3,3595 eV zu der an Galliumdonatoren gebundene exzitonische Übergänge (I_8) bestimmen, während die chemische Identität der Rekombinationen bei 3,3597 eV (I_7) noch nicht geklärt und die Rekombination bei 3,3603 eV bislang unbekannt ist.

Der deutlichste Umschwung jedoch findet bei einer Temperung bei 1150°C statt. Alle zuvor vorhandenen Strukturen sind nicht mehr auszumachen, stattdessen ist lediglich

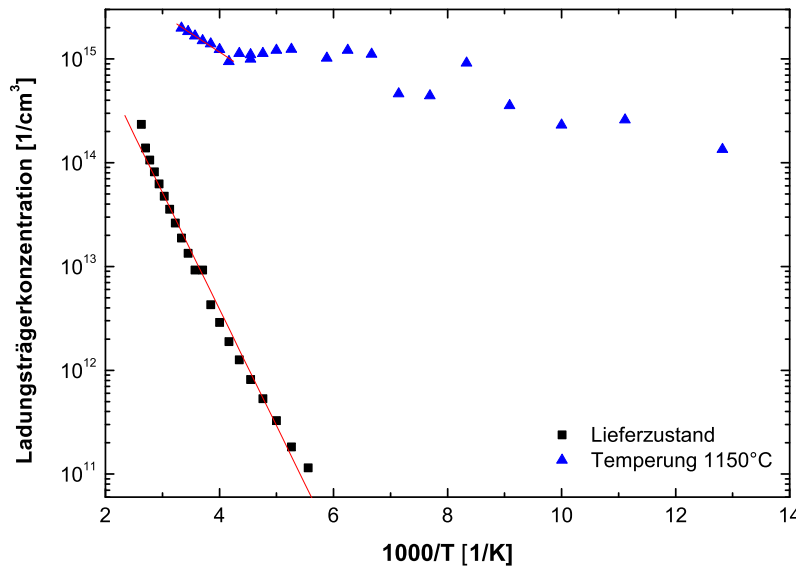


Abbildung 3.34: Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der Ladungsträgerkonzentrationen von ZnO-Kristallen vor und nach erfolgter Hochtemperaturbehandlung im Arrheniusplot.

eine asymmetrische, breite Lumineszenz zu erkennen. Insgesamt zeigt sich jedoch, daß mit zunehmender Temperatur nichtstrahlende Rekombinationskanäle zunehmen müssen, da die Gesamtintensität der Lumineszenzen stark zurückgeht.

Eine Möglichkeit laut [HG91] ist, daß die freiwerdende potentielle Energie beim Ausheilen von Volumendefekten im ZnO deutlich höher ist als die entsprechende Energie beim Ausheilen von Oberflächendefekten. Daher können Volumendefekte schon bei niedrigeren Temperaturen behandelt werden als Oberflächendefekte. Durch die Behandlung mit sehr hohen Temperaturen zur Verbesserung der Morphologie werden, wie bereits in [Tho57] gezeigt, intrinsische Punktdefekte im Kristallvolumen gebildet, die dann zur gezeigten, deutlich verschlechterten optischen Qualität führen.

3.3.6 Auswirkungen der Temperbehandlung auf die Leitfähigkeit

Neben der deutlichen Veränderung der Oberflächenmorphologie wurde durch die Temperung ein weiterer Effekt beobachtet. Die zuvor hochohmigen Substrate, die bei Raumtemperatur eine Ladungsträgerkonzentration von $2,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ aufwiesen, zeigten nach

erfolgter Temperbehandlung eine deutliche erhöhte Ladungsträgerkonzentration im Bereich von $1,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Temperaturabhängige Messungen, wie sie in Abbildung 3.34 dargestellt sind, zeigen, daß vor der Temperung ein Donator mit einer scheinbaren thermischen Aktivierungsenergie von 97 meV für die Leitfähigkeit verantwortlich war, während es nach erfolgter Temperung zur Ausbildung eines flachen Donatorniveaus mit einer Bindungsenergie von 31 meV gekommen sein muß. Die Energielage des flachen Donators wurde nur im Bereich von 240-300K bestimmt, da unterhalb dieser Temperatur Hopping-Leitung auftritt, die nicht mit der klassischen Boltzmann-Transportgleichung behandelt werden kann.

Letztlich uneterstützen diese Ergebnisse die Annahme, daß durch die Temperung der zuvor aktive tiefe Li-Akzeptor aus der Kristallstruktur entfernt wurde und somit die Kompensation der ebenfalls im Material vorhandenen residuellen, flachen Donatoren aufgehoben wurde.

3.3.7 Tiefe des Polierschadens

Bei verschiedenen Lieferchargen der ZnO-Kristalle von Crystec wurde beobachtet, daß die Temperbehandlung mit gleichen Parametern nicht immer zu den erwarteten Oberflächengüten führte. Einige Kristalle zeigten auch nach einstündiger Temperung bei 1150°C noch erhebliche Oberflächendefekte. Bei den Kristallen dieser Lieferung führte die Verlängerung der Temperdauer auf zwei Stunden schon zu einer starken Verbesserung der Morphologie. Jedoch blieben, wie man in Abbildung 3.35 erkennen kann, große Defekte wie tiefe Polierkratzer auf der Oberfläche sowie einige kleinere Defekte erhalten. Ein weiteres Tempern dieses Kristalls führte dann, wie in Abbildung 3.36 zu erkennen ist, zwar zum Verschwinden dieser tiefen makroskopischen Defekten, jedoch sind immer noch leichte Störungen der Oberfläche genau da zu erkennen, wo sich zuvor Polierriefen befunden haben. Die Beschädigung des Gitters durch große Polierriefen ist demnach weitreichend und führt zu einer erhöhten Abtragraste an diesen Stellen. Auch an anderen Stellen des ZnO-Kristalls entstanden inverse hexagonale Pyramiden, die nach [MH63] von der Zn-terminierten Seite eines ZnO-Kristalls als Durchstoßpunkte von Versetzungen wohlbekannt sind.

Da die Hochtemperaturbehandlung letztendlich ein thermisches Ätzen der Oberfläche darstellt, ist die Ätzrate bei der ausgewählten Temperatur ermittelt worden. Hierzu

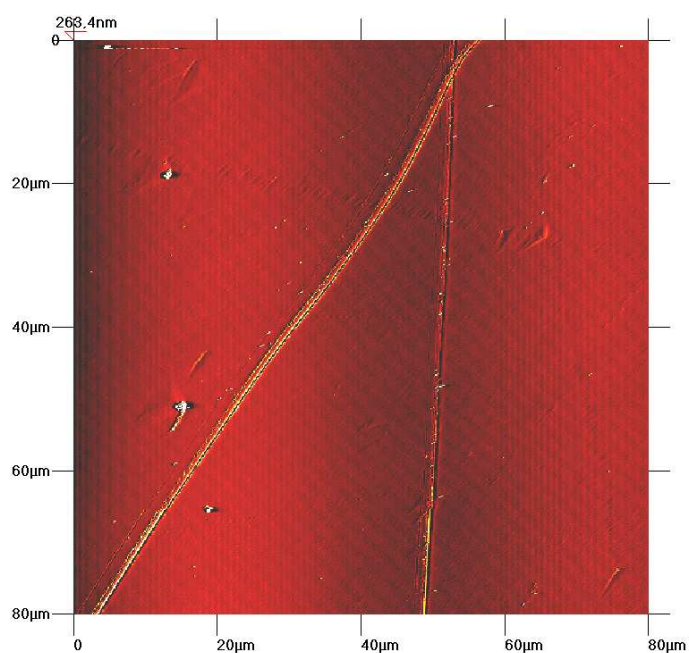


Abbildung 3.35: verbleibende Polierschäden auf der O-terminierten Oberfläche nach zwei-stündigem Tempern bei 1150°C.

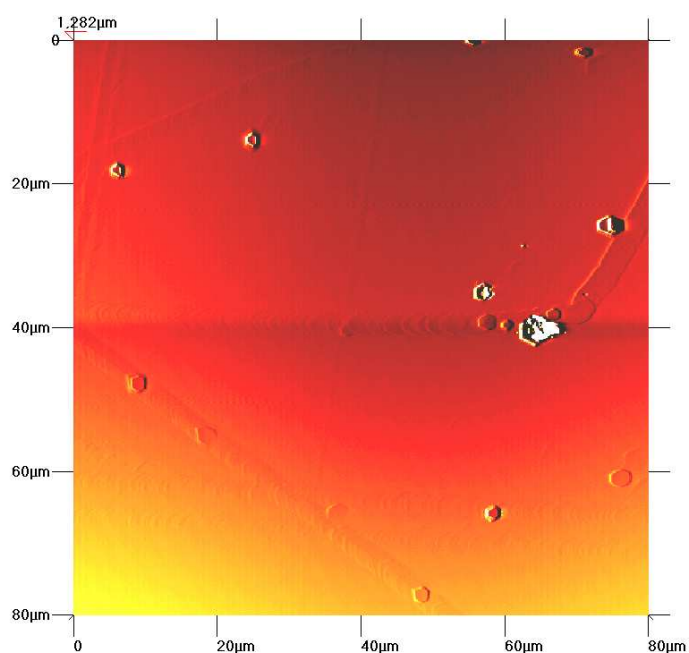


Abbildung 3.36: verbleibende Polierschäden auf der O-terminierten Oberfläche nach drei-stündigem Tempern bei 1150°C.

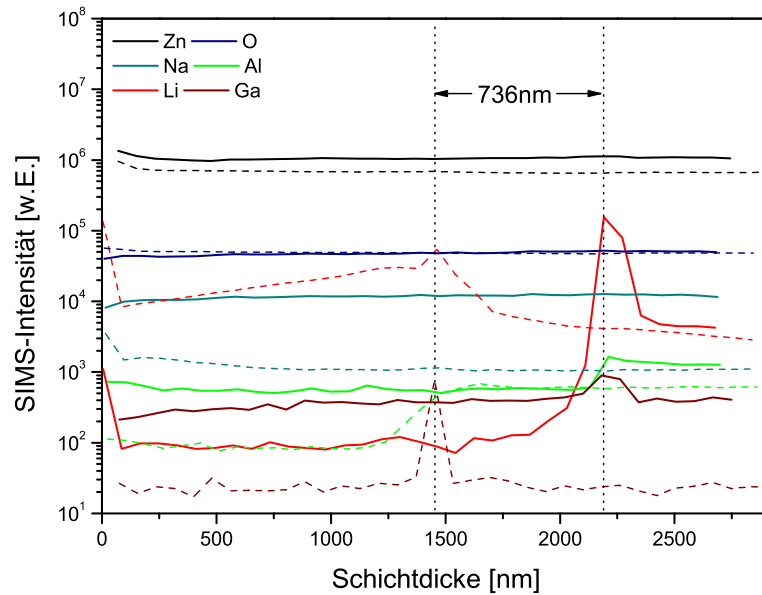


Abbildung 3.37: Ermittlung der Ätzrate der Temperbehandlung bei 1150°C mittels SIMS.

wurde auf einem getemperten Substrat eine epitaktische ZnO-Dünnschicht abgeschieden und mittels Sekundärionenmassenspektroskopie die Dicke der Dünnschicht bestimmt.

Wie man in Abbildung 3.37 erkennen kann, ist die Konzentration von Li im Volumenkristall aufgrund der hydrothermalen Herstellungsmethode unter Verwendung von Mineralisatoren sehr hoch. Zusätzlich ist die Li-Konzentration an der Oberfläche stark erhöht, woraus sich folgern läßt, daß durch die Hochtemperaturbehandlung die Li-Verunreinigungen aus dem Kristall ausgetempert werden, was auch schon bei [OOS⁺04] beobachtet wurde. Dieser Effekt wurde nun zur Bestimmung der thermischen Ätzrate genutzt. Nach erfolgter erster SIMS-Messung wurde der Kristall mit Epitaxieschicht nun abermals 60 Minuten bei 1150°C getempert und im Anschluss daran mittels SIMS ein Tiefenprofil bestimmt. Die aus der Differenz der beiden Schichtdicken ermittelte Ätzrate beträgt $12,25 \frac{nm}{min}$.

Die Tiefe der Polierschäden auf der sauerstoffterminierten Seite der ZnO-Kristalle variiert somit abhängig von der Liefercharge von einigen hundert Nanometern bis hin zu über zwei Mikrometern.

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß die momentan von kommerziellen Anbietern verfügbaren ZnO-Kristalle in ihrer Gesamtheit noch nicht die notwendigen Eigenschaften aufweisen, die für eine erfolgreiche Etablierung einer ZnO-Homoepitaxie notwendig sind. Eine Temperbehandlung bei 1150°C für mindestens 60 Minuten konnte die auf den sauerstoffterminierten Kristalloberflächen aufgetretenen Verschmutzungen entfernen und die durch Schneiden, Lappen und Polieren aufgetretenen Oberflächendefekte ausheilen. Die Leitfähigkeit der ZnO-Kristalle wurde dadurch stark erhöht. Mittels Photolumineszenzmessungen konnte gezeigt werden, daß schon bei niedrigen Temperaturen unter Sauerstofffluß intrinsische Sauerstoffleerstellen ausgeheilt werden können. Als verbleibende residuäre Verunreinigungen der ZnO-Kristalle konnten mittels Photolumineszenz und Sekundärionenmassenspektroskopie Al, Ga, Na, Cu und Li identifiziert. Die PL-Messungen im exzitonen Bereich zeigten eine Verschiebung der Lumineszenzen der an Al- und Ga-Donatoren gebundenen Exzitonen hin zu niedrigeren Energien. Dies kann auf eine biaxial tensile Verspannung zurückzuführen sein. Weitere Lumineszenzen konnten keiner Störstelle zugeordnet werden. Die Lumineszenzintensität der Einkristalle wurde durch Temperung bei den höchsten Temperaturen stark herabgesetzt, was auf eine Erhöhung der intrinsischen Punktdefektkonzentration zurückzuführen ist.

Die Temperbehandlung selbst muß abhängig von der Tiefe der Polierdefekte für jede Liefercharge zeitlich optimiert werden. Auf der sauerstoffterminierten Seite der ZnO-Kristalle entstehen durch diese Behandlung reguläre Stufen mit einer Stufenhöhe von einer c-Achsgitterkonstanten. Mittels der hier aufgezeigten Temperbehandlung kann eine Oberfläche geschaffen werden, die für das koordinierte und defektarme Wachstum einer einkristallinen Dünnschicht unabdingbar ist.

4 ZnO-Homoepitaxie mittels chemischer Gasphasendeposition (CVD)

Die in den letzten Jahren entwickelten Nichtgleichgewichtsprozesse zur Halbleiterherstellung führten zu neuen Möglichkeiten in der Festkörperphysik. Seitdem konnten selbst bei niedrigsten Temperaturen dünne, einkristalline Schichten mit zuvor nie gesehener kristalliner Güte und niedrigen Defektkonzentrationen dargestellt werden, die letztendlich im Vergleich zu früheren Methoden zu effizienteren und komplexeren Halbleiterbauelementen führten.

In diesem Kapitel wird die Entwicklung eines epitaktischen Dünnschichtprozesses aufgezeigt, die Optimierung dieses Prozesses anhand der morphologischen Eigenschaften der Dünnschichten durchgeführt und die daraus entstandenen ZnO-Dünnschichten auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht.

4.1 CVD-Prozeß

Alle in dieser Arbeit behandelten ZnO-Dünnschichten wurden mittels Niederdruckgasphasenabscheidung (LPCVD) hergestellt. Diese Methode bietet im Gegensatz zu den von anderen Gruppen genutzten Verfahren für einkristalline Dünnschichtabscheidung wie MBE die Möglichkeit einer guten Skalierbarkeit bis hin zu industriellen Maßstäben auf kostengünstigem Niveau, wie sie heutzutage im Bereich der kommerziellen Halbleiter-



Abbildung 4.1: Übersicht über den LPCVD-Aufbau.

herstellung üblich sind. Der apparativ einfache Aufbau am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen ist in Abbildung 4.1 zu erkennen. Die Anlage besteht lediglich aus dem selbstkonstruierten CVD-Reaktor, PID-Heizungssteuerung, Gasschrank, Steuerungskonsolen für Gasflüsse und Druckregelung sowie einer Drehschieberpumpe.

4.1.1 Vorstufen

Als Gruppe-II-Vorstufe wird metallisches Zink höchster Reinheit eingesetzt, welches speziell für solche Einsatzgebiete in 7N-Reinheit ausschließlich von Dowa-Semiconductor in Japan angeboten wird [DMC]. Die dem Material beigelegte mittels GDMS¹ ermittelte Zusammensetzung der gelieferten Zinkkugeln zeigte, daß alle relevanten Verunreinigungen in einer Konzentration kleiner der Empfindlichkeit des Instruments von 10^{-8} Gewichtsprozent vorlagen. Eine vergleichende Messung mittels SIMS bestätigte die hohe Reinheit des Materials [Vol]. Alternativen zu einer metallischen Vorstufe wie Metallorganika (Dimethylzink, Diethylzink) oder den in II-VI-Prozessen eingesetzten Metallhalogeniden (ZnCl , ZnBr , ZnI) scheitern im ersten Fall an der aufgrund Spontanentzündung an Luft schlechten Handhabbarkeit und im zweiten Fall an der unerwünschten Einbringung großer Konzentrationen von Gruppe-VII-Elementen, die als flache Donatoren wirken können. Beiden Alternativen ist zusätzlich gemeinsam, daß sie selbst bei Herstellung mit höchstreinen Zink während der Verarbeitung weiteren unerwünschten Kontaminationsquellen ausgesetzt wären.

Als Sauerstoffvorstufe wurde Stickstoffdioxid NO_2 ausgewählt, da diese Vorstufe im gewünschten Temperaturbereich im Vergleich zu dem in Vorserien eingesetzten O_2 und N_2O eine deutliche Verbesserung der Kristallinität sowie der Oberflächenrauigkeit der Dünnschichten zeigt. In Adsorptionsmessungen [RJD⁺00, RJCD01] zeigte sich, daß NO_2 sich aufgrund der starken Eigenpolarität im Gegensatz zu SO_2 noch an die Zn-polaren Oberflächen anbinden kann. In einer Gassensorarbeit [FRB05] stellte man fest, daß es sich unter Ladungstransfer sehr viel stärker an nichtpolare Kristallfacetten anbindet, was das Sensorsignal stark verbessert. Leider ist NO_2 nur in sehr geringen Reinheiten von lediglich 98% erhältlich, wobei die Hauptverunreinigung Wasser H_2O ist.

Daher wird das NO_2 -Gas nicht direkt aus der Flasche eingesetzt, sondern zuvor durch einen Bubbler, der auf konstant 7°C gekühlt wird, geführt, indem das Gas zunächst zum Dimer N_2O_4 kondensiert und sich so von seinen residuellen Wasserverunreinigungen

¹Glow Discharge Mass Spectroscopy

gen trennt. Bei gegebener Temperatur steht dann ein definierter NO_2 -Dampfdruck zur Verfügung.

Zur Variation des NO_2 -Partialdruckes unter Gewährleistung ausreichender und gleichbleibender Gasgeschwindigkeit über den Substrathalter wird zusätzlich als inertes Transportgas Argon Ar mit einer Reinheit von 99,999% eingesetzt.

4.1.2 CVD-Reaktor

Bei dem zu dieser Arbeit eingesetzten Reaktor handelt es sich um einen am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität selbst konstruierten vertikalen LPCVD-Reaktor, bei dem in den heißen Zonen fast ausschließlich Quarzglas zum Einsatz kommt, um mögliche Kontaminationen der ZnO-Dünnschichten durch Verunreinigungen, die auf den Aufbau zurückzuführen sind, auf ein Minimum zu reduzieren.

Wie man in Abbildung 4.2 erkennen kann, besteht der Reaktor aus einer Hotwallanordnung mit fünf quasi unabhängig voneinander regelbaren Heizzonen Z1-Z5.

