

Photolumineszenz gebundener Exzitonen in Zinkoxid

Photolumineszenz gebundener Exzitonen in Zinkoxid

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften**

Joachim Sann
geb. in Lich/Hessen

November 2008

1. Physikalisches Institut
Justus-Liebig-Universität Giessen
Betreut durch Prof. Dr. Bruno K. Meyer

Meinen Großeltern

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Photolumineszenz	3
2.1. Das freie Exziton	5
2.2. Gebundene Exzitonen	8
2.3. Der Donator-Akzeptor-Paarübergang (DAP)	12
2.4. Der Band-Akzeptor-Übergang	13
2.5. Der Donator-Band-Übergang	15
2.6. Die Phononenkopplung	16
3. Zinkoxid (ZnO)	19
4. Experimenteller Aufbau	25
4.1. Der Photolumineszenz-Messplatz	25
4.1.1. Die Bestandteile im Einzelnen	25
5. Experimente	27
5.1. Lokalisierte B-Valenzband-Exzitonen in Cermet Einkristalle	27
5.1.1. Tieftemperatur-Photolumineszenz	27
5.1.2. Temperaturabhängige Photolumineszenz	29
5.1.3. Identifizierung der Rekombinationslinien	33
5.2. An ionisierte Donatoren gebundene Exzitonen in ZnO	39
5.2.1. Photolumineszenzdaten	40
5.2.2. Magneto-PL	42
5.2.3. Diskussion	44
5.3. Einfluss der Wachstumspolarität auf die Photolumineszenz	48
5.3.1. Tieftemperatur-Photolumineszenz	48
5.3.2. Temperaturabhängige Photolumineszenz	51
5.3.3. Leistungsabhängige Photolumineszenz	52
5.3.4. Magneto-PL	52

5.3.5. Bestimmung der Verunreinigungskonzentrationen mittels SIMS	53
5.3.6. Diskussion	55
5.4. Unbekannte exzitonische Rekombinationslinien	59
5.4.1. Diskussion	63
6. Zusammenfassung	69
A. Photolumineszenzeigenschaften von arsendotiertem ZnO	73
Literaturverzeichnis	79
Publikationsliste	89

1. Einleitung

Der Halbleiter Zinkoxid (ZnO) hat in den vergangenen Jahren in der internationalen Forschungsgemeinde für Furore gesorgt, da er aufgrund seiner Bandlücke von 3,3 eV bei Raumtemperatur ein idealer Kandidat für optoelektronische Anwendungen im blauen und nahen UV-Spektralbereich zu sein verspricht. Dabei soll ZnO mit dem bereits etablierten GaN konkurrieren, aus dem heute erhältliche blaue und weiße LEDs gefertigt werden, ein Markt mit einem Volumen von 4 Milliarden Dollar (2005) bei Wachstumsraten von etwa 10% jährlich. ZnO scheint hier im direkten Vergleich ein sehr viel geeigneterer Kandidat als GaN zu sein, da es technologisch sehr viel leichter handhabbar ist. Während Einkristalle und somit Substrate aus GaN für homoepitaktische Anwendungen kommerziell nicht erhältlich sind, gibt es für ZnO einige kommerzielle Hersteller, welche einkristalline ZnO-Substrate aus unterschiedlichen Herstellungsprozessen liefern können. Damit ist es möglich, ZnO-Dünnschichten epitaktisch von sehr viel höherer Qualität herzustellen, als dies bei GaN der Fall ist [Neu07]. Darüber hinaus besitzt ZnO noch weitere nützliche Eigenschaften, wie z.B. eine hohe Exzitonenbindungsenergie von 60 meV, eine hohe Strahlungshärte, hervorragende Biokompatibilität und hohe Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien Zink und Sauerstoff. Diese Eigenschaften haben bereits Ende der 70er und Anfang der 80er starke Forschungsaktivitäten an ZnO-Einkristallen ausgelöst, allerdings nahm das Forschungsinteresse wieder stark ab, da es nicht gelang, p-dotiertes ZnO herzustellen. Die Weiterentwicklung heute gängiger Dünnschichtverfahren wie Molekularstrahlepitaxie (MBE), Gasphasenepitaxie (CVD), Plasmazerstäuben (Sputtern) oder Gepulste Laserabscheidung (PLD), mit denen man Kristallwachstum weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht erzielen kann, eröffnete seitdem neue Perspektiven. Nach der erfolgreichen p-Dotierung von GaN stellten diese Nichtgleichgewichts-Verfahren einen erfolgversprechenden Weg dar, um die Selbstkompensationsmechanismen von ZnO zu überwinden. In der Folge haben es auch tatsächlich einige Gruppen geschafft, p-leitendes ZnO herzustellen [Ryu03, Hwa05, Xiu05] und sogar LED-Strukturen zu erzeugen [Tsu05], allerdings sind die Leitfähigkeiten der Schichten und die Lichtausbeuten der LED-Strukturen weit von einer Anwendung entfernt.