Ein zentriert eingebrachtes Quarzrohr (1) dient zur Heranführung des Metaldampfes, welcher temperaturstabilisiert mit einer Thermoelementsonde (2) in dem aus Keramik bestehenden Zn-Reservoir entsteht. Dieser wird dann mittels eines Argontransportflusses über einen in der Länge variablen Abstandhalter (4) getrennt von den außen im Liner herangeführten Argon-Reaktivgasgemisch in die Reaktionszone am Substrathalter (5) geführt. Der geringe Abstand der Zn-Düse zum Substrathalter soll mögliche Vorreaktionen des Metaldampfes mit der Sauerstoffvorstufe in der Gasphase unterdrücken. Die zu verschiedenen Depositionsdauern mittels eines Thermoelementes ermittelte Temperatur des Substrathalters liegt 40°C unter der an den Heizzonen Z1 und Z2 vorgegebenen Temperaturen. Alle Angaben hinsichtlich der Wachstumstemperatur in dieser Arbeit sind daher um 40°C von den Sollwerten hin zu niedrigeren Temperaturen korrigiert worden.

Die Strömungsgeschwindigkeiten der Gase in der Reaktionszone sind mittels Massenflußreglern aneinander angepasst, um Störungen des laminaren Fluß auf ein Minimum zu reduzieren. Bei dem im Liner herangeführten Argon-Reaktivgasgemisch wurde bei der Variation des NO_2 -Partialdruckes durch Anpassung des Inertgasflusses der Gesamtfluß konstant gehalten.

Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt demnach bei einem Reaktordruck von 40 mbar $29 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ im Liner und erhöht sich am Substrathalter auf bis zu $143 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$. Mit der aus [CRC78]

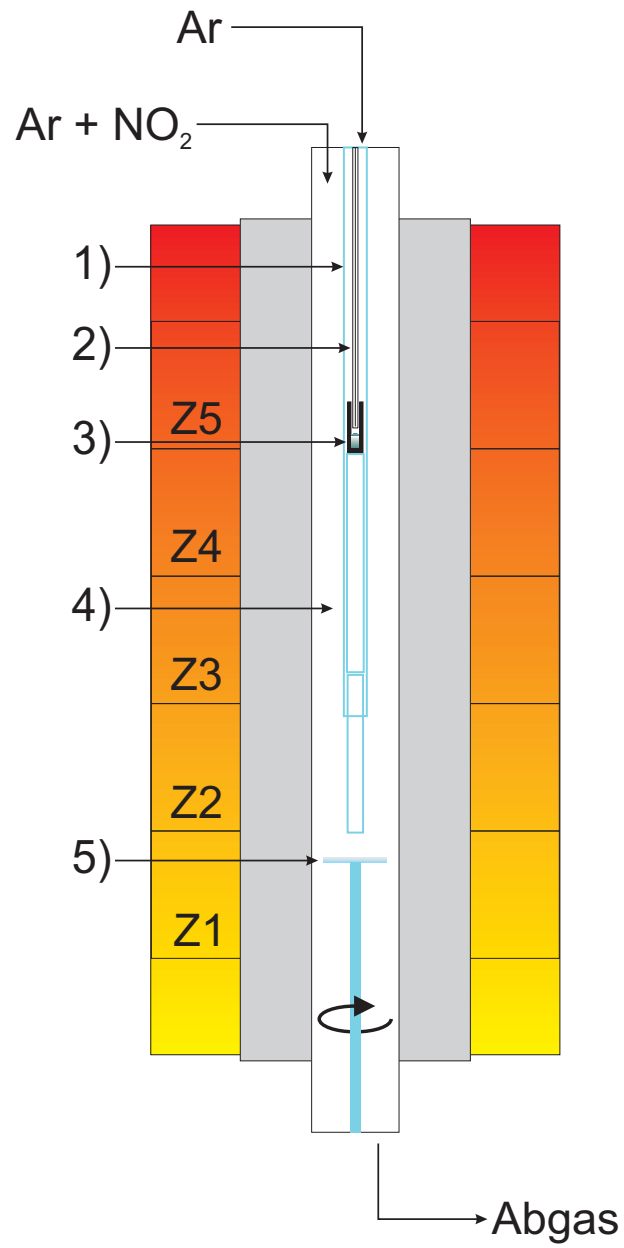


Abbildung 4.2: LPCVD-Reaktor (schematisch).

bekannten Viskosität von Argon liegt im Liner bis zur Reaktionszone mit einer Reynoldszahl $Re = 22$ laminarer Fluß vor.

Der Aufbau mit einem rotierendem Substrathalter soll durch eine Verringerung der Grenzsicht Gasphase-Substrat mit niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten die erzielbaren Wachstumsraten erhöhen und weiterhin eventuelle Inhomogenitäten beim Wachstum durch experimentell unvermeidbare, geringe Abweichungen des Aufbaus von der Radialsymmetrie minimieren.

Die anfallenden Gase werden abschließend durch den mit Filtern versehenen Abgasstrakt mittels einer korrosivgasbeständigen Pfeiffer-Drehschieberpumpe aus dem Reaktor gepumpt, die zur Stabilisierung des Gesamtreaktordruckes mit einem vorgeschalteten MKS-Schmetterlingsventildruckregler ausgestattet ist.

4.1.3 Prozeßschritte

Die aus Quarzglas bestehenden Reaktorbauteile wie Zn-Rohr und Substrathalter werden vor Deposition mit verdünnter Salpetersäure HNO_3 von ZnO-Ablagerungen der vorhergegangenen Deposition befreit und im Anschluß daran mehrfach mit Reinstwasser, Methanol und Aceton gespült. Das zentrale Quarzrohr wird daraufhin unverzüglich mit dem Zinkbehälter bestückt und in den Reaktor eingebaut.

Ein nach in Abschnitt 3.4 behandeltes ZnO-Einkristallsubstrat wird hierauf kurz mit Methanol und abschließend mit Reinstwasser gespült und mit technischem Stickstoff trockengeblasen. Dies wird dann auf den ebenfalls frisch gereinigten Substrathalter plziert und umgehend in den Reaktor eingebaut.

Unverzüglich wird der Reaktor abgepumpt. Nach Erreichen des durch die Pumpleistung der Drehschieberpumpe beschränkten minimalen Grunddruckes wird das Aufheizen des Reaktors auf die Depositionstemperaturen bei dem gewählten Arbeitsdruck von 40 mbar und den jeweiligen Inert- sowie Reaktivgastransportflüssen sowie die Rotation des Substrathalters von $35min^{-1}$ gestartet. Das sofortige Starten des Vorlaufes nach Abpumpen unter Zugabe von Reaktivgas hat den Vorteil, daß Kontaminationen des Reaktors, die auf Ölrückdiffusion der Drehschieberpumpe zurückzuführen sind, minimiert werden und residuelle Absorbate an den Reaktorbauteilen, die durch den Aufheizvorgang in die Gasphase übergehen, sofort durch den Inertgasfluß aus der Reaktionszone abtransportiert beziehungsweise durch das Reaktivgas oxidiert werden können.

Der eigentliche Start einer Deposition beginnt dann nach dem Vorlauf von 60 Minuten. Zunächst wird unter Beibehaltung der im Vorlauf definierten Transportflüsse die Temperatur des *Zn*-Reservoirs von 400°C auf 470°C erhöht und somit der Dampfdruck des metallischen Zn um Größenordnungen gesteigert. Dadurch ergibt sich ein Zinkverbrauch pro Deposition von 125 mg. Die Aufheizrampe des Reservoirs dauert in etwa 30 Minuten.

Der Abschaltvorgang einer Deposition dagegen ist abrupt. Zunächst werden gleichzeitig Reaktivgasfluß und *Zn*-Transportfluß gestoppt. Die Heizzonen werden abgeschaltet und die Rotation des Substrathalters gestoppt. Daraufhin wird der Reaktor komplett mit inertem *Ar* gefüllt, bis sich ein Innendruck von 1100 mbar eingestellt hat. Der im Vergleich zum Raumdruck erhöhte Reaktorinnendruck soll verhindern, daß die nach dem Abschalten noch auf hoher Temperatur befindlichen Dünnschichten sich durch eventuelle Undichtigkeiten des Reaktors einströmende Außenluft und -feuchtigkeit verändern. Erst nach Abkühlen des Reaktors auf Raumtemperatur werden die so entstandenen homoepitaktischen ZnO-Proben entnommen.

4.2 Prozeßentwicklung anhand der morphologischen Eigenschaften

Die maximal mögliche Depositionsrate eines CVD-Prozesses ist stark von der Substrattemperatur abhängig [Blo73]. Daher war der Beginn der Prozeßentwicklung durch die Randbedingungen gekennzeichnet, einerseits das gewünschte zweidimensionale Frank-Van der Merwe-Wachstum, auf der anderen Seite jedoch auch eine vernünftige Wachstumsrate von etwa 1 µm pro Deposition zu erzielen. Dazu wurde zunächst bei einem Reaktordruck von 40 mbar, konstantem *NO*₂-Angebot von 300 sccm und einem Zn-Fluß von 125 mg/Deposition, der die gewünschte Wachstumsrate liefert, das in Abschnitt 2.2 aus der Literaturrecherche ermittelte Temperaturintervall untersucht.

4.2.1 Einfluß der Wachstumstemperatur auf die Morphologie

Die in Abbildung 4.3 gezeigte Oberfläche einer bei 640°C abgeschiedenen ZnO-Dünnschicht zeigt, daß bei dieser Temperatur noch kein zweidimensionales Wachstum zu erzielen war. Die Oberfläche ist bedeckt mit dreidimensionalen, unregelmäßigen Strukturen mit

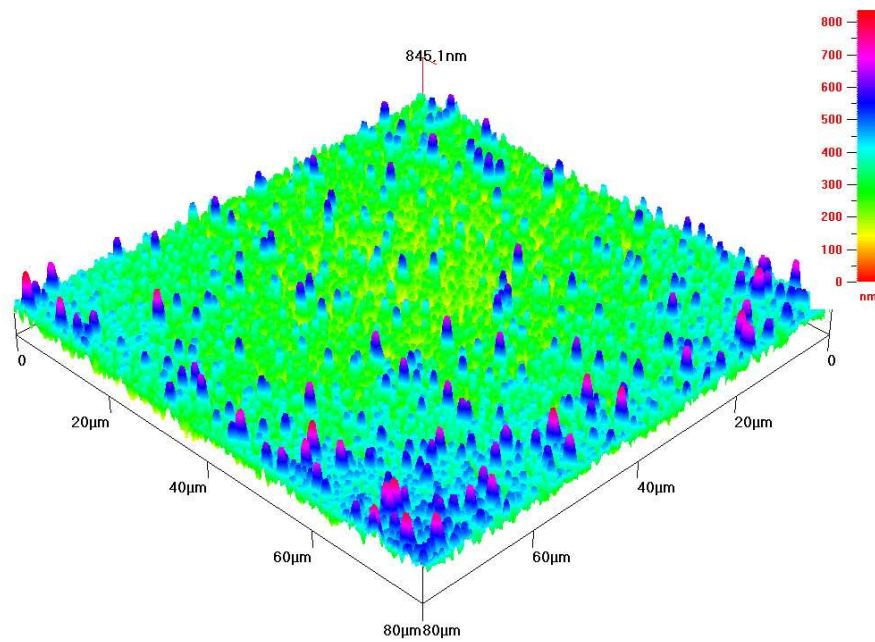


Abbildung 4.3: AFM-Übersicht ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) der Morphologie bei einer Wachstumstemperatur von 640°C (Probe ZZ1-30-05-1).

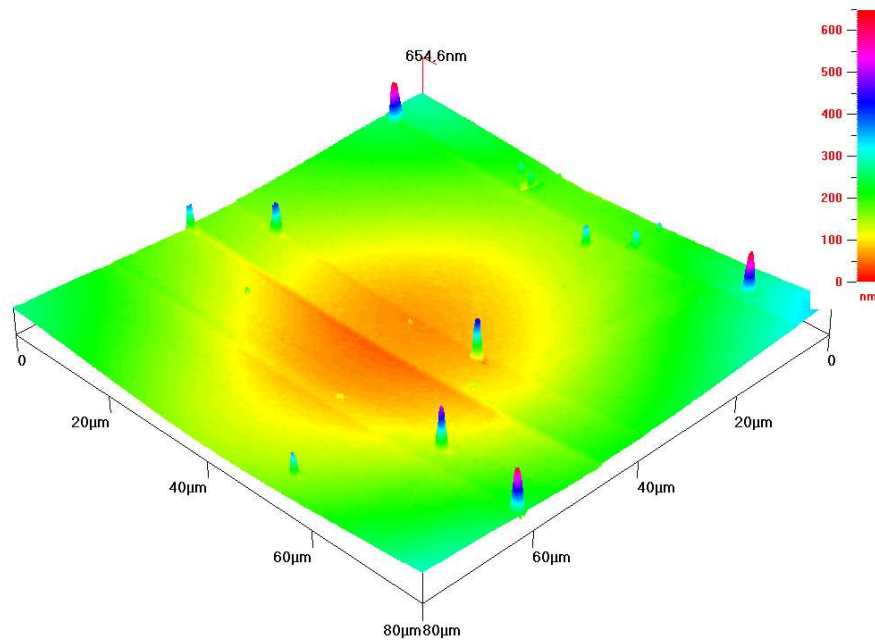


Abbildung 4.4: AFM-Übersicht ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) der Morphologie bei einer Wachstumstemperatur von 660°C (Probe ZZ1-31-12-1).

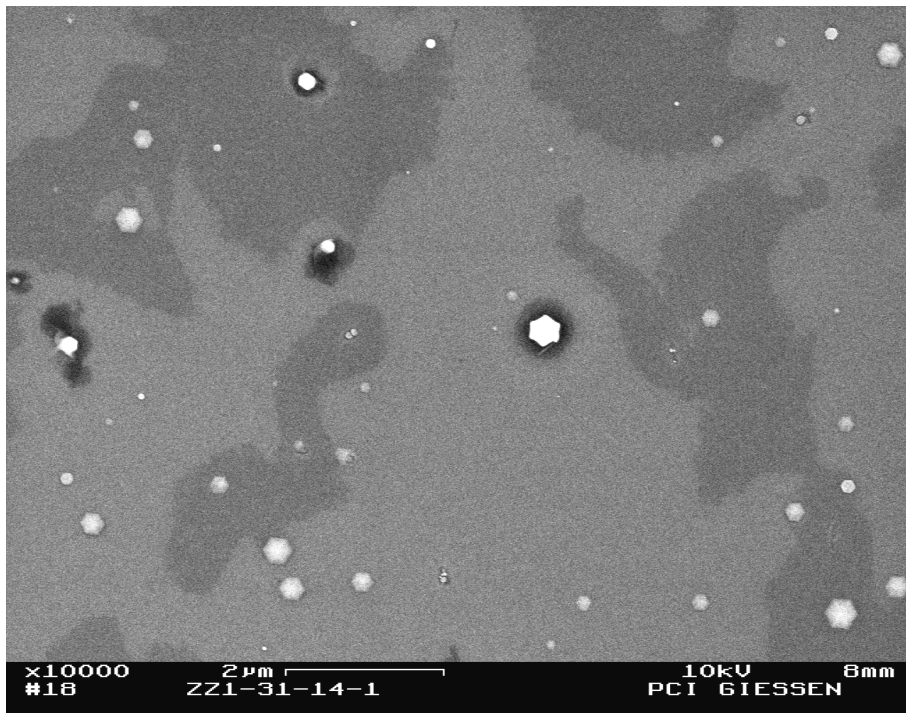


Abbildung 4.5: REM-Aufnahme der Oberfläche einer ZnO-Epitaxieschicht (Probe ZZ1-31-14-1).

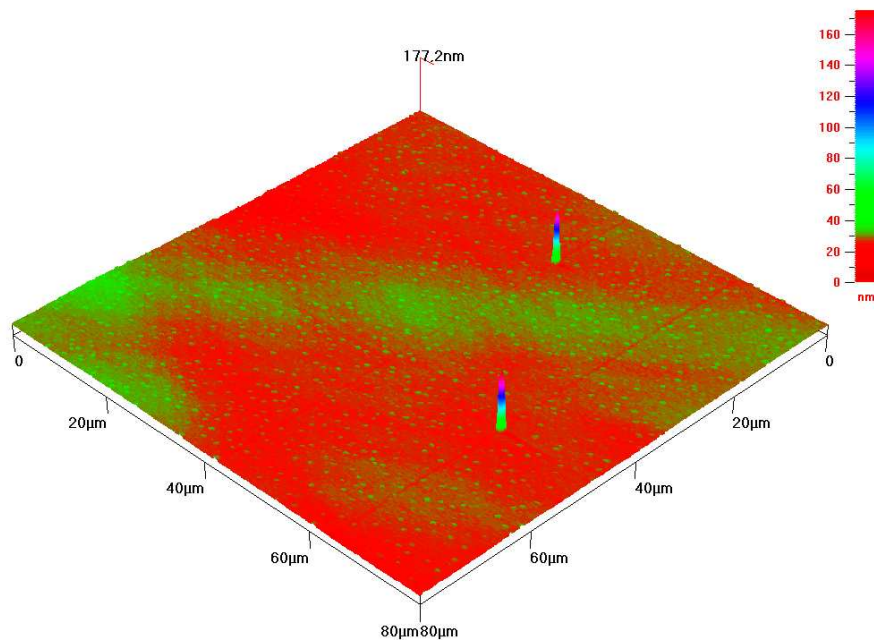


Abbildung 4.6: AFM-Übersicht ($80 \times 80\mu\text{m}^2$) der Morphologie bei einer Wachstumstemperatur von 690°C (Probe ZZ1-31-11-1).

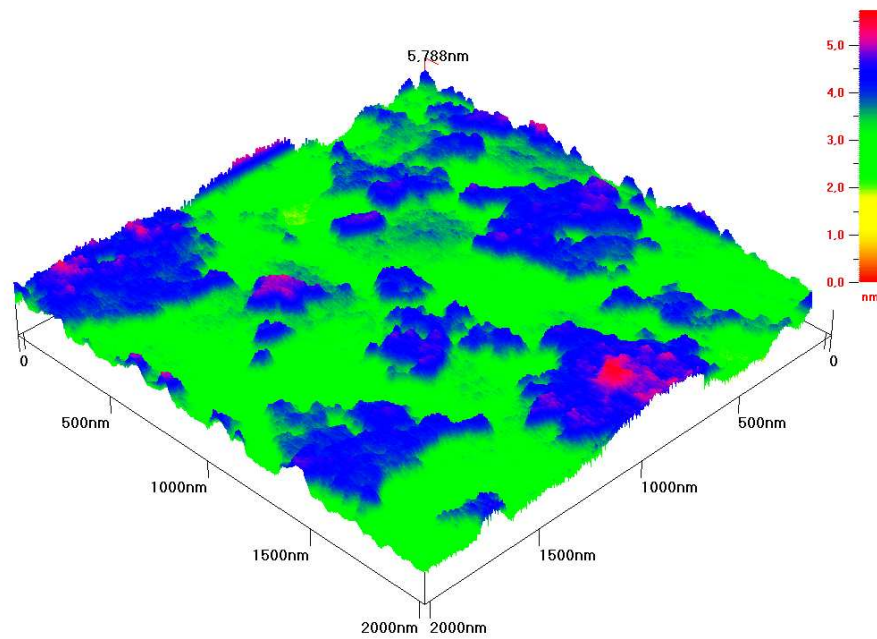


Abbildung 4.7: AFM-Detailaufnahme ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der Morphologie bei einer Wachstumstemperatur von 660°C (Probe ZZ1-31-12-1).