Die Forschung der letzten Jahre hat ZnO jedoch auch diverse andere Anwendungsgebiete eröffnet, in denen eine p-Leitung nicht unbedingt nötig ist. An erster Stelle ist hier die Verwendung von ZnO als transparentes leitfähiges Oxid (TCO) in Solarzellen und Flachbild-

schirmen zu erwähnen. In diesem Segment erzielt lediglich Indium-dotiertes Zinnoxid (ITO) höhere Leitfähigkeiten, wird aber trotzdem zunehmend von ZnO:Al oder ZnO:Ga abgelöst. Die Verknappung von Indium hat zu einem drastischen Preisanstieg des Indiums geführt, so dass ZnO insbesondere bei großflächigen Anwendungen einen deutlichen Kostenvorteil besitzt.

Die Transparenz von ZnO für sichtbares Licht ist darüber hinaus die Ausgangsbasis, um aus ZnO transparente Schaltkreise herzustellen. Diese lassen sich aus Feldeffekttransistoren, die lediglich n-dotiertes Material benötigen, herstellen. Hierzu gibt es bereits vielversprechende Forschungsergebnisse [Fre08]. Eine solche Elektronik würde auch von einer weiteren besonderen Eigenschaft des ZnO profitieren, seiner ausgeprägten Strahlungshärte bis hin zu Energien von 2 MeV.

ZnO hat allerdings nicht nur Anwendungspotenzial in der klassischen Halbleiterelektronik. Es wird auch als ein vielversprechender Kandidat für einen verdünnten magnetischen Halbleiter (DMS). Nach theoretischen Vorhersagen zeigt ZnO dotiert mit Co oder Mn möglicherweise Ferromagnetismus bei Raumtemperatur. Allerdings sind die bisherigen experimentellen Daten dazu nicht eindeutig.

Trotz der vielversprechenden potenziellen Anwendungen des ZnO sind die Grundlagen des Materials nur relativ schlecht erforscht. So ist zwar bekannt, dass viele verschiedene Elemente in ZnO Donatorniveaus ausbilden, aber lediglich von Aluminium, Gallium und Indium auf Zinkplatz sowie Wasserstoff im Zwischengitter sind aus optischen Experimenten die Donatorbindungsenergien bekannt [Mey04]. Insbesondere die Donatorbindungsenergien der Gruppe-VII-Elemente auf Sauerstoffplatz, also F, Cl, Br und I, sind noch unbekannt, auch wenn in Doterversuchen teilweise bereits erfolgreich eine n-Dotierung erzielt wurde [RK05, Hah98]. Bei den Akzeptoren ist lediglich die Defektstruktur der Gruppe-I-Akzeptoren Li und Na auf Zinkplatz bekannt, welche tiefe verzerrte Störstellen ausbilden [Sch63, Lei03b]. Zwar wurden hier auch schon etwas flachere Akzeptoren nachgewiesen, die vermutlich aus Komplexen mit Li oder Na resultieren [Mey05a], aber auch diese sind nicht geeignet für eine erfolgversprechende p-Dotierung. Für N, P, As und Sb wurden aus DAP-Übergängen Akzeptorbindungsenergien zwischen 120 und 200 meV ermittelt [Mey05b, vW07, Ryu03, Xiu05]. Von diesen Akzeptoren sind allerdings weder die genauen Defektstrukturen noch eventuelle akzeptorgebundene Exzitonen identifiziert worden. Das Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe hochaufgelöster Photolumineszenzexperimente zum Verständnis der vielen unbekanntenen Defekte des ZnO beizutragen. Dabei wurde der Schwerpunkt auf die Identifizierung einiger dem ausgesprochen linienreichen exzitonischen Photolumineszenzspektrum von ZnO zugrunde liegender Störstellen gelegt. Denn erst wenn die Vielzahl von Defekten in ZnO identifiziert und verstanden ist, können die donatorartigen Defekte gezielt vermieden und eine erfolgreiche p-Dotierung durchgeführt werden.

2. Grundlagen der Photolumineszenz

Die Lumineszenz eines Festkörpers, speziell eines Isolators oder Halbleiters, kann sehr viele und detaillierte Informationen über strahlende Rekombinationen, Störstellen sowie Quantenausbeuten liefern. Um die Lumineszenz detektieren zu können, ist zunächst eine Anregung der Probe nötig.