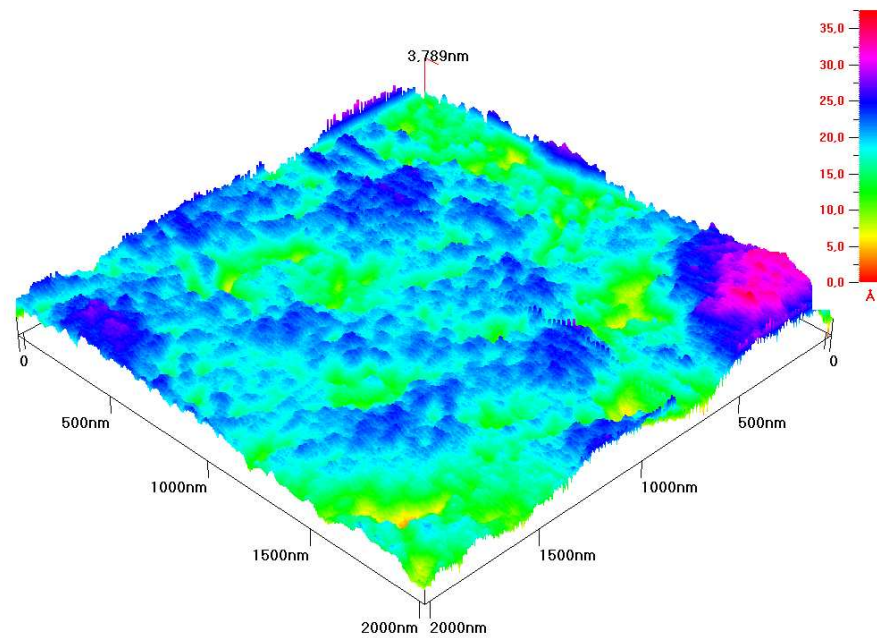


Abbildung 4.8: AFM-Detailaufnahme ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der Morphologie bei einer Wachstumstemperatur von 690°C (Probe ZZ1-31-11-1).

Korndurchmessern und Strukturhöhen im Bereich von 400-600nm. Eine bei 650°C abgeschiedene Dünnschicht zeigte ein analoges Verhalten.

Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 660°C führte zu einer deutlichen Verbesserung der Morphologie, wie man in Abbildung 4.4 erkennen kann. Die Oberfläche insgesamt ist homogen, als einzige Strukturen sind einzelne, an Defekten entstandene dreidimensionale Strukturen zu erkennen. Die an diesen Defekten angekoppelten, sich über den Gesamtbereich erstreckenden Senken sind Artefakte, die von der Nachbearbeitung der AFM-Meßdaten mittels Fourierzerlegung und Tiltkompensation entstanden sind. Die mesoskopischen Defekte konnten, wie in Abbildung 4.5 zu ersehen, mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) als hexagonale Säulen identifiziert werden. Ebenfalls sind mittels REM die einzelnen zweidimensionalen Wachstumsfronten zu erkennen, die eine zur Oberfläche veränderte Elektronenaustrittsarbeit zeigen.

Die in der Übersicht homogen erscheinende Oberfläche zeigt in der Detailaufnahme in Abbildung 4.7 lediglich terrassenartige Nukleationskeime, deren Höhe etwa zwei Gitterkonstanten der c-Achse entspricht. Bei dieser Temperatur wurde somit zweidimensionales Frank-Van der Merwe-Wachstum erreicht.

Eine bei 690°C abgeschiedene Dünnschicht zeigt eine ähnliche Oberflächenmorphologie. Wie in Abbildung 4.6 zu erkennen ist, ist auch diese Oberfläche im Vergleich zu den offensichtlich dreidimensionalen Wachstum wie in Abbildung 4.3 glatt, jedoch nicht gänzlich strukturlos. Neben den bereits zuvor gefundenen dreidimensionalen Defekten ist hier eine weitere Art Oberflächendefekt auszumachen, eine statistische Verteilung monodisperser Strukturen mit einem Durchmesser von 800nm und einer Strukturhöhe von 4nm. Weiterhin ist bei dieser Dünnschicht, wie man im Detail in Abbildung 4.8 erkennen kann, eine im Vergleich zu Abbildung 4.7 entstandene Aufrauung der eigentlich als strukturlos anzusehenden zweidimensionalen Oberfläche zu beobachten. Dies kann als erstes Anzeichen einer beginnenden Oberflächendesorption, wie sie in Abschnitt 2.2 beschrieben wurde, angesehen werden.

Aus den hier ermittelten Ergebnissen heraus wurde als Wachstumstemperatur für alle nachfolgenden Untersuchungen 660°C ausgewählt, da sich bei den voreingestellten Wachstumsparametern für diese Temperatur die besten morphologischen Eigenschaften der ZnO-Dünnschichten ergeben haben.

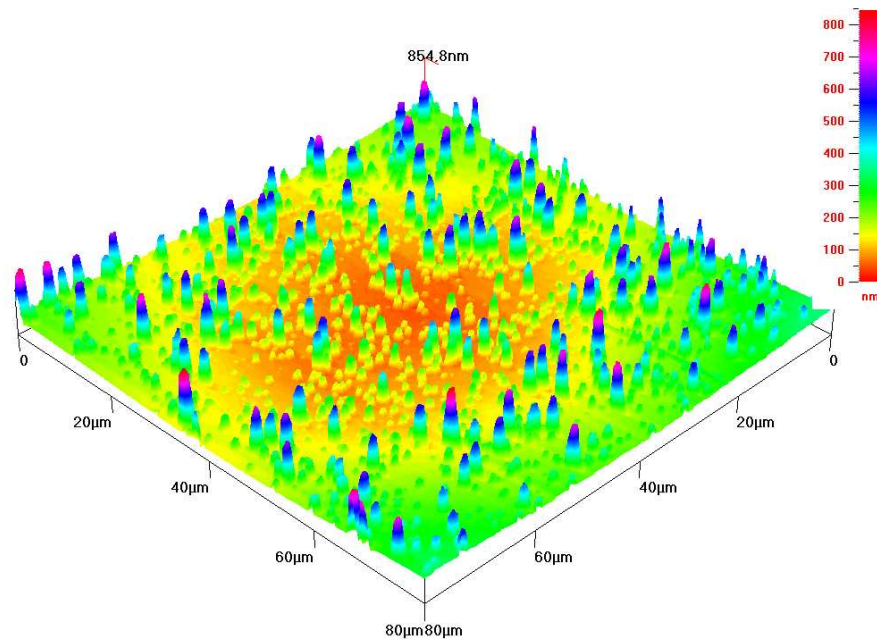


Abbildung 4.9: AFM-Übersicht ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) der Morphologie bei um 33% erhöhten Zn-Fluß (Probe ZZ1-31-14-1).

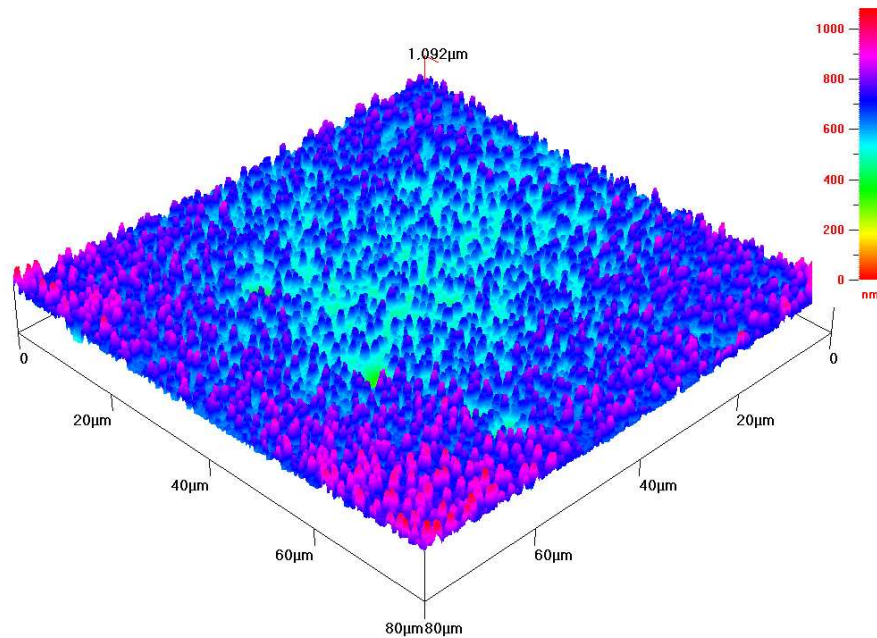


Abbildung 4.10: AFM-Übersicht ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) der Morphologie bei um 75% erhöhten Zn-Fluß (Probe ZZ1-31-13-1).

4.2.2 Abhängigkeit der Morphologie vom Zn-Angebot

Ausgehend von dem oben ermittelten Punkt, bei dem innerhalb einer Deposition eine Schichtdicke von $1\text{ }\mu\text{m}$ erreicht wurde und an dem eine epitaktische Deposition mit zufriedenstellendem morphologischem Ergebnis möglich war, wurde zunächst untersucht, welchen Einfluß die Größe des Zn-Flusses auf die Morphologie der abgeschiedenen Dünnschichten hat.

Wie man in Abbildung 4.4 erkennen kann, ist die Gesamtoberfläche der Referenzschicht im mesoskopischen Bereich von $80\times 80\mu\text{m}^2$ insgesamt sehr glatt.

Bereits eine Erhöhung des Zn-Flusses um 33% bringt einen deutlichen Umschwung vom lateralen Wachstum hin zur freien, dreidimensionalen Nukleation. Wie man in Abbildung 4.9 sieht, hat die Dichte der freinukleierenden, hexagonalen Säulen stark zugenommen, das Wachstum der Dünnschicht zwischen den Defekten jedoch ist weiterhin zweidimensional, was darauf zurückzuführen ist, daß durch die Ausbildung vieler dreidimensionaler Defekte das eigentliche Zn-Angebot an die Oberfläche verringert wird.

Eine weitere Erhöhung des Zn-Flusses um 75% des Ausgangswertes führt dann, wie in Abbildung 4.10 gezeigt, zu einem endgültigen Umschwung auf freie dreidimensionale Nukleation. Die neben den bereits bekannten etwa 800nm großen Defektstrukturen auftretenden Korngrößen der Schicht liegen im Bereich von 200-400nm.

Depositionen, die mit einem geringeren Zn-Fluß durchgeführt wurden, zeigten eine zu Abbildung 4.4 analoge Morphologie. Eine weitere Verringerung des Zinkangebots ist jedoch aufgrund der bereits sehr geringen Wachstumsrate keine Option. Daher wurde ein Zn-Verbrauch von 0,125 gr/Deposition als Standard für die weiteren Untersuchungen gewählt.

4.2.3 Abhängigkeit der Morphologie vom NO_2 -Angebot.

Nachdem die wichtigen Wachstumsparameter Temperatur und Zn-Fluß bestimmt werden konnten, sollte abschließend der Einfluß des NO_2 -Partialdruckes auf die herzustellenden Dünnschichten untersucht werden. Dazu wurde zwecks Berücksichtigung der Gasgeschwindigkeit über den Substrathalter die Summe der Flüsse an NO_2 und Ar konstant gehalten, wobei der Transportfluß über das Zn-Reservoir nicht betroffen war.

In Abbildung 4.11 zeigt sich, daß bereits bei der Halbierung des NO_2 -Angebots auf 150 sccm kein zweidimensionales Wachstum mehr möglich ist. Hier zeigten sich neben einer hohen Dichte hexagonaler Säulen sehr flache, aber mittels AFM dennoch erkenn-

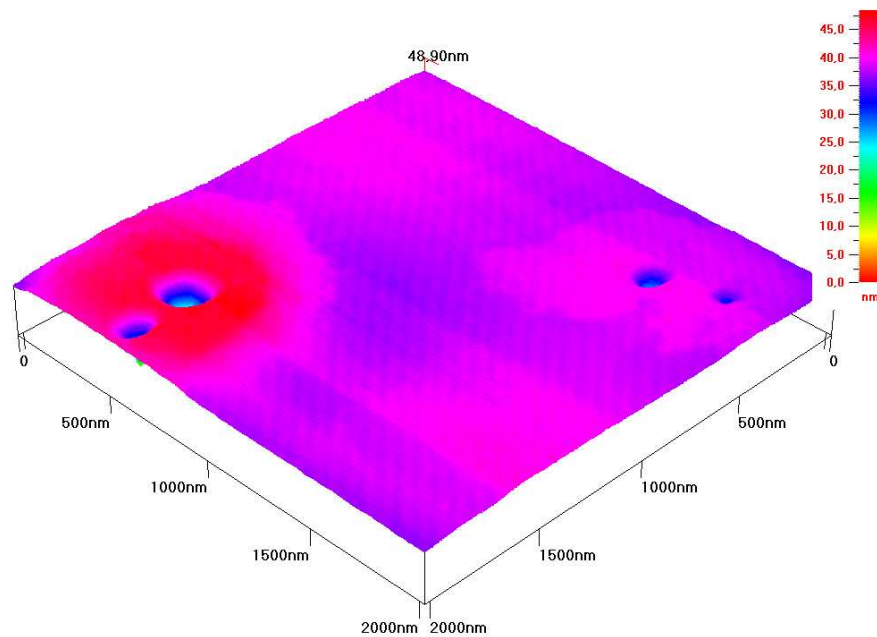


Abbildung 4.11: AFM-Detailaufnahme ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der Morphologie der mit 150 sccm NO_2 -Fluß hergestellten Dünnschicht (Probe ZZ1-31-17-1).

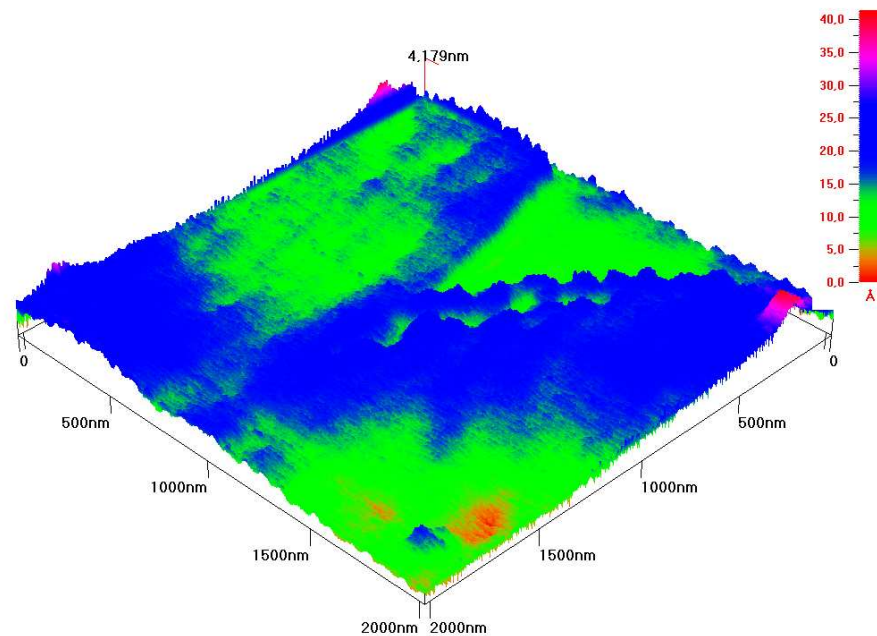


Abbildung 4.12: AFM-Detailaufnahme ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der Morphologie der mit 200 sccm NO_2 -Fluß hergestellten Dünnschicht (Probe ZZ1-31-16-1).

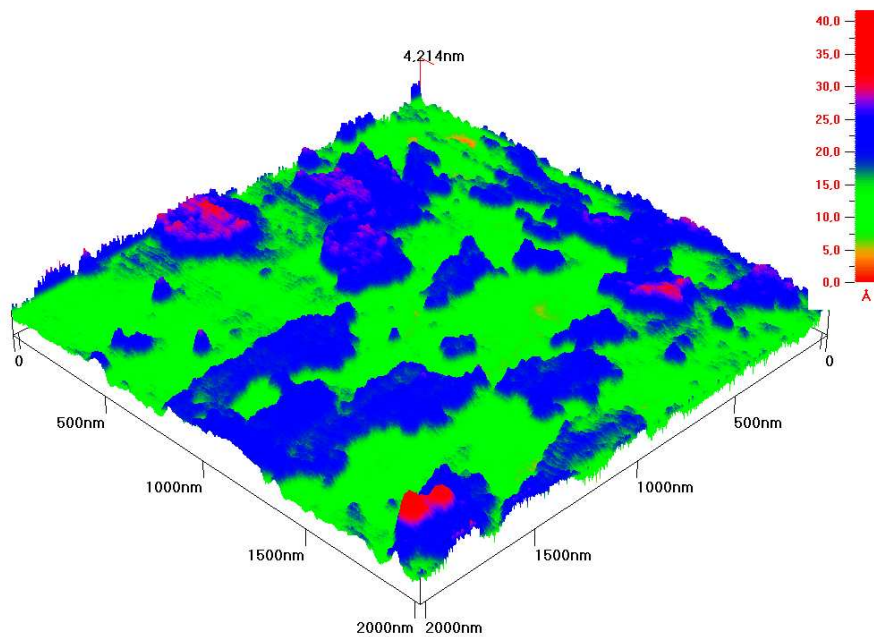


Abbildung 4.13: AFM-Detailaufnahme ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der Morphologie der mit 250 sccm NO_2 -Fluß hergestellten Dünnschicht (Probe ZZ1-31-15-1).

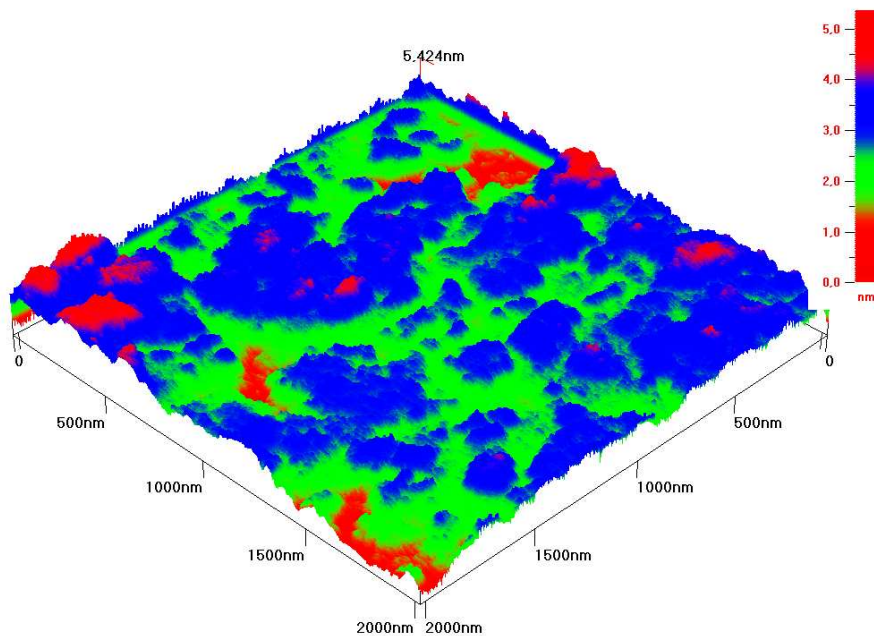


Abbildung 4.14: AFM-Detailaufnahme ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der Morphologie der mit 350 sccm NO_2 -Fluß hergestellten Dünnschicht (Probe ZZ1-31-18-1).

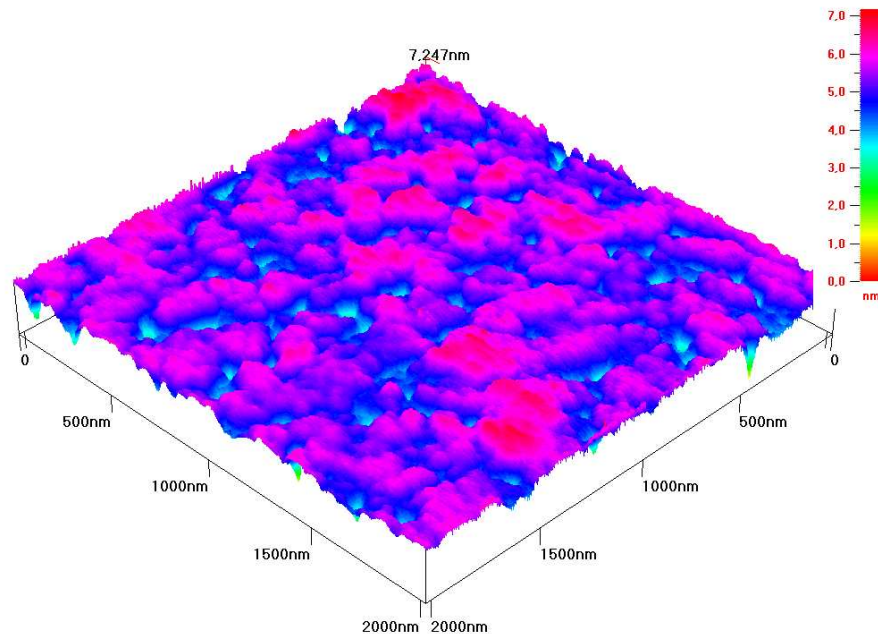


Abbildung 4.15: AFM-Detailaufnahme ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) der Morphologie der mit 400 sccm NO_2 -Fluß hergestellten Dünnschicht (Probe ZZ1-31-19-1).

bare hexagonale Strukturen, die koalesziert eine kompakte Oberfläche darstellen, dessen Mittelpunkte jedoch teilweise aus bis zu 50 nm tiefen Durchstoßpunkten bestanden. Die Größe der hexagonalen Strukturen konnte lateral auf bis zu $6 \mu\text{m}$ bestimmt werden, der Höhenunterschied zwischen Mittelpunkt und Rand der Struktur betrug hier lediglich 20 Stufen.