Im Falle einer Halbleiterprobe ist die Überbandanregung der meist genutzte Effekt, da die hierbei entstehenden Elektron-Loch-Paare über viele verschiedene Kanäle rekombinieren. Die dabei entstehenden Photonen werden nach der Wellenlänge bzw. der Energie detektiert. Um Elektron-Loch-Paare im Halbleiter durch Einstrahlen von Licht erzeugen zu können, müssen die eingestrahlenen Photonen eine Energie $h\nu$ haben, welche größer als die Bandlücke E_G des Halbleiters ist:

$$h\nu > E_G. \quad (2.1)$$

Die Photolumineszenzexperimente im Rahmen dieser Dissertation wurden mit einem He/Cd-Laser durchgeführt, dessen Wellenlänge 325 nm betrug. Somit sollte die Bandlücke des zu untersuchenden Halbleiters der Bedingung

$$E_G < \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{h \cdot c}{325 \text{ nm}} = 3,8149 \text{ eV} \quad (2.2)$$

genügen. Diese Bedingung wird von ZnO erfüllt, da dessen Bandlücke bei 4,2 K etwa 3,44 eV beträgt.

Die so erzeugten Elektronen (Löcher) relaxieren durch Stöße mit den Gitteratomen nicht-strahlend zur Leitungsbandkante (Valenzbandkante). Von dort rekombinieren sie nach einer typischen Lebensdauer, welche in der Größenordnung von 10^{-10} bis 10^{-6} Sekunden liegt. Bei diesem Prozess wird die freiwerdende Energie ganz oder teilweise als Lichtquant emittiert.

Die verschiedenen möglichen Rekombinationsmechanismen sind in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Im Einzelnen sind dies:

- die Rekombination eines freien Exzitons
- die Rekombination eines störstellengebundenen Exzitons, mit folgenden möglichen Störstellen:

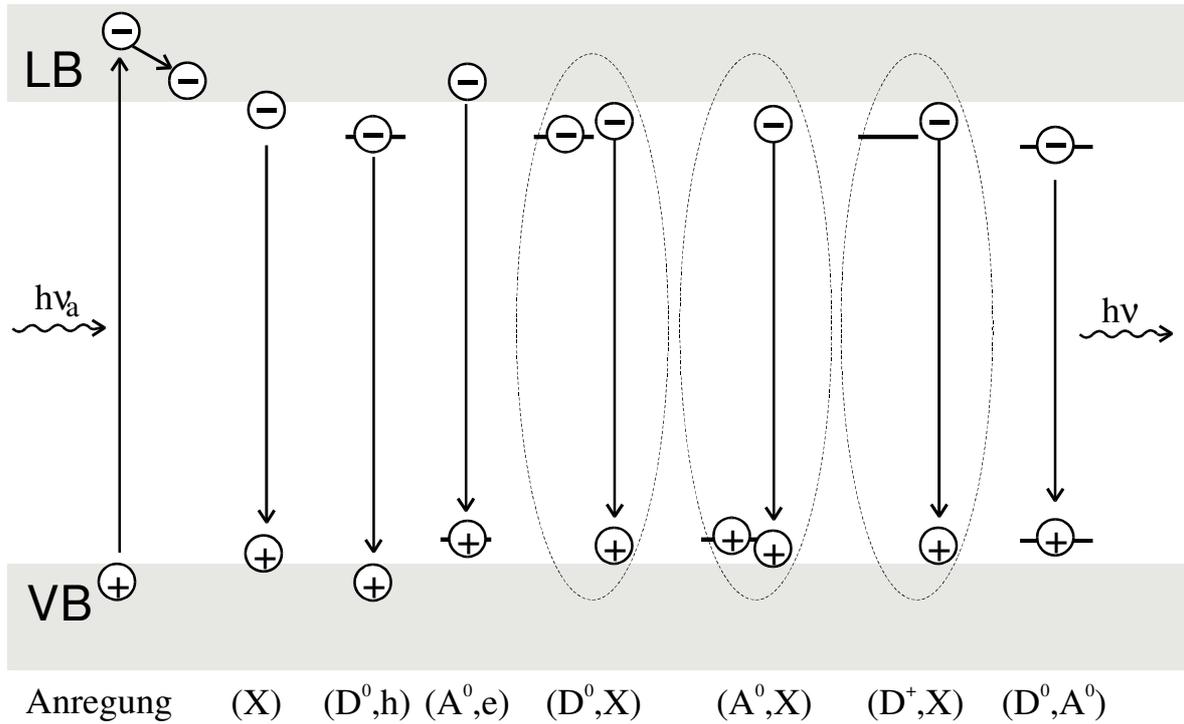


Abbildung 2.1.: Verschiedene Rekombinationskanäle im Halbleiter

- neutrale Donatoren (D^0, X). Man spricht in diesem Fall von donatorgebundenen Exzitonen.
 - neutrale Akzeptoren (A^0, X). Man spricht in diesem Fall von akzeptorgebundenen Exzitonen.
 - einfach geladene Donatoren (D^+, X)
 - einfach geladene Akzeptoren (A^-, X)
 - neutrale oder geladene Fehlstellen oder Versetzungen
 - größere neutrale oder geladene Komplexe
- die Rekombination des Elektrons eines neutralen Donators mit einem Loch des Leitungsbandes, ein sog. Donator-Band-Übergang (D^0, h)
 - die Rekombination eines Leitungselektrons mit dem Loch eines neutralen Akzeptors, ein sog. Band-Akzeptor-Übergang (e, A^0)
 - die Rekombination des Elektrons eines neutralen Donators mit dem Loch eines neutralen Akzeptors, eine sog. Donator-Akzeptor-Paarrekombination, kurz DAP (D^0, A^0)

Die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Rekombinationen werden im Folgenden noch ausführlicher behandelt. Dabei wird insbesondere auf die Rekombinationen im Materialsystem ZnO ein besonderer Fokus gelegt, und es werden gesonderte theoretische Überlegungen dazu angeführt.

2.1. Das freie Exziton

Ein freies Exziton im Halbleiter besteht aus einem Elektron und einem Loch, welche durch ihre Coulombwechselwirkung aneinander gebunden sind. Man nennt diese Art von Exzitonen, bei denen der Exzitonradius deutlich größer als die Gitterkonstante des Kristalls ist, Wannier-Mott-Exzitonen. Sie lassen sich ähnlich einem Wasserstoffatom beschreiben, indem man die Elektronenmasse durch die reduzierte Masse von Elektron und Loch ersetzt und die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters berücksichtigt. Damit ergibt sich eine Ionisierungsenergie von

$$E_x = -\frac{\mu^* e^4}{8\epsilon_r^2 \epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (2.3)$$

mit

$$\mu^* = \frac{m_e^* \cdot m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad \text{der reduzierten Masse und} \quad (2.4)$$

$$\epsilon_r = \epsilon(\infty)_{\perp}^{\frac{1}{2}} \epsilon(\infty)_{\parallel}^{\frac{1}{2}} \quad \text{der mittleren Dielektrizitätskonstante.} \quad (2.5)$$

Ein solches Exziton kann sich frei durch den Kristall bewegen. Seine Energie ist im Energieschema des Halbleiters allerdings nicht wohldefiniert. Üblicherweise wird die Unterkante des Leitungsbandes als Referenz genommen und mit dem Kontinuumszustand des Exzitons ($n=\infty$) gleichgesetzt.

Freie Exzitonen sind instabil gegenüber dem Zerfallsprozess $e + h \rightarrow h\nu$, welcher detektiert werden kann. Da diese Energie direkt mit der Bandlücke zusammenhängt, kann auf diese Weise ein Messspektrum kalibriert werden.

In ZnO ist $m_e = 0,28 m_0$, $m_h = 0,59 m_0$ und $\epsilon(\infty)_r \approx 3,717$. Damit ergibt sich für die Bindungsenergie des freien Exzitons ein Wert von $E_x = 38$ meV. Dieser Wert passt nicht sonderlich gut zum experimentell bestimmten Wert von 60,8 meV. Dies liegt zu einem Großteil an der verwendeten Dielektrizitätskonstante, welche eigentlich einen Wert zwischen $\epsilon(0)$ und $\epsilon(\infty)$ haben sollte. Nach Haken [Hak55] kann man näherungsweise eine gemittelte Dielektrizitätskonstante berechnen. Dabei wird die unkorrigierte Exzitonienbindungsenergie mit der Energie der LO-Frequenz verglichen:

$$\frac{1}{\epsilon^*} = \frac{1}{\epsilon(0)} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon(0)} - \frac{1}{\epsilon(\infty)} \right) \left(\exp \left(-\sqrt{\frac{m_e E_{LO}}{\mu R_y}} \right) + \exp \left(-\sqrt{\frac{m_h E_{LO}}{\mu R_y}} \right) \right). \quad (2.6)$$

v	R_v	$\Delta E_{v,n}^{an}$	$\Delta E_{v,n}^{kopp}$	$\Delta E_{v,n}^{pol}$	E_v^{bind}
1S-Exzitonen					
A	36,25	0,58	1,67	11,45	49,94
B	36,24	0,60	2,06	11,44	50,33
C	37,12	0,64	3,00	11,72	52,49
2S-Exzitonen					
A		0,90	1,80	2,28	10,31
B		0,93	2,05	2,28	10,37
C		1,00	0,84	2,33	10,32

Tabelle 2.1.: Errechnete Bindungsenergien der ZnO 1S- und 2S-Exzitonen in meV [Lam02].