Ab einem NO_2 -Fluß von 200 sccm war, wie man in der AFM-Detailaufnahme in Abbildung 4.12 erkennen kann, wieder ein zweidimensionales Wachstum möglich. Neben einer niedrigeren Dichte hexagonaler Säulendefekte konnten hier nur relativ große Wachstumsdomänen ausgemacht werden. Die Durchmesser der Terrassen, von denen man in der Abbildung lediglich eine Wachstumsfront erkennen kann, betragen bis zu $3 \mu\text{m}$.

Eine weitere Erhöhung des NO_2 -Flusses auf 250 sccm führte dann zu einem von der Referenzprobe in Abbildung 4.7 her bekannten Bild. Wie man aus der AFM-Detailaufnahme in Abbildung 4.13 ersieht, existieren hier ebenfalls definierte Wachstumsstufen, jedoch sind die Domänen selbst lateral von geringerer Größe und zeigen dendritische Strukturen. Auch hier zeigen sich im mesoskopischen Bild die bekannten hexagonalen Säulen.

Die bei 350 sccm hergestellte Probe, dargestellt in Abbildung 4.14, zeigt dagegen den langsamen Übergang von zweidimensionalem zu dreidimensionalem Wachstum. Wie man

deutlich erkennen kann, beginnen die Wachstumsfronten selbst auf ihren Oberflächen eigene Strukturen auszubilden, während die eigentliche Oberfläche selbst noch nicht geschlossen ist, was an den rot dargestellten Strukturen deutlich auszumachen ist.

Letztendlich brachte die bei 400 sccm NO_2 abgeschiedene Dünnschicht, aufgezeigt in Abbildung 4.15, wieder den sich zuvor schon abzeichnenden Umschwung auf dreidimensionales Wachstum; hier sind deutlich einzelne miteinander koaleszierende Nukleationszentren mit Durchmessern um die 300nm zu erkennen, die sich durch 2-3nm tiefe Gräben voneinander abgrenzen.

Ausgehend vom Referenzpunkt zeigte sich, daß ZnO auch hier lediglich in einem engen Intervall zweidimensional abzuscheiden war. Sowohl die Halbierung als auch die Erhöhung des NO_2 -Flusses um nur 17% führten bereits dazu, daß ZnO im bislang verwendeten Parameterraum nicht mehr im angestrebten Frank-Van der Merwe-Wachstumsmodus abgeschieden werden konnte. Der optimale Wachstumspunkt hier scheint vom morphologischen Gesichtspunkt aus aufgrund der großen Wachstumsdomänen mit unstrukturierter Wachstumsfronten die Deposition bei 200 sccm NO_2 -Fluß zu sein. Die im Folgenden dargestellten an diesen ZnO-Dünnschichten durchgeführten Charakterisierungen werden es ermöglichen, darüber genauere Aussagen zu treffen.

4.2.4 Schichtdickenbestimmung mittels Sekundärionenmassenspektroskopie

Eine Schichtdickenbestimmung bei homoepitaktischen Dünnschichten gestaltet sich aufgrund der nominellen Ununterscheidbarkeit von Substrat und Dünnschicht schwierig. Da, wie im vorigen Abschnitt bereits erwähnt, Lithium als Hauptverunreinigung des Substrates ausgemacht werden konnte, welches während der Hydrothermalzucht als Mineralisator dient, wurde anhand dieses Tracers die Schichtdicke der in Abschnitt 4.2.3 hergestellten ZnO-Dünnschichten bestimmt. Wie man aus Abbildung 4.16 ersehen kann, zeigen die Schichten mit zweidimensionalem Wachstum eine starke Abhängigkeit der erzielbaren Schichtdicken vom vorgegebenen NO_2 -Fluß. So sind beachtliche Unterschiede bei vermeintlich geringer Änderung der Reaktivgaskonzentration zu beobachten.

Die lineare Abhängigkeit der bei gleichem Zn-Fluß erzielbaren Schichtdicken bei zweidimensionalem Wachstum vom Reaktivgasfluß ist in Abbildung 4.17 aufgezeigt. Die in Abschnitt 4.2.3 im dreidimensionalen Wachstumsmodus abgeschiedenen Proben zeigen

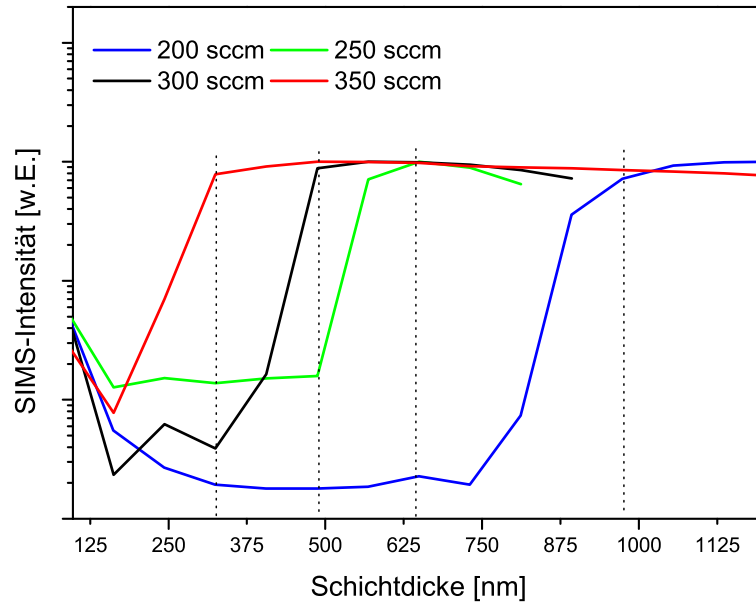


Abbildung 4.16: SIMS-Tiefenprofil der bei verschiedenen NO_2 -Partialdrücken hergestellten ZnO-Epitaxieschichten.

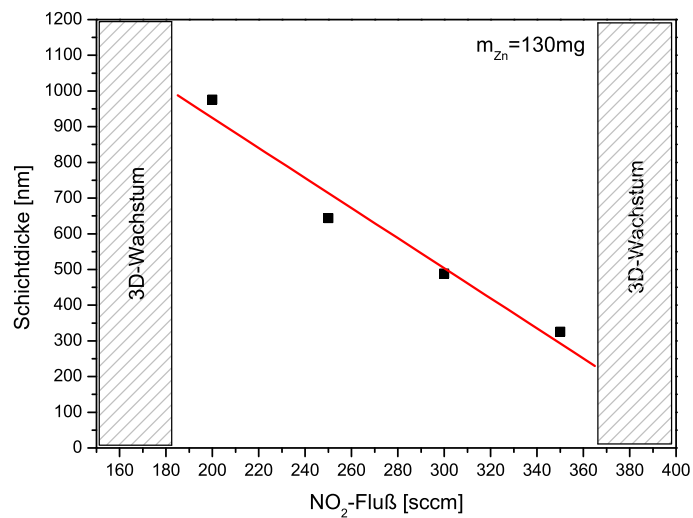


Abbildung 4.17: Lineare Abhängigkeit der erzielbaren Schichtdicken in Abhängigkeit vom NO_2 -Fluß.

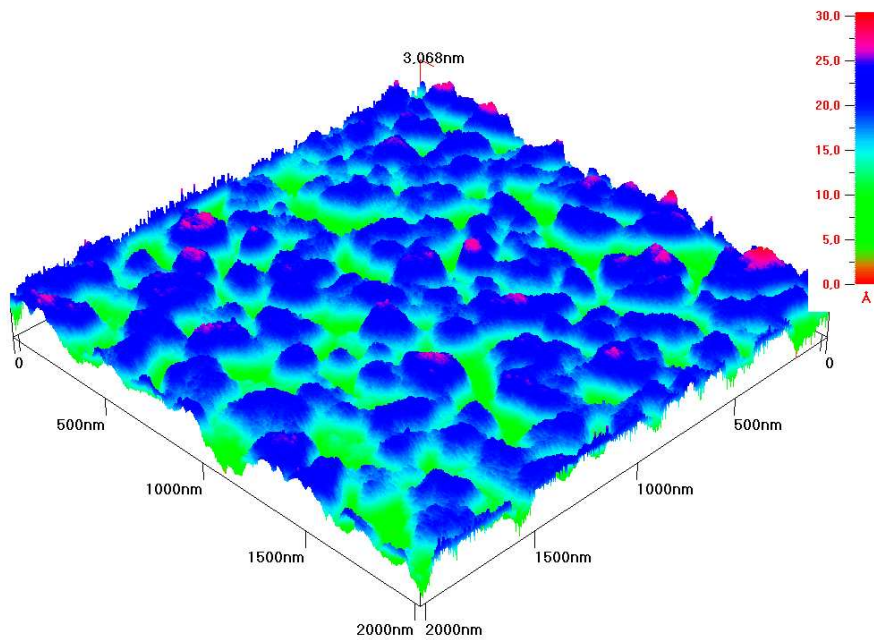


Abbildung 4.18: Oberfläche der auf sauerstoffpolarem Substrat abgeschiedenen Epitaxieschicht (Probe ZZ1-32-04-1).

ein hierzu abweichendes Bild, da hier Kristallwachstum und Oberflächensublimation auch an nichtpolaren, prismatischen Oberflächen stattfinden kann.

Die Ursache der hier invers zum NO_2 -Angebot erzielbaren Schichtdicken wird in der Vornukleation des metallischen Zinkdampfes an der der Austrittsdüse zum Reaktionsbereich zu finden sein. Eine höhere Reaktivgaskonzentration führt an dieser Stelle zu erhöhtem parasitären ZnO-Wachstum, was das Zn-Angebot im Reaktionsbereich über der Substratoberfläche merklich verringert.

4.2.5 Morphologie und Schichtdicke in Abhängigkeit von der Substratpolarität

Nachdem auf der sauerstoffterminierten Oberfläche das gewünschte zweidimensionale Wachstum realisiert werden konnte, wurde abschliessend der Einfluß der Substratpolarität auf die Morphologie hin untersucht. Dazu wurden zwei Substrate verschiedener Polarität in direkt aneinandergrenzender Position auf dem Substrathalter gleichzeitig im Reaktor prozessiert.

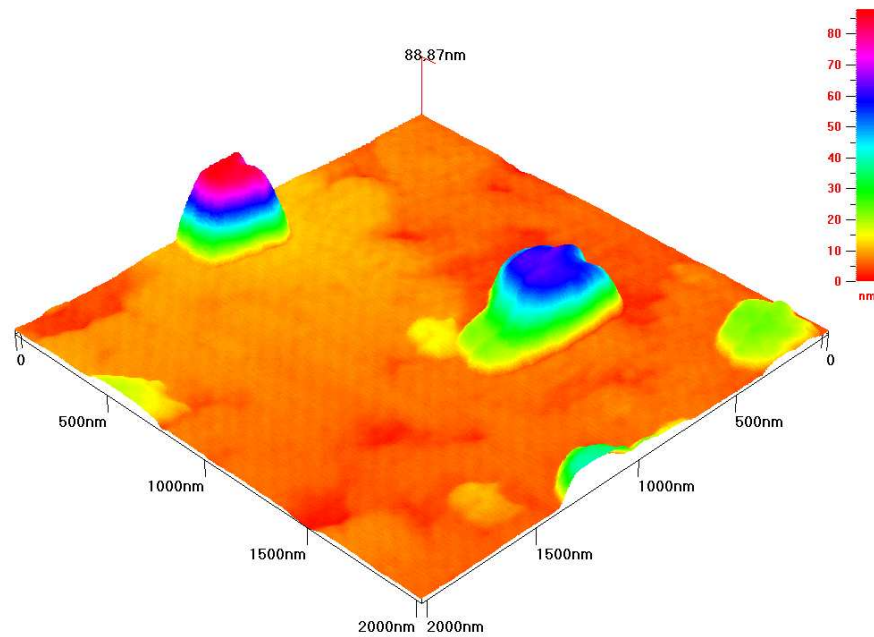


Abbildung 4.19: Oberfläche der auf zinkpolarem Substrat abgeschiedenen Epitaxieschicht (Probe ZZ1-32-04-2).

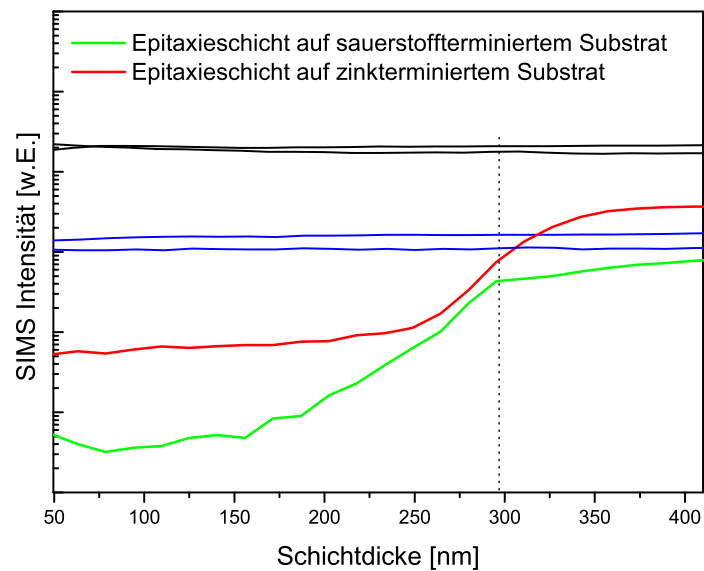


Abbildung 4.20: SIMS-Tiefenprofile von Epitaxieschichten in Abhängigkeit von der Substratpolarität (Proben ZZ1-32-04-1/2). Die jeweiligen Zn- und O-Signale sind schwarz bzw. blau dargestellt.

Wie man in Abbildung 4.18 ersieht, ist das gewünschte laterale Wachstum auf der sauerstoffpolaren Oberfläche wieder erreicht worden. Die für die Epitaxieschichten typischen Nukleationsinseln treten auf und die Schicht ist insgesamt sehr glatt.

Auf einem zinkpolaren Substrat jedoch konnte, wie in Abbildung 4.19 dargestellt, kein solches Wachstum erzielt werden. Neben einer großen Anzahl Defekte besteht die Oberfläche aus koaleszierenden Körnern, die eine laterale Ausdehnung von etwa 500nm, verbunden mit einer Höhe von etwa 5nm besitzen. Dies ist ursächlich auf die im Vergleich zur sauerstoffpolaren Oberfläche schlechteren morphologischen Eigenschaften des verwendeten Substrates und dadurch entstehenden Fehlnukleationen zurückzuführen.

Im Gegensatz zu Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen sowohl aus Volumen- als auch aus der Dünnschichtsynthese [RLL⁺04, KSMY04] konnte keine Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Substratpolarität festgestellt werden. Wie man in Abbildung 4.20 deutlich erkennen kann, ist die mittels SIMS ermittelte Schichtdicke der Epitaxieschicht unabhängig von der Substratpolarität aufgrund des Li-Signals zu etwa 300nm zu ermitteln. Weiterhin erkennt man, daß kein abrupter Übergang der Lithiumkonzentrationen auftritt, sondern unabhängig von der Polarität ein etwa 100nm breites Diffusionsprofil auftritt. Abweichungen der jeweiligen Intensitäten von Zn-Signal (schwarz) und O-Signal (blau) sowie des Li-Signals sind meßbedingt.

Ein analoges Vorgehen mit unter anderen Wachstumsparametern dargestellten Dünnschichten zeigt ebenfalls identische Schichtdicken unabhängig von der Substratpolarität. Ursache hierfür könnten wieder die besonderen Eigenschaften der NO_2 -Sauerstoffvorstufe sein, die aufgrund ihrer hohen Reaktivität und Eigenpolarität unabhängig von der Polarität der Oberfläche immer den gleichen Wachstumsmechanismus zeigt.

4.3 Charakterisierung der hergestellten Schichten

Die mit dem oben beschriebenen CVD-Prozeß dargestellten Dünnschichten wurden nur anhand ihrer morphologischen Eigenschaften optimiert. In diesem Kapitel werden die so entstandenen Schichten auf ihre residuellen Verunreinigungen sowie strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften hin untersucht.

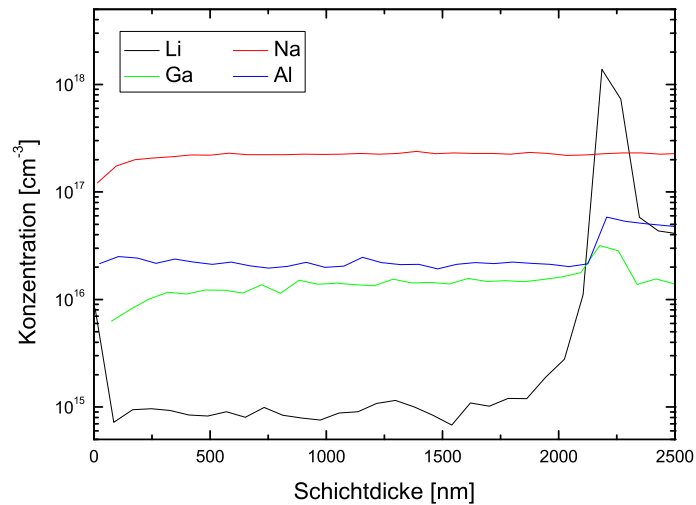


Abbildung 4.21: Konzentrationen der residuellen Restverunreinigungen in Epitaxieschicht und Substrat.

4.3.1 Bestimmung residuärer Verunreinigungen mittels Sekundärionenmassenspektroskopie

Es finden sich durch verbleibende Diffusion aus dem Substrat und Restverunreinigungen der Vorstufen sowie des Reaktors selbst in den Dünnschichten geringe Konzentrationen von Fremdatomen. Eine hochsensitive Methode zur Bestimmung der chemischen Identitäten dieser Verunreinigungen ist die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS). Zunächst wurden hier Massenspektren aufgenommen, um die chemischen Identitäten der verbliebenen Verunreinigungen festzustellen. Im Anschluß daran wurden Tiefenprofile dieser ausgewählten Elemente ermittelt. Diese Profile wurden dann anhand von Sensitivitätsfaktoren, die aus Implantationsversuchen ermittelt wurden, auf Totalkonzentrationen normiert.

Wie man in Abbildung 4.21 erkennen kann, können Li, Na, Al und Ga als Restverunreinigungen ermittelt werden. Während Li nur wenig Diffusion aus dem Substrat zeigt und in der Epitaxieschicht lediglich an der Nachweisgrenze der Meßapparatur, die für Li bei etwa 10^{15} cm^{-3} liegt, aufzufinden ist, können höhere Konzentrationen im Bereich von 10^{16} cm^{-3} an Al und Ga ausgemacht werden. Na liegt unabhängig von der Position in

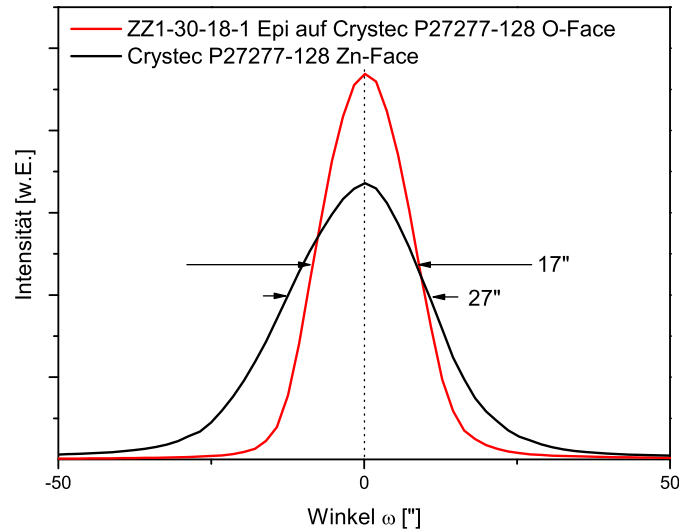


Abbildung 4.22: Vergleich der erzielten Halbwertsbreiten des (0002)-Glanzwinkels zwischen Epitaxieschicht und verwendetem Substrat.

der Dünnschicht bzw. im Substratkristall in einer Konzentration von etwa $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ vor.