Hier ist E_{LO} die Energie des longitudinal optischen Phonons, diese beträgt in ZnO 71,5 meV. Verwendet man diese korrigierte Dielektrizitätskonstante zur Berechnung der Exzitonenbindungsenergie, so erhält man einen Wert von ~ 50 meV, welcher dem experimentell bestimmten Wert schon deutlich näher kommt.

In ZnO gibt es allerdings nicht nur eine Energie des freien Exzitons, die Aufspaltung des Valenzbandes in A, B und C-Valenzband führt vielmehr auch zur Ausbildung 3 verschiedener freier Exzitonen, wobei deren beteiligtes Loch aus dem jeweiligen Valenzband stammt. Eine genauere Rechnung dazu wurde von Lambrecht et. al durchgeführt [Lam02], die für die Bindungsenergie des Exzitons mit einem Loch aus dem Valenzband $v = A, B, C$ folgenden Ansatz verwendeten:

$$E_{v,n}^{bind} = \frac{1}{n^2} \left(R_v + \Delta E_{v,n}^{an} + \Delta E_{v,n}^{kopp} + \Delta E_{v,n}^{pol} \right) \quad (2.7)$$

$$\text{mit } R_v = \mu_v e^4 / 2\hbar^2 \epsilon_0^2 \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{\mu_v} = \frac{2}{3\mu_v^\perp} + \frac{\eta}{3\mu_v^\parallel}, \quad \frac{1}{\mu^{\perp,\parallel}} = \frac{1}{\mu_v^{\perp,\parallel}} + \frac{1}{\mu_e^{\perp,\parallel}} \quad (2.9)$$

Dabei ist R_v die effektive Rydbergkonstante und μ_v die gemittelte effektive Exzitonenmasse. Die Terme $\Delta E_{v,n}^{an}$, $\Delta E_{v,n}^{kopp}$ und $\Delta E_{v,n}^{pol}$ enthalten die Anisotropie, die Interbandkopplung sowie die Polaronkorrekturen. Die errechneten Werte nach [Lam02] sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Einige Dinge sind daran bemerkenswert. Zunächst fällt der große Anteil der Polaron-Kopplung an der Gesamtbindungsenergie auf, der etwa 22% beträgt. Außerdem fällt auf, dass die Bindungsenergien der Exzitonen mit Löchern der unterschiedlichen Valenzbänder zwar für 1S-Exzitonen um bis zu 2,5 meV differieren, sich im Fall der 2S-Exzitonen aber um weniger als 0,1 meV voneinander unterscheiden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass man zur

experimentellen Bestimmung der Valenzbandaufspaltung besser die 2S-Exzitonen vermessen sollte. Allerdings darf man auch diese Daten nicht überbewerten, der Fehler zu den experimentell ermittelten Werten ist nach wie vor signifikant, und insbesondere die Polaron-Kopplung ist nach Einschätzung der Autoren nur mit einem sehr einfachen Modell berücksichtigt, da ein exaktes Modell dazu noch nicht existiert. Daraus erklärt sich vermutlich auch der große Anteil der Polaron-Kopplung an der 2S-Bindungsenergie von ebenfalls 22%, dieser sollte eigentlich deutlich geringer sein. Eine weitere Konsequenz ergibt sich aus den so errechneten Bindungsenergien, diese unterscheiden sich für die verschiedenen Valenzbänder in allen Fällen um einen deutlich geringeren Betrag als die Aufspaltung der Valenzbänder. Somit ist zu erwarten, dass die dazugehörigen freien Exzitonen in der gleichen energetischen Reihenfolge auftreten wie die Valenzbänder.

Experimentell wurden die Energiepositionen freier Exzitonen mit hoher Genauigkeit von 4 verschiedenen Autoren mit Reflexions- oder Photolumineszenzmessungen bestimmt, die in Tabelle 2.2 zusammengestellt sind, wobei der Fokus auf den A und B-Valenzband-Exzitonen liegt. Die Daten von Reynolds zu den B-Valenzband-Exzitonen sind eingeklammert, da die Zuordnung der Linien in Anbetracht der Diskrepanz zu den übrigen Veröffentlichungen zumindest fragwürdig erscheint. Da der Abstand des C-Valenzbandes von den beiden anderen Valenzbändern etwa 50 meV beträgt, sind bei tiefen Temperaturen praktisch keine C-Valenzband-Exzitonen in Photolumineszenzexperimenten messbar, die Daten sind daher lediglich der Vollständigkeit halber angegeben.