Die Erhöhung der Li-Konzentration an der Oberfläche ist auf die erfolgte Temperung zurückzuführen. Da sich die Li-Konzentration im Kristall um eine Größenordnung verringert, ist davon auszugehen, daß sich während der Temperung an der Oberfläche Lithiumoxide bilden, die bei diesen Temperaturen verdampfen und dann vom Transportgasfluß abtransportiert werden.

Die Verteilung von Al zeigt aufgrund der großen Homogenität im Tiefenprofil, daß es sich hierbei um Kontaminationen der Vorstufen oder des Reaktors handeln kann, da während des Dünnschichtwachstums eine niedrige Konzentration als während der hydrothermalen Substratherstellung inkorporiert wurde und zwischen den beiden im Tiefenprofil jeweils konstanten Konzentrationen ein scharfer Abfall zu beobachten ist, der auf einen nicht auf Diffusion zurückzuführenden Mechanismus schließen läßt. Na und Ga dagegen scheinen aus dem Substrat zu diffundieren. Die residuäre Konzentration an Ga kann aufgrund fehlender Normierungsdaten hier nur aus Referenzdaten abgeschätzt werden.

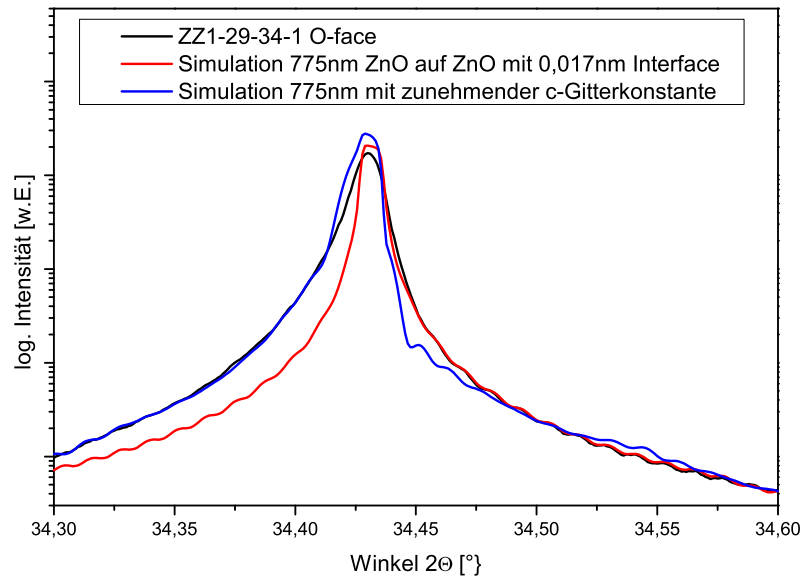


Abbildung 4.23: XRD-Spektrum einer ZnO-Epitaxieschicht mit zwei simulierten Spektren.

4.3.2 strukturelle Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie

Ein wichtiger Gesichtspunkt bei einer homoepitaktischen Dünnschicht ist, ob sie die kristallinen Eigenschaften des Substrates wiedergeben und eventuell sogar verbessern kann. Daher wurden die kristallinen Eigenschaften mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie am Institut für Experimentalphysik an der Otto-von-Guericke-Universität in Magdeburg eingehend untersucht.

Dazu wurden zunächst die Halbwertsbreiten des (0002)-Glanzwinkels sowohl der auf der sauerstoffterminierten Seite abgeschiedenen Epitaxieschicht als auch des verwendeten Substrates auf der zinkterminierten Seite ermittelt. Dies ist möglich, da sich die Halbwertsbreiten der Substrate, wie bereits in Abschnitt 3.3.3 gezeigt, auf den jeweils unterschiedlich polaren Oberflächen nicht unterscheiden. Wie man in Abbildung 4.22 erkennen kann, kann in der Epitaxieschicht eine im Vergleich zur schon sehr guten Kristallinität des Substrates weitere Verbesserung der kristallinen Güte erreicht werden.

Während das Substrat eine für Crystec-Substrate übliche Halbwertsbreite von 27'' zeigt, verbessert sich diese innerhalb der Epitaxieschicht auf 17''.

Eine weitere Messung in Bragg-Brentano-Anordnung zeigt, wie in Abbildung 4.23 zu erkennen ist, daß am Interface zwischen Substrat und Epitaxieschicht eine Änderung der Gitterkonstante auftritt. Die deutliche Asymmetrie des (0002)-Glanzwinkels kann durch eine Rechnung mit kontinuierlicher Variation des Gitterparameters der polaren Achse hin zu größeren Werten simuliert werden. Hierdurch wurde der Gitterparameter der polaren Achse des Substrates zu 5,206 Å bestimmt und die Anpassung der Simulation an die Meßkurve lieferte als Gitterparameter der Dünnschicht an der Oberfläche 5,212 Å. Daraus ergibt sich eine relative Verspannung von $\epsilon_{zz} = \frac{\Delta c}{c_0} = 1,15 \cdot 10^{-3}$.

Welcher Mechanismus für diese Verspannung verantwortlich ist, ist bislang unklar. Mögliche Ursache dafür ist der hohe Li-Gehalt des Substrates aufgrund seiner hydrothermalen Darstellungsweise, welches aufgrund des bevorzugten Einbaus an einer bestimmten Kristallposition eine biaxiale Verspannung auslöst.

Eine bei streifendem Einfall durchgeführte Messung des (10-10)-Glanzwinkels zeigt, daß die Epitaxieschicht im Vergleich zum Substrat keine Verdrehung zeigt und somit kohärent zweidimensional zum Substrat aufgewachsen ist [NGS⁺].

Die Messung zeigt neben dem (0002)-Glanzwinkel klar erkennbare äquidistante Interferenzmuster, welche aufgrund sehr guter lateraler Homogenität der Schichtdicke und extrem glatter Oberflächen am Interface Substrat-Epitaxieschicht, der Oberfläche der Epitaxieschicht sowie unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften von Schicht und Substrat entstehen. Damit lässt sich zusätzlich die Schichtdicke der Epitaxieschicht mittels einer weiteren Simulation zu 775 nm bestimmen.

4.3.3 Bestimmung der lateralen Homogenität der Kristallinität mittels Elektronenrückstreufraktometrie

Mittels Elektronenrückstreufraktometrie (EBSD) kann die Homogenität der Kristallorientierungen der Epitaxieschichten lateral überprüft werden. Weiterhin können hiermit eventuelle Fehltexturierungen und dadurch auftretende Korngrenzen auf einer breiten Größenskala hin untersucht werden.

Die in Abbildung 4.24 dargestellte Oberfläche einer ZnO-Epitaxieschicht zeigt ebenfalls die auf der Oberfläche vorhandenen Defekte, eine Fehltexturierung ist jedoch an keiner Stelle der Epitaxieschicht in einem untersuchten lateralen Größenbereich von mehre-

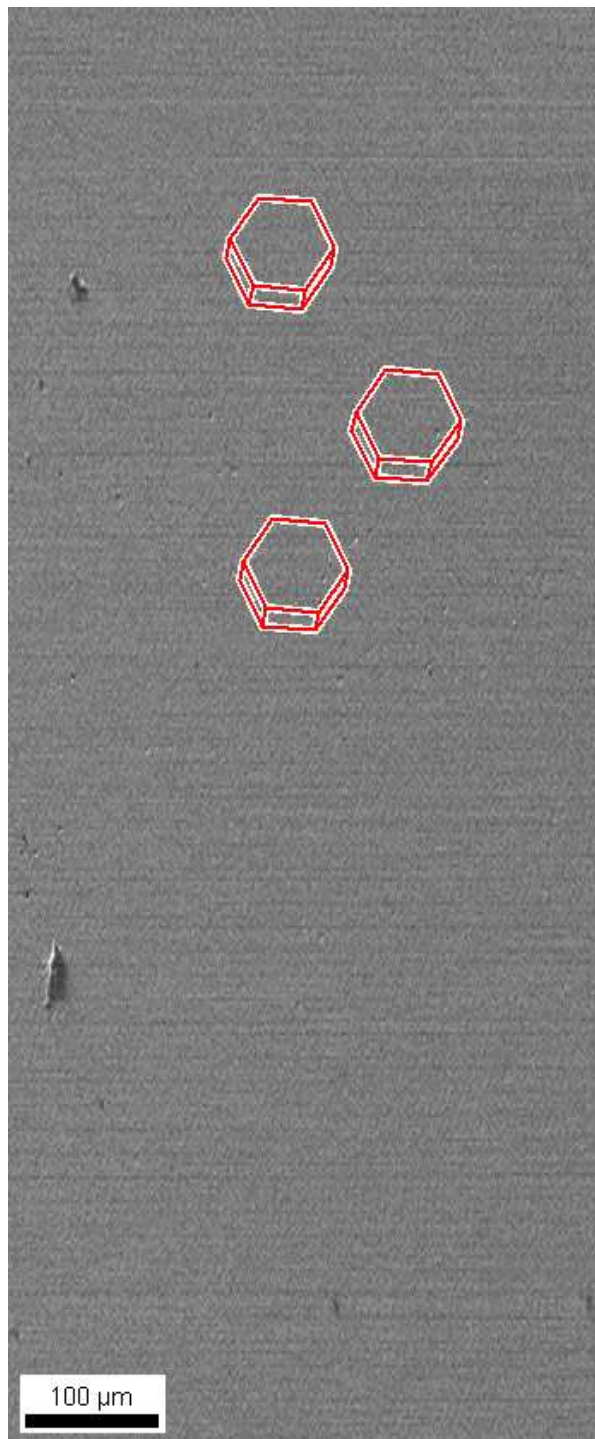


Abbildung 4.24: REM-Aufnahme der Oberfläche einer ZnO-Epitaxieschicht inklusive der ermittelten Kristallorientierung mittels EBSD (Probe ZZ1-31-12-1).

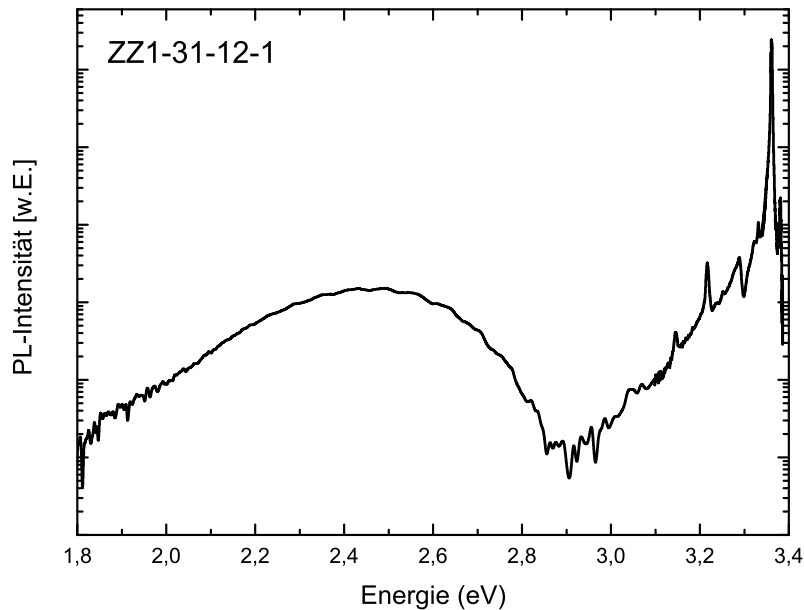


Abbildung 4.25: Photolumineszenzübersichtsspektrum einer ZnO-Epitaxieschicht bei 4K.

ren hundert Mikrometern bis hin zur Auflösungsgrenze des Rasterelektronenmikroskops bei 10nm auszumachen. Die in der Abbildung gezeigten, an diesen Orten bestimmten Kristallorientierungen sind alle identisch und normal zur Oberfläche, es tritt sowohl an der defektfreien Substratoberfläche als auch an den dreidimensionalen Defekten weder eine Verdrehung noch eine Verkipfung einzelner Kristallite auf. Weiterhin sind in keinem Größenbereich Korngrenzen auszumachen gewesen.

Die mittels EBSD gewonnenen Erkenntnisse über die Kristallinität der oberflächennahen Bereiche lassen neben den XRD-Ergebnissen ebenfalls den Schluß zu, daß es sich hier um eine einkristalline Dünnschicht mit großer lateraler Ausdehnung handelt, bei der auch die auftretenden dreidimensionalen, hexagonalen Oberflächendefekte die Kristallorientierung des Substrats exakt übernommen haben.

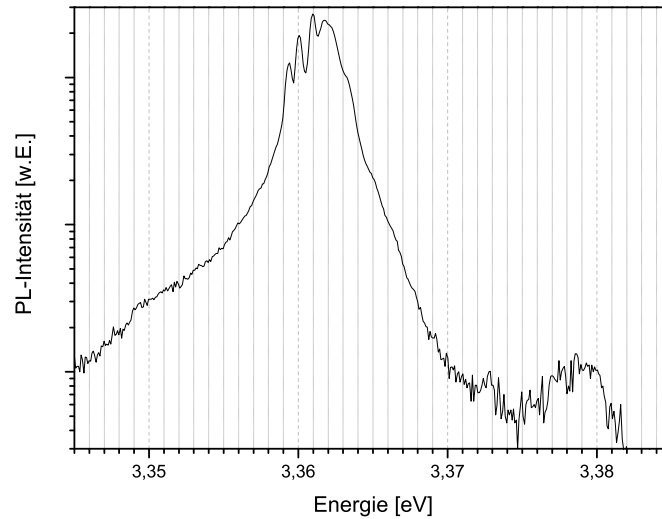


Abbildung 4.26: Übersicht über den exzitonischen Bereich der Lumineszenzen der ZnO-Epitaxieschichten (Probe ZZ1-31-16-1).

4.3.4 Ermittlung der optischen Eigenschaften mittels Photolumineszenz

Die Standardmethode zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der hergestellten Epitaxieschichten ist Tieftemperatur-Photolumineszenz. Die nach UV-Laseranregung entstehenden Elektronen und Löcher können neben verschiedenen anderen Rekombinationsmöglichkeiten Exzitonen bilden, welche sich entweder frei im Kristallgitter bewegen oder an Störstellen gebunden sind. Diese rekombinieren dann unter Entsendung eines Photons genau definierter Energie.

In Abbildung 4.25 ist ein Tieftemperaturspektrum einer ZnO-Epitaxieschicht im Bereich von 1,8 - 3,4 eV aufgezeigt. Das Spektrum wird im niederenergetischen Bereich von einer breiten und quasi unstrukturierten Bande dominiert. Ursache hierfür ist nach [LAH⁺01] die Sauerstoffleerstelle. Die leichten Strukturen an der hochenergetischen Flanke dieser Bande zeigen, daß hier nach [Din69, MMW73, KH81] ebenfalls auf Cu-Störstellen zurückzuführende Rekombinationen vorliegen, welche dem anderen Rekombinationsmechanismus überlagert sind.

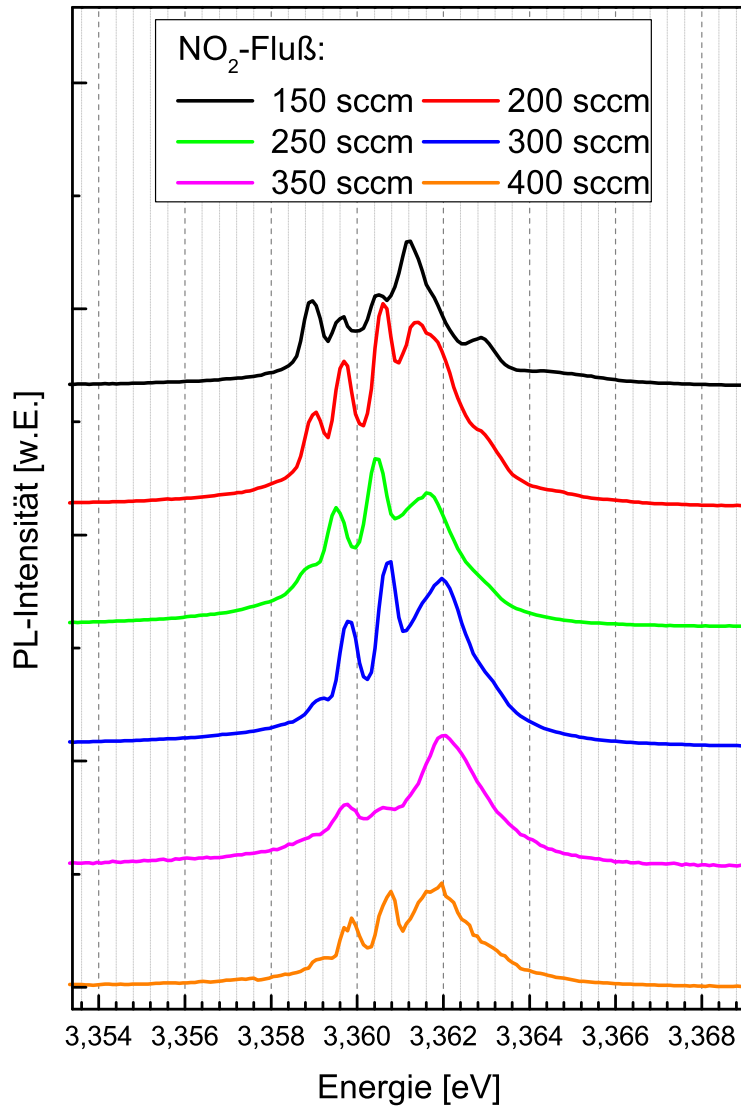


Abbildung 4.27: Photolumineszenzspektren im Bereich der gebundenen Exzitonen der in Abschnitt 4.2.3 besprochenen Proben bei 4K.

Weiterhin sind im Bereich von 3,1-3,35 eV weitere, schmalbandigere Rekombinationen zu erkennen. Thonke et al. [TGT⁺01] identifizieren die Rekombinationen bei 3,22 eV und 3,15 eV als Donator-Akzeptor-Paarübergang bzw. dessen Phononreplik. Bei 3,29 eV erscheinen die ersten Phononrepliken der dominierenden Rekombinationen der an Donatoren gebundenen Exzitonen. Weiterhin ist bei 3,33 eV eine Rekombination auszumachen, die Alves [Alv03] als an strukturellen Defekten gebundene Exzitonen identifizierte.

Die Übersicht über den exzitonischen Bereich einer ZnO-Epitaxieschicht in Abbildung 4.26 zeigt exemplarisch die auftretenden Lumineszenzen bei 4K. Dominiert wird das Gesamtspektrum von den an Störstellen gebundenen exzitonischen Rekombinationen im Bereich von 3,358-3,364 eV. Weiterhin sind nach Tabelle 3.1 Rekombinationen von freien Exzitonen bei 3,3772 eV mit sehr schwachen Intensitäten aufgetreten. Diese erreichen bei Tieftemperatur nicht die Intensität der an Donatoren gebundenen Exzitonen, da im Kristall Störstellen in ausreichender Konzentration vorhanden sind, weiterhin ist nach [Kli75] die Emission dadurch unterdrückt, daß ZnO in diesem Spektralbereich weniger transparent ist und diese Exzitonen dadurch reabsorbiert werden können, bevor sie den Kristall verlassen können.

Eine genauere Betrachtung des exzitonischen Bereichs der gebundenen Exzitonen, wie er in Abbildung 4.27 dargestellt ist, zeigt die optische Güte der Dünnschichten, welche sich in den geringen Linienbreiten der exzitonischen Rekombinationen von bis zu 330 μeV zeigt.