Aus diesen Daten lassen sich nun einige Eigenschaften der Valenzbänder ableiten. Aus den Rekombinationsenergien der S=2-Exzitonen ergibt sich eine A-B-Valenzbandaufspaltung von 4,9 - 5,0 eV sowie eine A-C-Valenzbandaufspaltung von 42,7 - 45,8 eV. Außerdem ist es möglich, aus dem Abstand der S=2 und S=3 Rekombinationslinien eine effektive Rydbergkonstante für die Exzitonen zu bestimmen. Man verwendet hierfür die höheren Exzitonenzustände, da für diese auf Grund der geringeren Bindungsenergie die zusätzlichen Energiebeiträge durch insbesondere die Polaronkopplung anteilmäßig kleiner sein sollten als für die S=1-Rekombinationslinien [Hüm73]. Aus $\Delta E = 1/4Ry_{eff} - 1/9Ry_{eff}$ ergibt sich $E_{ex}(A) = 59,0$ eV, $E_{ex}(B) = 59,7$ eV und $E_{ex}(C) = 59,7$ eV, die freien Exzitonen der 3 Valenzbänder haben also im Rahmen der Messgenauigkeit identische effektive Rydbergfaktoren. Daher kann man erwarten, dass auch die gebundenen Exzitonen der verschiedenen Valenzbänder ähnliche Eigenschaften und insbesondere Lokalisierungsenergien besitzen.

A	n=1	n=2	n=3	n → ∞	
	3,3768	3,4227	3,4309	[3,4371](errechnet)	Hümmer [Hüm73]
	3,3768	3,4231			Chichibu [Chi03]
	3,3773	3,4221	3,4303		Reynolds [Rey98]
	3,3768	3,4225			Thomas [Tho60]
B	n=1	n=2	n=3	n → ∞	
	3,3834	3,4276	3,4359	[3,4425](errechnet)	Hümmer
	3,3830	3,4290			Chichibu
	(3,3895)	(3,4325)			Reynolds
	3,3830	3,4275			Thomas
C	n=1	n=2	n=3	n → ∞	
	3,4223	3,4664	3,4747	[3,4813](errechnet)	Hümmer
	3,4214	3,4679			Chichibu
	3,4225	3,465			Thomas

Tabelle 2.2.: Exzitonenenergien in ZnO in eV.

2.2. Gebundene Exzitonen

Befinden sich im Halbleiter Störstellen, so können diese mit Exzitonen wechselwirken und zu einer weiteren Energieabsenkung führen. Ein Exziton, welches auf diese Weise an eine Störstelle gebunden ist, bezeichnet man als gebundenes Exziton. Die Störstelle ist dabei meist ein neutraler oder ionisierter Donator oder Akzeptor. In einigen Fällen findet man aber auch Exzitonen, die an isoelektrischen Störstellen oder an strukturellen Kristalldefekten lokalisiert sind. Durch die Coulombwechselwirkung wird die Energie des freien Exzitons weiter abgesenkt, die Differenz zu selbiger wird als Lokalisierungsenergie bezeichnet. Aus dem breiten Spektrum möglicher Exzitonenkomplexe sollen an dieser Stelle folgende Komplexe genauer betrachtet werden:

- Ein Exziton gebunden an einen ionisierten Donator (D^+X)
- Ein Exziton gebunden an einen ionisierten Akzeptor (A^+X)
- Ein Exziton gebunden an einen neutralen Donator (D^0X)
- Ein Exziton gebunden an einen neutralen Akzeptor (A^0X).

Diese exzitonischen Komplexe bilden ein Drei- bzw. Vierkörperproblem, wodurch eine exakte Behandlung überaus kompliziert ist. Daher wird an dieser Stelle nur eine qualitative