Nach Tabelle 3.1 kann das Auftreten der Rekombinationen bei 3,3598 eV (I_8) sowie 3,3608 eV (I_6) zugeordnet werden. Eine chemische Identifizierung der bislang nur in wenigen Fällen aufgetretenen Rekombination I_{8a} ist bislang nicht erfolgt, während das Signal I_6 und I_8 von [MAH⁺04] als an Aluminium- bzw. Galliumdefekte gebundenes Exziton identifiziert wird.

In Abhängigkeit vom während des Wachstums vorgegebenen II-VI-Verhältnisses zeigt sich, daß mit steigendem Angebot der Sauerstoffvorstufe einerseits die Rekombination I_{8a} verschwindet, während eine weitere, relativ breitbandige Rekombination im höherenergetischen Bereich mit einer Energie von 3,3621 eV stärker auftritt. Nach [San] kann die niederenergetische Rekombination ein an Akzeptoren gebundenes Exziton darstellen, die chemische Identität der die breite höherenergetische Rekombination hervorrufenden Störstellen ist bislang unklar. Da die Rekombination eine gleichbleibende Struktur zeigt, kann diese aus mehreren Einzellinien bestehen, von denen bislang jedoch keine in der Literatur bekannt ist.

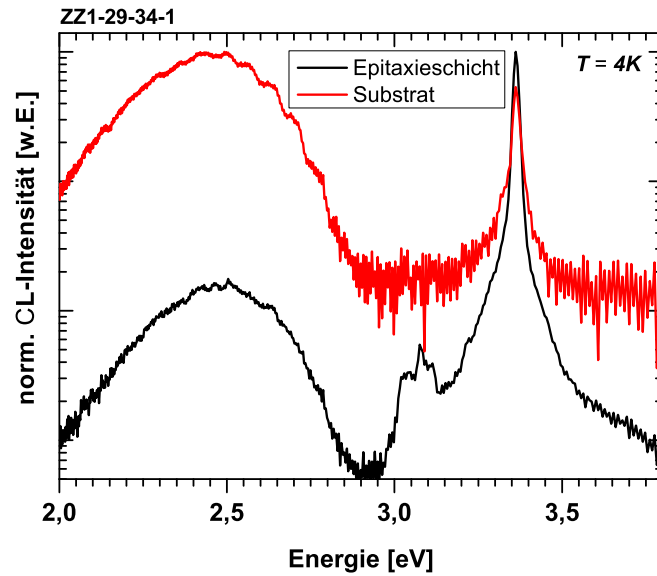


Abbildung 4.28: Vergleich normierter lokaler CL-Lumineszenzübersichtsspektren von Substrat und Epitaxieschicht im Bereich von 325nm bis 600nm.

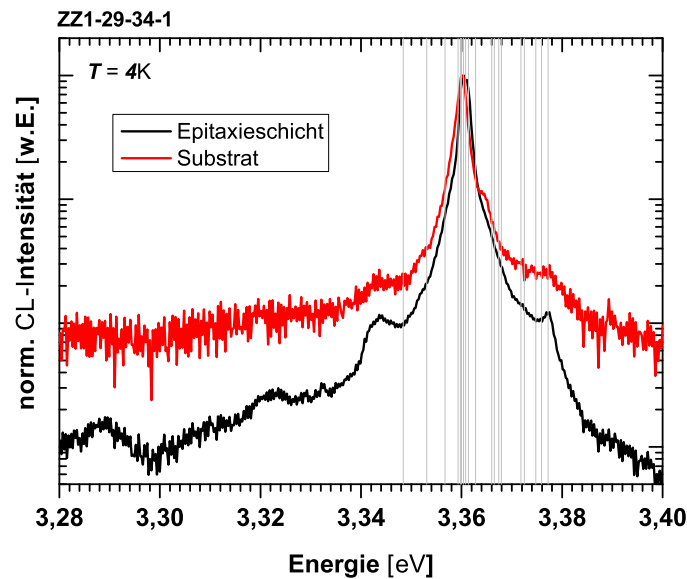


Abbildung 4.29: Vergleich normierter lokaler CL-Lumineszenzspektren im exzitonischen Bereich von Substrat und Epitaxieschicht.

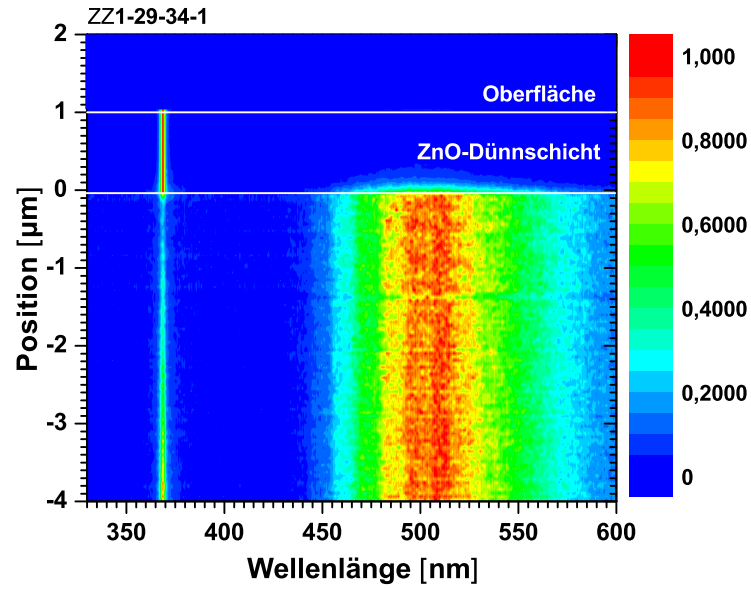


Abbildung 4.30: normiertes CL-Linienspektrum im Bereich von 325nm bis 600nm.

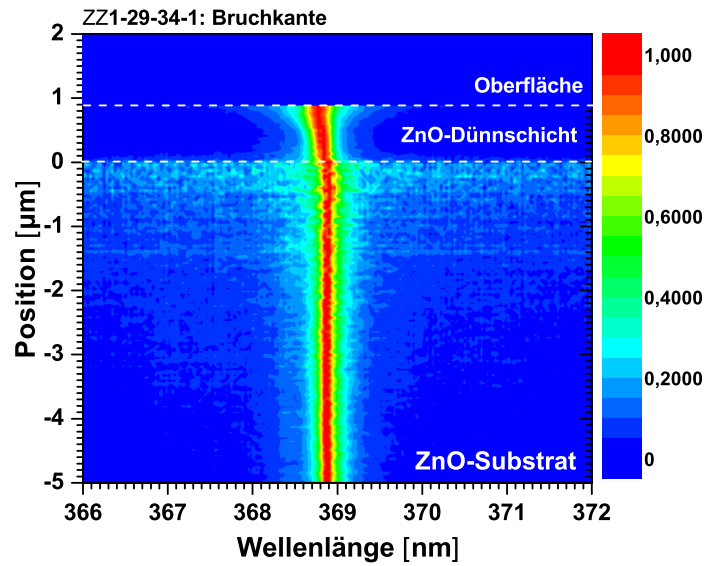


Abbildung 4.31: normiertes CL-Linienspektrum des exzitonen Bereichs.

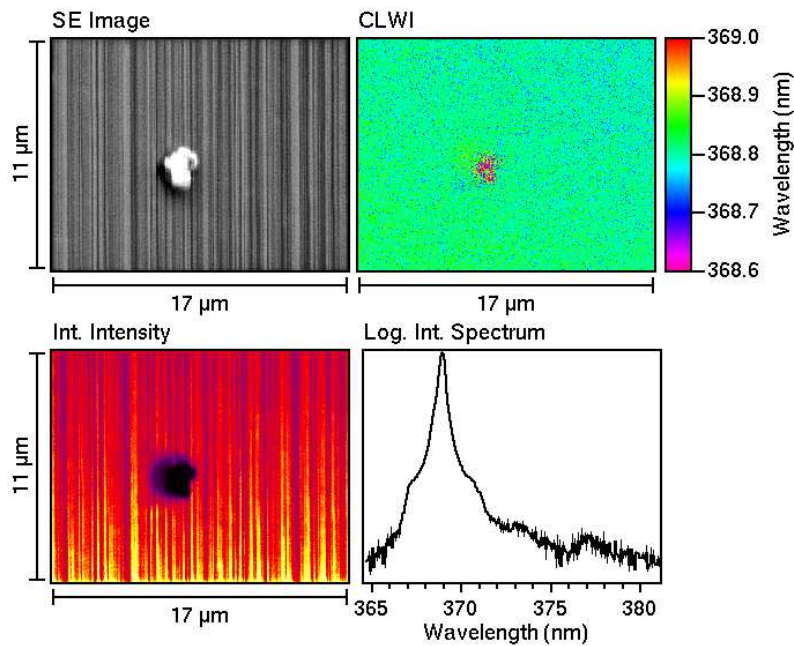


Abbildung 4.32: Rasterelektronenaufnahme einer Epitaxieschicht mit dazugehöriger CL-Intensitätsverteilung, Wellenlänge maximaler Intensität und über die Fläche integriertem Spektrum.

4.3.5 Ermittlung der optischen Eigenschaften mittels lateral hochaufgelöster Kathodolumineszenz

Neben Photolumineszenz, die eine hohe spektrale Auflösung bietet, jedoch über die Mikrostruktur der einzelnen Lumineszenzen aufgrund der Integration über den angeregten Gesamtbereich keine Auskunft geben kann, wurden am Institut für experimentelle Physik der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg Epitaxieschichten mittels lateral hochauflösender Kathodolumineszenz (CL) untersucht.

Zunächst wurden die Lumineszenzeigenschaften sowohl des Substrates als auch der Epitaxieschicht lokal an einem Punkt untersucht. Wie man in dem Übersichtsspektrum in Abbildung 4.28 im Spektralbereich von 2.0-3.8eV erkennen kann, zeigt die Epitaxieschicht eine im Vergleich zum Substrat stark verbesserte exzitonische Lumineszenzintensität, welche auch mit dem PL-Spektrum in Abbildung 4.25 in guter Übereinstimmung steht, während die niederenergetischen, breiten Lumineszenzen im grünen Spektralbereich, verursacht von Kupfer oder von Sauerstoffleerstellen, stark unterdrückt sind. Die weiteren Rekombinationen im Bereich von 3,1eV sind komplett unbekannter Natur, einzige bislang bekannte, mögliche Rekombinationen in diesem Spektralbe-

reich wären nach [SHP⁺06] die von Li-Defektkomplexen verursachten Donator-Akzeptor-Paarrekombinationen; Linienform und -intensität weichen jedoch stark von den Literaturwerten ab.

Eine genauere Betrachtung des exzitonischen Bereichs, dargestellt in Abbildung 4.29, zeigt, daß die Epitaxieschicht im bandkantennahen Bereich eine im Vergleich zum Substrat weit höhere integrale Lumineszenzintensität besitzt. Beide Spektren sind auf den Punkt ihrer maximalen Lumineszenz normiert, jedoch zeigt das Kathodolumineszenzspektrum der Dünnschicht sowohl auf freie Exzitonen zurückzuführende Lumineszenz bei 3,377 eV sowie die Phononreplik bei 3,288 eV der von an Donatoren gebundenen Exzitonen verursachten dominierenden Lumineszenz bei 3,360 eV. Eine Zuordnung der dominierenden Lumineszenz zu den sie verursachenden Störstellen ist aufgrund der zu geringen spektralen Auflösung des Kathodolumineszenzaufbaus nicht gegeben. Das schwache Signal bei 3,322 eV ist auf den Zwei-Elektron-Satelliten der dominierenden exzitonischen Lumineszenz zurückzuführen, während der Ursprung der Rekombinationen bei 3,344 eV bislang unbekannt ist.

Das in Abbildung 4.30 gezeigte Übersichtsspektrum, welches entlang einer Bruchkante vom Substrat zur Epitaxieschicht hin aufgenommen wurde, zeigt das Verhalten der bandkantennahen Lumineszenzen im Vergleich zu den tiefen Lumineszenzen noch einmal deutlich. Die im Substratbereich dominante Lumineszenz liegt im grünen Spektralbereich; die Epitaxieschicht zeigt dagegen hier eine sehr stark unterdrückte Lumineszenz, während die Rekombinationen hauptsächlich im exzitonischen Bereich stattfinden.

Die in Abbildung 4.31 aufgezeigte Detailaufnahme des exzitonischen Bereichs desselbigen Linienspektrums zeigt, daß die Rekombinationen der gebundenen Exzitonen zu höheren Energien hin verschieben. Ursache dieses Effekts kann die schon in Abschnitt 4.3.2 gesehene biaxiale Verspannung der Dünnschicht oder des Substrates sein. Makino et al. [MYS⁺01] berechneten die zu erwartende Verschiebung der freien exzitonischen Lumineszenzen zu $\Delta E = 1,455 \cdot \epsilon_{zz} \text{ meV}$. Hieraus ergibt sich mit der in Abschnitt 4.3.2 ermittelten Verspannung eine Verschiebung der exzitonischen Lumineszenz um 1,673 meV.

Insgesamt verschieben die Lumineszenzen jedoch nur um 0,9 meV. Eine weitere konkurrierende Verschiebung aufgrund eines zusätzlichen Prozesses, etwa von der polaren Oberfläche auftretende elektrische Felder scheinen jedoch auch möglich.

Abschließend kann gezeigt werden, daß die auf der Oberfläche entstandenen Defekte, wie man in Abbildung 4.32 sieht, im Vergleich zur zweidimensional gewachsenen Ober-

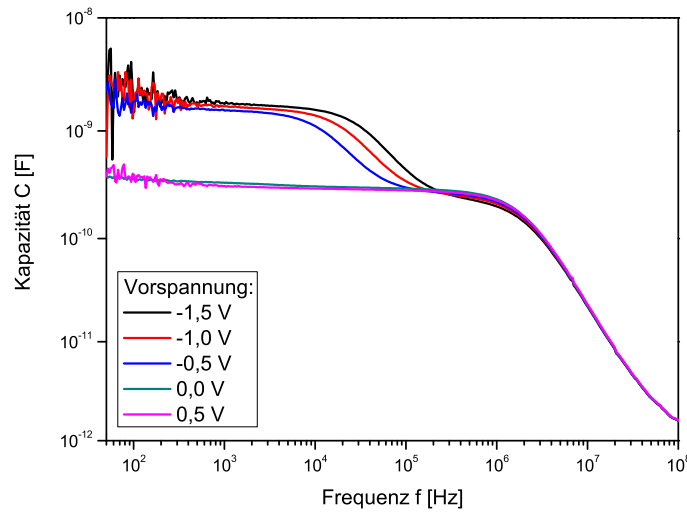


Abbildung 4.33: Admittanzspektrum C-V für verschiedene Vorspannungen (Probe ZZ1-31-12-1).

fläche stark verminderte Lumineszenzintensitäten zeigen; dies ist auf eine aufgrund der defektösen Struktur stark erhöhte Wahrscheinlichkeit nichtstrahlender Rekombinationsmöglichkeiten zurückzuführen. Die Energielage der Emission mit maximaler Intensität an diesen Defekten liegt im Vergleich zur Oberfläche zu niedrigeren Energien hin verschoben.

4.3.6 elektrische Charakterisierung

Die homoepitaktische Herstellung der Dünnschichten führt zu Schwierigkeiten die elektrischen Eigenschaften der Schicht gezielt und isoliert zu bestimmen. Hallmessungen, die alle elektrischen Eigenschaften wie Ladungsträgerkonzentration und -typ sowie Mobilität dieser bestimmen, können an diesen Proben nicht durchgeführt werden, da sie auf einem fünfhundertfach dickeren leitfähigen Substrat des gleichen Materialtyps abgeschieden wurden, welches die Meßergebnisse dominant bestimmen würde.

Um dennoch Aussagen über die elektrischen Eigenschaften treffen zu können, wurden an den Proben sowohl Admittanz- als auch CV-Messungen in Vorder- und Rückseitenkontaktierung durchgeführt, die die lokalen Eigenschaften der Dünnschicht in der Raumladungszone eines Schottkykontakts bestimmen können.

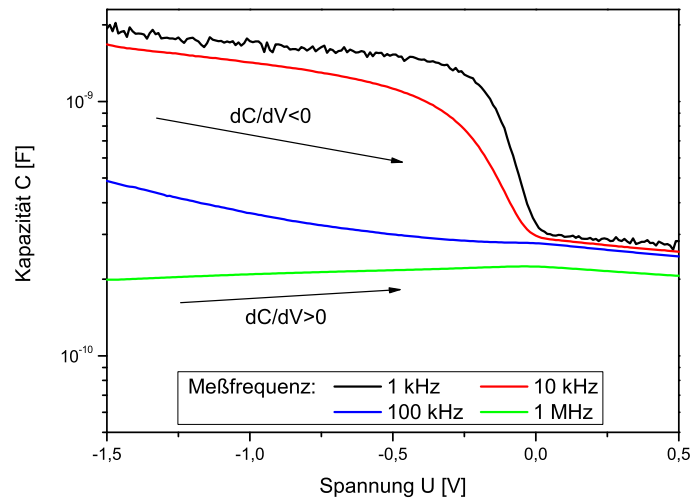


Abbildung 4.34: CV-Messungen bei verschiedenen Vorspannungen (Probe ZZ1-31-12-1).

Wie man an den Admittanzspektren, in Abbildung 4.33 in der C/f-Darstellung aufgezeigt, erkennen kann, zeigt sich, daß bei keiner bzw. leicht positiver Vorspannung, wodurch sich die Raumladungszone lediglich in den ersten Nanometern unter der Schichtoberfläche befindet, die Kapazität über einen großen Frequenzbereich nahezu konstant ist und erst bei Frequenzen oberhalb von etwa 1 MHz deutlich seinen Wert verändert. Dies kann durch den immer vorhandenen Serienwiderstand der Dioden verursacht werden, auch das Ausfrieren einer Störstelle ist ein möglicher Mechanismus. Im Falle negativer Vorspannung, womit sich die Raumladungszone nun weiter in das Kristallvolumen ausbreiten kann und man die Informationen immer vom Ende der Sperrschichtzone erhält, kann man eine erste Veränderung der Kapazität bereits oberhalb von 10 kHz beobachten. Hier handelt es sich mit Sicherheit um einen im Kristallvolumen vorhandenen elektrisch aktiven Defekt, welcher durch die niedrigere Anregungsfrequenz tiefer in der Bandlücke liegen muß.

In der nachfolgenden CV-Messung, die in Abbildung 4.34 dargestellt ist, zeigt sich bei niedrigen Meßfrequenzen bis 100 kHz deutlich, daß es sich aufgrund der negativen Steigung der Kurven im Sperrbetrieb um Majoritätsladungsträger mit positivem Vorzeichen handeln muß. Die starke Änderung der Steigung in der Nähe des Spannungsnullpunktes wiederum weist darauf hin, daß die Ladungsträgerkonzentration der Löcher zum Be-

reich der Oberfläche hin deutlich erhöht wird. Löcher bleiben jedoch auch bis in das Volumen hinein als Majoritätsladungsträger erhalten. Ein deutlicher Umschwung dieser Charakteristik zeigt sich bei einer Meßfrequenz von 1 MHz. Hier zeigt die CV-Messung eine positive Steigung, was auf einen n-Typ Halbleiter zurückzuführen ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß die Löcher eine geringere Mobilität aufweisen und bei diesen Frequenzen dem alternierenden elektrischen Feld nicht mehr folgen können und somit die mobileren Elektronen bei diesen Frequenzen die Majoritätsladungsträger darstellen.