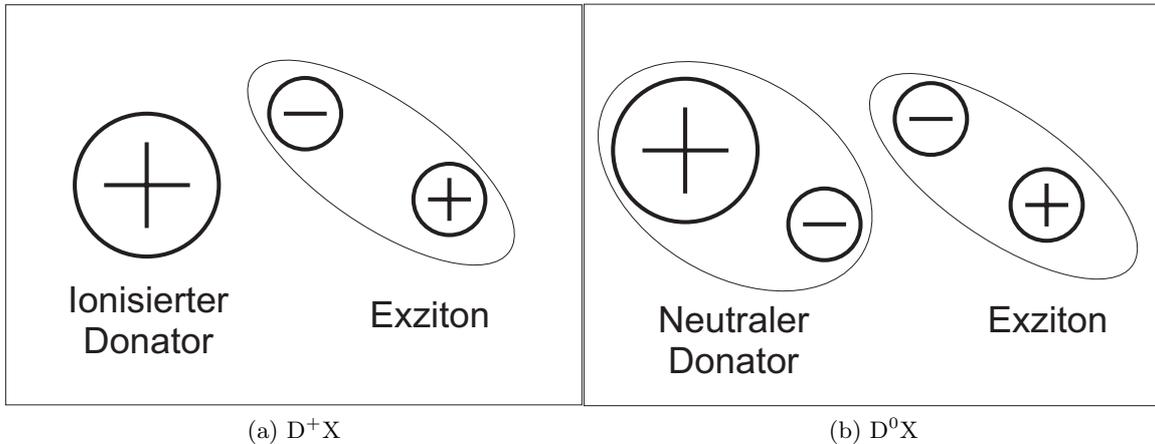


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung eines an einen ionisierten Donator gebundenen Exzitons (a) und eines an einen neutralen Donator gebundenen Exzitons (b).

Behandlung vorgestellt.

Zunächst kann man sich für alle diese Komplexe Gedanken über die Stabilität, und somit über die grundsätzliche Existenz in ZnO machen. Diese hängt hauptsächlich vom Massenverhältnis von Elektron und Loch ($\sigma = m_e^*/m_h^*$) ab. Für das an einen ionisierten Donator gebundene Exziton gibt es zwei Grenzfälle. Diese sind einerseits $\sigma \rightarrow 0$, in diesem Fall liegt ein dem H_2^+ -Molekül ähnlicher Fall vor und das System ist stabil, und andererseits $\sigma \rightarrow \infty$, in welchem sich das Elektron so nah an dem ionisierten Donator befindet, dass das Loch nur noch einen neutralen Donator sieht, und der Komplex zerfällt. Es sollte somit ein kritisches Massenverhältnis σ_c existieren, ab dem der Komplex instabil wird. Theoretische Berechnungen deuten auf einen Wert von $\sigma_c = 0.454$ hin [Rot69]. Das bedeutet, dass das an einen ionisierten Akzeptor gebundene Exziton in ZnO instabil ist, da das Massenverhältnis, in diesem Fall σ^{-1} , für sämtliche publizierten Werte von σ größer als 2 ist. Somit sollte dieser Komplex in ZnO nicht existieren. Betrachten wir im folgenden die drei übrigen Komplexe etwas genauer.

Tabelle 2.3 fasst die theoretischen Ergebnisse zur Lokalisierungsenergie E_L als Funktion von σ , zum Verhältnis E_L zu E_B sowie zu den Störstellenbindungsenergien E_B der Donatoren und Akzeptoren zusammen. Für ZnO liegt das Massenverhältnis σ zwischen 0,3 und 0,4, je nachdem, welchen Wert man für die Löchermasse verwendet. Für die Elektronenmasse geht in diese Abschätzung die Elektron-Polaronmasse von $m_e^*=0,24$ ein. Für die Löchermasse gibt es 2 mögliche Werte: Zum Einen $m_h^*=0,59$ aus der Berechnung der Bindungsenergie des freien Exzitons [Lam02], und zum Anderen $m_h^*=0,78$ aus der Berechnung der exzitonischen Übergänge in ZnO/ZnMgO-Quantengraben-Heterostrukturen [Col01].

2. Grundlagen der Photolumineszenz

Exziton gebunden an einen	In den Berechnungen benutzte Werte von			In den Berechnungen benutzte Werte von		Referenz
	E_L (meV)	$\sigma = m_e^*/m_h^*$	E_L/E_B	E_B (meV)		
ionisierten Donator D^+X	13,4	0,2	0,3	44	[Ske71]	
	9,4	0,46	0,15	59,4	[Smi78]	
	3,3	0,275	0,06	55	[Alv03b]	
neutralen Donator D^0X		0,3-0,4 ^a	0,3	55	[Hop64]	
		0,3-0,4 ^a	0,3		[Her77]	
neutralen Akzeptor A^0X		0,3-0,4 ^a	0,11-0,13		[Pan76]	
		0,3-0,4 ^a	0,11-0,13		[Atz79]	

^a Basierend auf den Werten $m_e^*=0,24$ sowie $m_h^*=0,59$ bzw. $m_h^*=0,78$.

Tabelle 2.3.: Theoretische Vorhersagen der Exzitonen-Lokalisierungsenergien E_L , der Störstellenbindungsenergien E_B und des Verhältnisses E_L zu E_B als Funktion des Elektron-Loch-Massenverhältnisses σ .