Eine quantitative Auswertung dieser Daten gestaltet sich indes schwierig. Aufgrund des offensichtlich inhomogenen Dotierprofils, möglichen weiteren elektronischen Zuständen am Interface selbst und der aufgrund der Polarität der Oberfläche möglicherweise auftretenden Bandverbiegungen ist hier keine Anwendung der üblichen Standardmodelle möglich. Die qualitative Feststellung jedoch, daß es zur Ausbildung von Akzeptorzuständen gekommen sein muß, führt zur Frage, welcher chemischen Identität diese zuzuordnen sind. Während des Wachstums von ZnO im Reaktor ist neben dem inerten Argon lediglich noch Stickstoff in großen Konzentrationen vorhanden. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Akzeptoren stellen nach [Hei82, MKBB05] chemisorbierte Sauerstoffatome auf der Oberfläche dar, die Kristallelektronen einfangen. Dieser Mechanismus könnte ebenfalls die hohe Konzentration von Akzeptoren in der Nähe der Oberfläche erklären. Ob es tatsächlich zum Einbau von N in das ZnO-Gitter gekommen ist, muß jedoch in einer Reihe von zukünftigen Arbeiten noch bestätigt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Dissertation war die Darstellung eines homoepitaktischen Dünnschichtverfahrens mittels eines LPCVD-Prozesses zur Herstellung von ZnO im zweidimensionalen Frank-Van der Merwe-Wachstumsmodus mit möglichst niedrigen Konzentrationen an residuellen intrinsischen und extrinsischen Punktdefekten. Um die Konzentration extrinsischer Defekte möglichst niedrig zu halten, wurde höchstreines, metallisches Zink als Gruppe-II-Vorstufe ausgewählt. Wegen der komplexen Defektstruktur von ZnO wurde sich, wegen thermodynamischen Überlegungen bezüglich der intrinsischen Defektkonzentrationen, für ein möglichst niedriges Wachstumstemperaturintervall von 600-700°C entschieden. Die Wahl der Sauerstoffvorstufe fiel auf NO_2 , da sich nach Literaturrecherche nur mit dieser Vorstufe im gewünschten Temperaturintervall mittels CVD einkristalline Dünnschichten abscheiden lassen.

Die dazu notwendigen ZnO-Einkristallsubstrate waren in einer für epitaktische Anwendungen benötigten morphologischen Qualität von keinem kommerziellen Anbieter verfügbar. Untersuchungen zur Optimierung der Oberfläche mittels eines Temperschrittes wurden durchgeführt. Die ZnO-Wafer vom Anbieter mit den besten kristallinen Eigenschaften wurden daher in einem thermischen Oberflächenätzprozeß bei 1150°C so behandelt, daß die für die gewünschte Anwendung benötigten, regulären monatomaren Stufen auf der sauerstoffterminierten Oberfläche erzielt werden konnten. Auf der zinkterminierten Seite konnte lediglich eine mit einigen Defekten bedeckte, strukturlose Oberfläche mit Rauigkeiten im Subnanometerbereich erreicht werden. Die Dauer dieses thermischen Ätzprozesses mußte individuell an jede Lieferung von ZnO-Kristallen angepasst werden. Mittels Photolumineszenz konnten Li und Cu als residuelle Verunreinigungen

gen der ZnO-Kristalle ausgemacht werden. Eine Bestimmung weiterer Verunreinigungen mit dieser Methode war nicht möglich. Die durch die Hochtemperaturbehandlung verursachte stark verminderte Lumineszenzintensität ist auf eine Erhöhung der intrinsischen Defektkonzentration zurückzuführen.

Die zuvor semiisolierenden ZnO-Kristalle zeigten nach der Hochtemperaturbehandlung eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit, was darauf schließen lässt, daß sich das während des Herstellungsprozesses inkorporierte Li durch Temperung aus dem Kristall entfernen bzw. deaktivieren lässt.

Das gewünschte, zweidimensionale homoepitaktische Wachstum konnte ab einer Substrattemperatur von 660°C mit hinreichender Wachstumsrate erzielt werden. Bei Erhöhung der Wachstumstemperatur auf 690°C zeigte sich eine Aufrauung der Oberfläche, die auf eine beginnende Oberflächendesorption des Sauerstoffes hindeutet.

Die die Wachstumsrate bestimmende Komponente während des Prozesses war das Gruppe-II-Angebot an Zink. Daher ist davon auszugehen, daß alle Depositionen im sauerstoffreichem Limit stattfanden. Die Erhöhung des Gruppe-VI-Angebots führte zu einer Erniedrigung der Wachstumsrate, was durch erhöhte Vornukleationen des konstanten Zinkangebots zu ZnO an Reaktorbauteilen vor dem Substrathalter verursacht wurde. Im Gegensatz zu anderen Veröffentlichungen konnte keine Abhängigkeit der ZnO-Wachstumsrate von der Substratpolarität festgestellt werden. Somit ist der Wachstumsmechanismus mit der verwendeten Sauerstoffvorstufe unabhängig von der Oberflächenpolarität.

Der optimale Parametersatz zur Herstellung von homoepitaktischen ZnO in der in dieser Arbeit verwendeten LPCVD-Anlage bei einem Reaktordruck von 40 mbar ist ein Zn-Fluß von 0,125gr/Deposition bei einem NO_2 -Fluß von 200 sccm sowie einer Substrattemperatur von 660°C.

Die Restverunreinigungen in den ZnO-Dünnschichten bestimmten sich mittels Sekundärionenmassenspektroskopie zu Al, welches wahrscheinlich durch Verunreinigungen der Vorstufen und des Reaktors während des Wachstums in die Epitaxieschichten eingebaut wird, sowie Na und Ga, welche starke Diffusion aus dem Substrat zeigen. Li, die Hauptverunreinigung des Substrates, konnte in der Dünnschicht selbst lediglich an der Nachweisgrenze der Apparatur beobachtet werden.

Die mittels HRXRD und EBSD bestimmten strukturellen Eigenschaften der Epitaxieschichten zeigen, daß es sich um eine von Verdrehung und Verkipfung freie, einkristalline, zweidimensional kohärent auf dem Substrat aufgewachsene Dünnschichten handelt. Die

strukturellen Eigenschaften des Substrats konnten innerhalb der Dünnschicht weiter verbessert werden. Die ermittelte minimale Halbwertsbreite des (0002)-Glanzwinkels ergab sich zu 17° .

Mit Photolumineszenz und Kathodolumineszenz konnten die optischen Eigenschaften der Dünnschichten ermittelt werden. Die dominanten Lumineszenzen der Dünnschichten sind alle im exzitonischen Bereich auszumachen, während Lumineszenzen im sichtbaren Spektralbereich stark unterdrückt sind. Es zeigen sich neben bislang auf die schon mittels SIMS identifizierten Verunreinigungen Al und Ga zurückzuführenden exzitonischen Lumineszenzen bislang unbekannte Rekombinationszentren, deren chemische Identität es in folgenden Arbeiten zu klären gilt. Die Güte der exzitonischen Übergänge konnte zu minimal $330 \mu\text{eV}$ bestimmt werden.

Abschließend wurden elektrische Messungen mittels Admittanz- sowie Kapazitäts-Spannungs-Spektroskopie durchgeführt. Hier zeigt sich, daß die Majoritätsladungsträger in der Epitaxieschicht lochartig sein müssen. Ein inhomogenes Dotierprofil und eine Anreicherung dieser Ladungsträger an der Oberfläche machen jedoch eine quantitative Auswertung unmöglich. In zukünftigen Arbeiten müssen diese Ergebnisse verifiziert werden. Die chemische Identität der akzeptorausgebildeten Störstellen muß ebenfalls bestimmt werden.

Als Ausblick zum Abschluß dieser Arbeit wurde der bei dem als optimalen Wachstumspunkt ermittelten Parametersatz einzig bislang konstant gehaltene Parameter Reaktordruck verändert. Wie man in Abbildung 5.1 erkennen kann, ist bei einem auf 120 mbar erhöhten Gesamtreaktordruck kein zweidimensionales Wachstum mehr erzielbar. Die Oberfläche besteht aus für dreidimensionales Wachstum typischen koaleszierenden Kristalliten mit lateraler Ausdehnung von 200 nm und einer Höhe von 4 nm.

Eine Verringerung des Gesamtdrucks jedoch, wie man in Abbildung 5.2 ersieht, führt zu einer im direkten Vergleich verbesserten Oberflächenmorphologie. Hier sind selbst auf großen lateralen Dimensionen homogene Schichten mit den bekannten Nukleationsstrukturen vorhanden. Als einzige Defekte können wenige inverse hexagonale Pyramiden ausgemacht werden.

Auch die optische Qualität der Epitaxieschichten konnte hierdurch weiter verbessert werden. Wie man in Abbildung 5.3 ersieht, zeigt der Vergleich des exzitonischen Bereichs zweier in einer Deposition bei 20 mbar auf verschiedenen Substratpolaritäten hergestellten Epitaxieschichten stark unterschiedliche Spektren. Auf einem Zn-terminierten Substrat zeigt sich neben einer bislang noch nicht identifizierten Rekombination lediglich

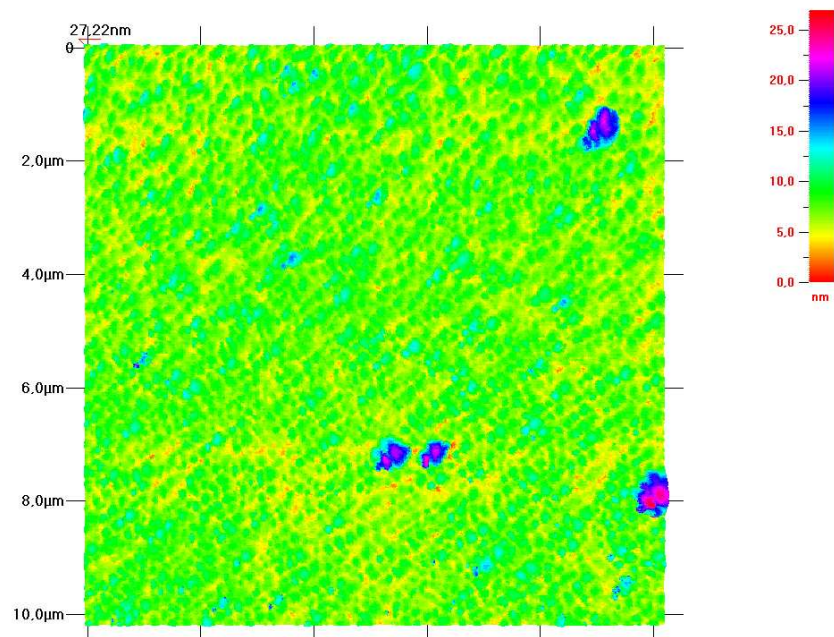


Abbildung 5.1: AFM-Aufnahme ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) der Morphologie bei 120 mbar Gesamtreaktor-druck (Probe ZZ1-32-06-1).

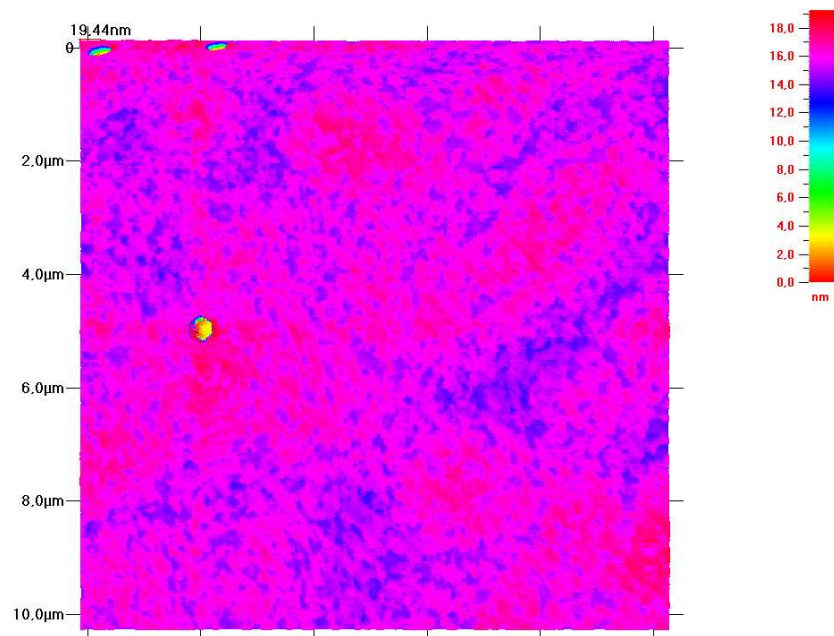


Abbildung 5.2: AFM-Aufnahme ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) der Morphologie bei 20 mbar Gesamtreaktor-druck (Probe ZZ1-32-07-1).

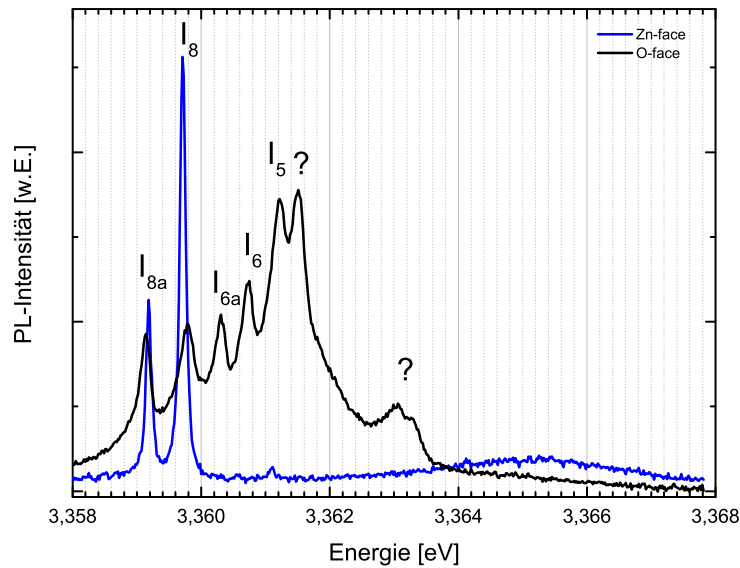


Abbildung 5.3: Vergleich der Photolumineszenzspektren des exzitonischen Bereichs der bei 20mbar Gesamtreaktordruck dargestellten Epitaxieschichten verschiedener Polarität (Proben ZZ1-32-09-1/2).

der Einbau von Ga (I8) in die Epitaxieschicht, was durch Diffusion aus dem Substrat verursacht wird. Auf O-polarem Substrat jedoch zeigen sich neben dem zusätzlichen Einbau von Al (I6) weitere scharfe Übergänge bislang unbekannter exzitonischer Rekombinationen, deren chemische Identität in nachfolgenden Arbeiten spektroskopisch geklärt werden muß. Eine mögliche Verbindung mit diesen Lumineszenzen könnte der während des Wachstums in den größten Konzentrationen neben Zn und O vorhandene Stickstoff aus der Sauerstoffvorstufe haben. Somit ist die in der Literatur bislang unbekannte Abhängigkeit des Einbaus von Fremdatomen in Epitaxieschichten von der Oberflächenpolarität gezeigt.

Zusätzlich verbessert sich die Güte der exzitonischen Rekombinationen, sie zeigen eine deutlich verbesserte Halbwertsbreite von nur noch $120 \mu\text{eV}$.

Daher lässt sich für zukünftige Arbeiten festhalten, daß einerseits bei niedrigerem Reaktordruck eine höhere Qualität der Epitaxieschichten erzielt werden kann. Gegebenenfalls kann durch Absenkung des Gesamtdruckes auch eine Verringerung der Wachstumstemperatur erreicht werden, wodurch ein gezielter Einbau von Dotierstoffen [TOO⁺05] weiter vereinfacht werden sollte.

Zur weiteren Verbesserung des CVD-Prozesses sollte auch die Verwendung von Molekularsauerstoff als einer zweiten Reaktivgasspezies einerseits zur Stabilisierung der NO_2 -Vorstufe, andererseits zur Verringerung des möglicherweise verunreinigten NO_2 -Flusses in Betracht gezogen werden, um eine weitere Absenkung kompensierenderer Hintergrunddotierungen zu erreichen.

Zur gezielten Verringerung der an der Oberfläche befindlichen chemisorbierten Sauerstoffatome und dadurch verursachten lokalen zinkreichen Bedingungen, unter denen der Einbau von Gruppe-V-Akzeptoren nach [Zun03] energetisch vereinfacht ist, kann mittels Photolyse [GL80] mit UV-Licht geschehen, da dies ebenfalls die Desorptionseigenschaften der Sauerstoffatome auf der Oberfläche beeinflusst. Hauptvorteil dieser Methode wäre, daß man hier eine Möglichkeit der Manipulation des Wachstums hätte, die bei CVD üblichen, sehr langsamen Prozeßveränderungen mit einem einfachen gepulsten UV-Emitter in einer zeitlich sehr schnellen Abfolge zu ändern, ohne das Kristallwachstum selbst zu sehr zu beeinflussen.

Insgesamt wird die weitere qualitative Verbesserung der Epitaxieschichten dazu führen, daß hochwertige und kosteneffiziente optoelektronische Bauteile aus homoepitaktischen hergestelltem ZnO in absehbarer Zeit verfügbar sein werden.

6 Publikationsliste

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden folgende Veröffentlichungen:

Nitrogen doping in bulk and epitaxial ZnO

A. Zeuner, H. Alves, J. Sann, W. Kriegseis, C. Neumann, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboeck, M. Straßburg, A. Kaschner
phys. stat. sol. (c) 1, No. 4, 731-734 (2004)

Shallow donors and acceptors in ZnO

B.K. Meyer, J. Sann, D.M. Hofmann, C. Neumann, A. Zeuner
Semicond. Sci. Technol. 20 (2005) S62-S66

Photoluminescence investigations on a native donor in ZnO

B. K. Meyer, S. Lautenschläger, S. Graubner, C. Neumann, J. Sann
Mater. Res. Symp. Proc. Vol. 891 (2006) 0891-EE08-02.1

Structural and optical investigations of delafossite-type CuAlO₂ thin films prepared by RF reactive sputtering

B. Yang, Y. Lu, C. Neumann, A. Polity, B.K. Meyer
Mater. Res. Soc. Proc. Vol. 905E (2006) 0905-DD05-09.1

Homoepitaxial growth of ZnO

C. Neumann, S. Graubner, J. Sann, N. Volbers, B.K. Meyer, J. Bläsing, A. Krtschil, A. Krost, F. Bertram, J. Christen
Appl. Phys. Lett. - in Veröffentlichung

Literaturverzeichnis

- [Alv03] ALVES, H.: *Defects, Doping and Compensation in Wide Band Semiconductors*, Justus-Liebig-Universität Gießen, Diss., 2003
- [Blo73] BLOEM, J.: High chemical vapour deposition rates of epitaxial silicon layers. In: *J. Cryst. Growth* 18 (1973), S. 70–76
- [BRB99] BUNGARO, C. ; RAPCEWICZ, K. ; BERNHOLC, J.: Surface sensitivity of impurity incorporation: Mg at GaN (0001) surfaces. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 9771–9773
- [CRC78] *CRC Handbook of Chemistry and Physics 58th Edition*. CRC Press, 1978
- [Cry] CRYSTEC. *Peters, K. pers. Mitteilung*
- [Din69] DINGLE, R.: Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide. In: *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969), S. 579–581
- [DL77] DORN, R. ; LÜTH, H.: The adsorption of oxygen and carbon monoxide on cleaved polar and nonpolar ZnO surfaces studied by electron energy loss spectroscopy. In: *Surface Science* 68 (1977), S. 385–391
- [DMC] DOWA MINING CO., 8-2 Marunouchi 1-Chome Chiyoda-ku Tokyo 100-8282 J. *Certificate of Analysis*
- [DOF⁺04] DADGAR, A. ; OLEYNIK, N. ; FORSTER, D. ; DEITER, S. ; WITEK, H. ; BLÄSING, J. ; BERTRAM, F. ; KRITSCHIL, A. ; DIEZ, A. ; CHRISTEN, J. ; KROST, A.: A two-step metal organic vapor phase epitaxy growth method for high-quality ZnO on GaN/Al₂O₃ (0001). In: *J. Cryst. Growth* 267 (2004), S. 140–144

- [ESM⁺06] EHRENTAUT, D. ; SATO, H. ; MIYAMOTO, M. ; FUKUDA, T. ; NIKL, M. ; MAEDA, K. ; NIKURA, I.: Fabrication of homoepitaxial ZnO films by low-temperature liquid-phase epitaxy. In: *J. Cryst. Growth* 287 (2006), S. 367–371
- [FRB05] FERRO, R. ; RODRIGUEZ, J.A. ; BERTRAND, P.: Development and characterization of a sprayed ZnO thin-film-based NO₂ sensor. In: *phys. stat. sol. (c)* 2 (2005), S. 3754–3757
- [Fri35] FRITSCH, O.: Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. Elektrische Messungen an Zinkoxyd. In: *Ann. d. Phys. 5. Folge* 22 (1935), S. 375–401
- [GC70] GALLI, G. ; COKER, J.E.: Epitaxial ZnO on Sapphire. In: *Appl. Phys. Lett.* 16 (11) (1970), S. 439–441
- [GL80] GÖPEL, W. ; LAMPE, U.: Influence of defects on the electronic structure of zinc oxide surfaces. In: *Phys. Rev. B* 22 (1980), S. 6447–6462
- [Göp77a] GÖPEL, W.: Stationäre Sublimation von prismenflächen des Zinkoxids. In: *Z. Phys. Chem. NF* 106 (1977), S. 211–224
- [Göp77b] GÖPEL, W.: Oxygen interaction of stoichiometric and non-stoichiometric ZnO prismatic surfaces. In: *Surface Science* 62 (1977), S. 165–182
- [GRH⁺04] GU, X. ; RESHCHIKOV, M.A. ; HE, L. ; TEKE, A. ; YUN, F. ; JOHNSTONE, D.K. ; NEMETH, B. ; NAUSE, J. ; MORKOC, H.: Epitaxy of highly optical efficient GaN on O and Zn face ZnO. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 798 (2004), S. Y9.1.1
- [Hag76] HAGEMARK, K.I.: Defect Structure of Zn-doped ZnO. In: *Journal of Solid State Chemistry* 16 (1976), S. 293–299
- [HBE⁺81] HIRSCHWALD, W. ; BANOASEWICZ, P. ; ERNST, L. ; GRADE, M. ; HOFMANN, D. ; KREBS, S. ; LITTBARSKI, R. ; NEUMANN, G. ; KALDIS, E. (Hrsg.): *Zinc Oxide*. North-Holland Publishing Company, 1981
- [HC75] HAGEMARK, K.I. ; CHACKA, L.C.: Electrical Transport Properties of Zn Doped ZnO. In: *Journal of Solid State Chemistry* 15 (1975), S. 261–270

- [Hei52] HEILAND, G.: Leitfähigkeitsänderungen dünner Zinkoxyd-Schichten durch Elektronenbestrahlung. In: *Z. Physik* 132 (1952), S. 354–366
- [Hei82] HEILAND, G.: Homogeneous Semiconducting Gas Sensors. In: *Sensors and Actuators* 2 (1982), S. 343–361
- [Hel72] HELBIG, R.: Über die Züchtung von größeren reinen und dotierten ZnO-Kristallen aus der Gasphase. In: *J. Cryst. Growth* 15 (1972), S. 25–31
- [HG91] HENZLER, M. ; GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Studienbücher, 1991
- [HHL⁺02] HOFMANN, D.M. ; HOFSTAETTER, A. ; LEITER, F. ; ZHOU, H. ; HENECKER, F. ; MEYER, B.K.: Hydrogen: A relevant shallow donor in zinc oxide. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 045504
- [HK78] HEILAND, G. ; KOHL, D.: Interpretation of Surface Phenomena on ZnO by the Compensation Model. In: *phys. stat. sol (a)* 49 (1978), S. 27
- [HMS59] HEILAND, G. ; MOLLWO, E. ; STÖCKMANN, F. ; SEITZ, f. (Hrsg.) ; TURNBULL, D. (Hrsg.): *Solid State Physics Advances in Research and Applications Vol. 8*. Academic Press, New York, 1959
- [HRS04] HERMAN, M.A. ; RICHTER, W. ; SITTER, H.: *Epitaxy*. Springer, 2004
- [HS72] HIRSCHWALD, W. ; STOLZE, F.: Zur Kinetik der thermischen Dissoziation von Zinkoxid. In: *Z. Phys. Chem. NF* 77 (1972), S. 21–42
- [KCMW00] KOHAN, A.F. ; CEDER, G. ; MORGAN, D. ; VAN DE WALLE, C.: First-principles study of native point defects in ZnO. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. 15019–15027
- [KH81] KUHNERT, R. ; HELBIG, G.: Vibronic Structure of the green photoluminescence due to copper impurities in ZnO. In: *J. Luminescence* 26 (1981), S. 203–206
- [KHH74] KOHL, D. ; HENZLER, M. ; HEILAND, G.: Low temperature sublimation processes from clean cleaved polar surfaces of zinc oxide crystals during first heating. In: *Surface Science* 41 (1974), S. 403–411

- [KHP⁺04] KO, H.J. ; HAN, M.S. ; PARK, Y.S. ; YU, Y.S. ; KIM, B.I. ; S.S., Kim ; KIM, J.H.: Improvement of the quality of ZnO substrates by annealing. In: *J. Cryst. Growth* 269 (2004), S. 492–498
- [KKH⁺03] KIM, K.K. ; KIM, H.S. ; HWANG, D.K. ; LIM, J.H. ; PARK, S.J.: Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), S. 63–65
- [Kli75] KLINGSHIRN, C.: The Luminescence of ZnO under High One- and Two-Quantum Excitation. In: *phys. stat. sol. (b)* 71 (1975), S. 547–556
- [KSMY04] KATO, H. ; SANO, M. ; MIYAMOTO, K. ; YAO, T.: High-quality ZnO epilayers grown on Zn-face ZnO substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy. In: *J. Cryst. Growth* 265 (2004), S. 375–381
- [LAH⁺01] LEITER, F. ; ALVES, H. ; HOFSTAETTER, A. ; HOFMANN, D.M. ; MEYER, B.K.: The Oxygen Vacancy as the Origin of a Green Emission in undoped ZnO. In: *phys. stat. sol. (b)* 226 (2001), S. R4–R5
- [Lei03] LEITER, F.: *Optisch detektierte magnetische Resonanz an intrinsischen Defekten und Akzeptoren in ZnO und GaN*, Justus-Liebig-Universität Gießen, Diss., 2003
- [LS69] LEONARD, R.B. ; SEARCY, A.W.: Nonequilibrium Vaporization Rates of Single-Crystal Zinc Oxide Basal Faces. In: *J. Chem. Phys.* 50 (1969), S. 5419–5420
- [LWBM72] LEVINE, J.D. ; WILLIS, A. ; BOTTOMS, W.R. ; MARK, P.: Correlation of electronic, LEED, and Auger diagnostics on ZnO Surfaces. In: *Surface Science* 29 (1972), S. 144–164
- [MA61] MOHANTY, G.P. ; AZAROFF, L.V.: Electron Density Distributions in ZnO Crystals. In: *J. Chem. Phys.* 35 (1961), S. 1268–1270
- [MAH⁺04] MEYER, B.K. ; ALVES, H. ; HOFMANN, D.M. ; KRIEGSEIS, W. ; FORSTER, D. ; BERTRAM, F. ; CHRISTEN, J. ; HOFFMANN, A. ; DWORZAK, M. ; HABOECK, U. ; RODINA, A.V.: Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. In: *phys. stat. sol. (b)* 241 (2004), S. 231–260

- [MH63] MARIANO, A.N. ; HANNEMAN, R.E.: Crystallographic Polarity of ZnO Crystals. In: *J. Appl. Physics* 34 (1963), S. 384–388
- [MKBB05] MARKEVICH, I.V. ; KUSHNIRENKO, V.I. ; BORKOVSKA, L.V. ; BULAKH, B.M.: Mechanism of formation of highly conductive layer on ZnO crystal surface. In: *Sol. State Comm.* 136 (2005), S. 475–478
- [MM86] MC MURDIE, H. et a.: New JCPDS/NBS Patterns. In: *Powder Diffraction* 1 (1986), S. 76
- [MMW73] MOLLWO, E. ; MÜLLER, G. ; WAGNER, P.: Energetische Lage des Cu-Akzeptorniveaus in ZnO-Einkristallen. In: *Sol. State Comm.* 13 (1973), S. 1283–1287
- [Mol54] MOLLWO, E.: Über Dispersion, Absorption und thermische Emission von Zinkoxyd-Kristallen. In: *Z. Ang. Physik* 6 (1954), S. 257–260
- [MS48] MOLLWO, E. ; STÖCKMANN, F.: Über die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd. In: *Ann. d. Phys. 6. Folge* 3 (1948), S. 223–229
- [MSNF05] MAEDA, K. ; SATO, M. ; NIKURA, I. ; FUKUDA, T.: Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method. In: *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005), S. 49–54
- [MYS⁺01] MAKINO, T. ; YASUDA, Y. ; SEGAWA, Y. ; OHTOMO, A. ; TAMURA, K. ; KAWASAKI, M. ; KOINUMA, H.: Strain effects on exciton resonance energies of ZnO epitaxial layers. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 1282–1284
- [NGS⁺] NEUMANN, C. ; GRAUBNER, S. ; SANN, J. ; VOLBERS, N. ; MEYER, B.K. ; BLÄSING, J. ; KRTSCHIL, A. ; KROST, A. ; BERTRAM, F. ; CHRISTEN, J.: *Homoepitaxial growth of ZnO*. – in Veröffentlichung
- [OAL⁺05] OEZGÜR, Ü. ; ALIVOV, Y.I. ; LIU, C. ; TEKE, A. ; RESHCHIKOV, M.A. ; DOGAN, S. ; AVRUTIN, V. ; CHO, S.-J. ; MORKOC, H.: A comprehensive review of ZnO materials and devices. In: *J. Appl. Phys.* 98 (2005), S. 041301–1 – 041301–103

- [OKS⁺02] OGATA, K. ; KAWANISHI, T. ; SAKURAI, K. ; KIM, S.W. ; MAEJIMA, K. ; FUJITA, Sz. ; FUJITA, Sg.: Homoepitaxial growth of ZnO by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. In: *phys. stat. sol. (b)* 229 (2002), S. 915–919
- [OOK⁺98] OHNISHI, T. ; OHTOMO, A. ; KAWASAKI, M. ; TAKAHASHI, K. ; YOSHIMOTO, M.: Determination aof surface polarity of c-axis oriented ZnO films by coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy. In: *Apl. Phys. Lett.* 72 (1998), S. 824–826
- [OON⁺04] OHSHIMA, E. ; OGINO, H. ; NIIKURA, I. ; MAEDA, K. ; SATO, M. ; MASUMI, I. ; FUKUDA, T.: Growth of the 2-in.size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method. In: *J. Cryst. Growth* 260 (2004), S. 166–170
- [OOO⁺99] OHKUBO, I. ; OHTOMO, A. ; OHNISHI, T. ; MASTUMOTO, Y. ; KOINUMA, H. ; KAWASAKI, M.: In-plane and polar orientations of ZnO thin films grown on atomically flat sapphire. In: *Surface Science Letters* 443 (1999), S. L1043–L1048
- [OOS⁺04] OHASHI, N. ; OHGAKI, T. ; SUGIMURA, S. ; MAEDA, K. ; SAKAGUCHI, I. ; RYOKEN, H. ; NIIKURA, I. ; SATO, M. ; HANEDA, H.: Characterisation of zinc oxide single crystals for epitaxial wafer applications. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 799 (2004), S. Z5.40.1
- [PMR⁺01] PTAK, A.J. ; MYERS, T.H. ; ROMANO, L.T. ; VAN DE WALLE, C.G. ; NORTHRUP, J.E.: Magnesium incorporation in GaN grown by molecular-beam epitaxy. In: *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001), S. 285–287
- [RJCD01] RODRIQUEZ, J.A. ; JIRSAK, T. ; CHATURVEDI, S. ; DVORAK, J.: Chemistry of SO₂ and NO₂ on ZnO(0001)-Zn and ZnO powders: changes in reactivity with surface structure and composition. In: *J. Molecular Catalysis A* 167 (2001), S. 47–57
- [RJD⁺00] RODRIGUEZ, J.A. ; JIRSAK, T. ; DVORAK, J. ; SAMBASIVAN, S. ; FISHER, D.: Reaction of NO₂ with Zn and ZnO: photoemission, XANES, and Density Functional Studies on the Formation of NO₃. In: *J. Phys. Chem.* 104 (2000), S. 319–328

- [RLL⁺04] REYNOLDS, D.C. ; LITTON, C.W. ; LOOK, D.C. ; HOELSCHER, J.E. ; CLAF-LIN, B. ; COLLINS, T.C. ; NAUSE, J. ; NEMETH, B.: High-quality, melt-grown ZnO single crystals. In: *J. Appl. Phys.* 95 (2004), S. 4802–4805
- [San] SANN, J. *pers. Mitteilung*
- [Sch53] SCHAROWKSY, E.: Optische und elektrische Eigenschaften von ZnO-Einkristallen mit Zn-Überschuß. In: *Z. Physik* 135 (1953), S. 318–330
- [SHB⁺99] SUSCAVAGE, M. ; HARRIS, M. ; BLISS, D. ; YIP, P. ; WANG, S.-Q. ; SCHWALL, D. ; BOUTHILLETTE, L. ; BAILEY, J. ; CALLAHAN, M. ; LOOK, D.C. ; REYNOLDS, D.C. ; JONES, R.L. ; LITTON, C.W.: High Quality Hydrothermal ZnO Crystals. In: *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1 (1999), S. G3.40
- [SHP⁺06] SANN, J. ; HOFSTAETTER, A. ; PFISTERER, D. ; STEHR, J. ; MEYER, B.K.: Acceptor doping in ZnO with group-I elements. In: *phys. stat. sol. (c)* 4 (2006), S. 952–955
- [SMSD04] SMITH, T.P. ; MCLEAN, H. ; SMITH, D.J. ; DAVIS, R.F.: Homoepitaxial growth of (0001)- and (000-1)-oriented ZnO thin films via metalorganic vapor-phase epitaxy and their characterization. In: *J. Cryst. Growth* 265 (2004), S. 390–398
- [Str82] STRINGFELLOW, G.B.: Epitaxy. In: *Rep. Prog. Phys.* 45 (1982), S. 469
- [TGT⁺01] THONKE, K. ; GRUBER, Th. ; TEOFILOV, N. ; SCHÖNFELDER, R. ; WAAG, A. ; SAUER, R.: Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material. In: *Physica B* 308-310 (2001), S. 945–948
- [Tho57] THOMAS, D.G.: Interstitial Zinc in Zinc Oxide. In: *J. Phys. Chem. Sol.* 3 (1957), S. 229–237
- [TKO⁺05] TSUKAZAKI, A. ; KUBOTA, M. ; OHTOMO, A. ; ONUMA, T. ; OHTANI, K. ; OHNO, H. ; S.F., Chichibu ; KAWASAKI, M.: Blue Light-Emitting Diode based on ZnO. In: *JJAP Express Letter* 44 (2005), S. L643–L645

- [TOO⁺05] TSUKAZAKI, A. ; OHTOMO, A. ; ONUMA, T. ; OHTANI, M. ; MAKINO, T. ; SUMIYA, M. ; OHTANI, K. ; CHICHIBU, S.F. ; FUKU, S. ; SEGAWA, Y. ; OHNO, H. ; KOINUMA, H. ; KAWASAKI, M.: Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. In: *Nat. Mater.* 4 (2005), S. 42–45
- [Vol] VOLBERS, N. *pers. Mitteilung*
- [WKH⁺01] WENISCH, H. ; KIRCHNER, V. ; HONG, S.K. ; CHEN, Y.F. ; KO, H.J. ; YAO, T.: Evaluation of ZnO substrates for homoepitaxy. In: *J. Cryst. Growth* 227-228 (2001), S. 944–949
- [YMO⁺95] YOSHIMOTO, M. ; MAEDA, T. ; OHNISHI, T. ; KOINUMA, H. ; ISHIYAMA, O. ; SHINOHARA, M. ; KUBO, M. ; MIURA, R. ; MIYAMOTO, A.: Atomic-scale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high-quality thin-film fabrication. In: *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995), S. 2615–2617
- [ZAH⁺02a] ZEUNER, A. ; ALVES, H. ; HOFMANN, D.M. ; MEYER, B.K. ; HEUKEN, M. ; BLÄSING, J. ; KROST, A.: Structural and optical properties of epitaxial and bulk ZnO. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), S. 2078–2080
- [ZAH⁺02b] ZEUNER, A. ; ALVES, H. ; HOFMANN, D.M. ; MEYER, B.K. ; HOFFMAN, A. ; KACZMARCZYK, G. ; HEUKEN, M. ; KROST, A. ; BLÄSING, J.: Heteroepitaxy of ZnO on GaN templates. In: *phys. stat. sol. (b)* 229 (2002), S. 907–910
- [Zeu03] ZEUNER, A.: *Epitaxie von Zinkoxid*, Justus-Liebig-Universität Gießen, Diplomarbeit, 2003
- [Zun03] ZUNGER, A.: Practical doping principles. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), S. 57–59
- [ZWZ01] ZHANG, S.B. ; WEI, S.H. ; ZUNGER, A.: Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 075205

Danksagung

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

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. B.K. Meyer für die Vergabe des interessanten und schwierigen Themas der hochwertigen Darstellung von ZnO bedanken. Er konnte mich auch in Zeiten experimenteller Schwierigkeiten stets dafür begeistern neue Ansätze zu wählen. Ebenfalls bedanke ich mich für sein Vertrauen, welches er während der gesamten Zeit in mich setzte und mit der Übertragung von Verantwortung sowohl im Labor als auch in der Hochschulausbildung die gesamte Promotionszeit sehr abwechslungsreich werden ließ.

Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. D.M. Hofmann und Frau Priv.-Doz. Dr. Angelika Polity für all die kleinen und großen Hilfestellungen, die letztendlich auch zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken.

Große Anerkennung gilt auch Prof. Dr. D. Schwabe, der sich immer für meine Experimente interessierte und stets unkomplizierte Hilfeleistung jedwelcher Art leistete.

Natürlich muss ich mich auch bei meinen direkten Laborkollegen, Herrn Dr. A. Zeuner und Herrn Dipl. Phys. S. Lautenschläger für die gemeinsame Zeit als "Epitaxeur" bedanken. Eine Mannigfaltigkeit an Chemikalien werden die Erinnerungen an diese Zeit für immer konservieren.

Daran anschliessend möchte ich mich herzlich bei den "Spektroskopikern" im I. Physikalischen Institut bedanken - vor allem Dipl. Phys. J. Sann für die unzähligen "kalten" Stunden im Photolumineszenzlabor, Dipl. Phys. N. Volbers für die große Anzahl an apparativ aufwendigen SIMS-Messungen und Herrn Dipl. Phys. S. Graubner für die ebenfalls aufwendigen Hall-Messungen.

Nicht zu vergessen gilt der Seele des Instituts, Herrn H.P. Jorde, großer Dank "für alles" auszusprechen.

Ebenfalls großer Dank gilt unseren technischen Angestellten, Frau U. Frisch, Herrn N. Kurmann sowie Herrn R. Rüdiger, die mir stets die zur Aufrechterhaltung des La-

borbetriebs notwendigen bürokratischen und technischen Schwierigkeiten aus dem Weg räumten und einen geregelten Laborbetrieb gewährleisteten oder Messungen für mich durchführten.

Großer Dank gilt sowohl der feinmechanischen als auch der Elektronikwerkstatt. Hier möchte ich mich stellvertretend für alle Mitarbeiter bei Herrn W. Kuhl und Herrn T. Nimmerfroh bedanken.

Ohne eine funktionierende Kollaboration mit anderen Arbeitsgruppen sowohl in der Physik als auch in der Chemie wäre diese Arbeit nie entstanden. Daher gilt mein Dank zunächst Herrn Prof. Dr. J. Janek stellvertretend für alle im Institut für Physikalische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, die für das Gelingen dieser Arbeit so wertvolle Instrumente wie AFM und REM zur Verfügung stellten, die dann selbstständig von mir genutzt werden konnten. Ebenso danke ich der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. J. Christen, besonders Herrn Dr. F. Bertram, an der Otto-von-Guericke-Universität in Magdeburg für die Kathodolumineszenzmessungen. Der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. A. Krost, ebenfalls in Magdeburg beheimatet, speziell auch Herrn Dr. J. Bläsing möchte ich für die hochaufgelösten Röntgendiffraktometriemessungen danken. Der Arbeitsgruppe um Herrn Prof. Dr. M. Grundmann am Institut für Experimentelle Physik II an der Universität Leipzig, besonders jedoch Herrn Dipl. Phys. H. v. Wenckstern, danke ich für die kurzfristigen CV-Messungen.

Abschließend gilt mein Dank natürlich meinen Eltern sowie Michi, die mir stets der berühmte Fels in der Brandung waren.