Betrachtet man zunächst nur die an neutrale Donatoren gebundenen Exzitonen, so gelten in beiden Grenzfällen ($\sigma \rightarrow 0$ und $\sigma \rightarrow \infty$) Analogons, welche stabil sind. Dies ist zum Einen das H_2 -Molekül ($\sigma \rightarrow 0$), zum Anderen ein H^- mit daran gebundenem Loch. Dazwischen sollte sich ein instabiler Bereich befinden, der nach Munschy [Mun72] bei $1 < \sigma < 2$ liegen sollte. In den theoretischen Berechnungen von Hopfield [Hop64] und Herbert [Her77] wurde für die an neutrale Donatoren gebundenen Exzitonen D^0X für ein Massenverhältnis von $0,3 < \sigma < 0,4$ ein Verhältnis E_L/E_D von 0,3 errechnet, was hervorragend mit den experimentellen Daten übereinstimmt (siehe Tabelle 5.4). Hopfield [Hop64] verwendete dazu eine Donatorbindungsenergie von 55 meV, woraus eine Lokalisierungsenergie von 16,5 meV folgt. Bei Experimenten mit den Gruppe-III-Donatoren [Mey04] (Al, Ga, In) kam die zum Ga-Donator gehörende I_8 -Rekombinationslinie mit $E_L=16,1$ meV und $E_D=54,6$ meV diesem Wert am nächsten. Das Verhältnis E_L/E_D hängt dabei für $0,3 < \sigma < 0,4$ nur schwach von σ ab, was man in der Abbildung 2.3 aus der Publikation von Herbert [Her77] sehen kann.

Für die ionisierten Donatoren gibt es 2 verfügbare Berechnungen (siehe Tabelle 2.3). Sketturup *et al.* [Ske71] verwendeten ein Massenverhältnis von $\sigma=0,2$ und eine Lokalisierungsenergie von $E_L=13,4$ meV und erhielten damit $E_L/E_D=0,3$ für $E_D=44$ meV. Smith *et al.* [Smi78] errechnete mit $\sigma=0,46$ und $E_D=59,4$ meV eine Lokalisierungsenergie von $E_L=9,4$ meV. Indem sie die Lochmasse zu 0,87 und somit σ zu 0,275 variierten, ermittelten Smith *et al.* [Smi78] hingegen für $E_D=55$ meV eine Lokalisierungsenergie von $E_L=3,3$ meV. Beide Ergebnisse wurden mit einem Pollmann-Büttner-Potenzial errechnet.

Damit bleibt noch die Betrachtung des an einen neutralen Akzeptor gebundenen Exzitons, dessen Existenz bisher in ZnO experimentell noch nicht bewiesen werden konnte. Für die Stabilitätsüberlegungen gelten die gleichen Überlegungen wie für das an einen neutralen Do-

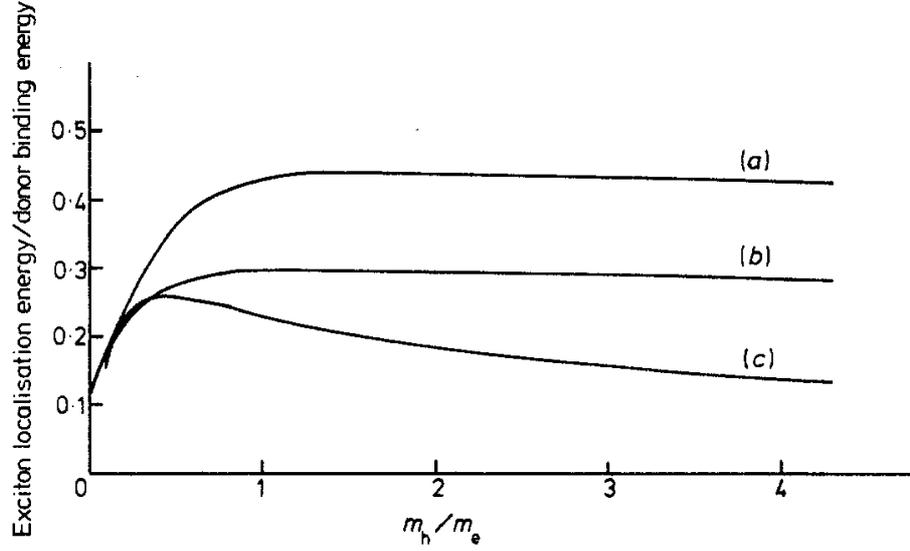


Abbildung 2.3.: Abhängigkeit der Lokalisierungsenergie eines an einen neutralen Donator gebundenen Exzitons vom Massenverhältnis σ mittels (a) *configuration interaction calculation*, (b) Feldtheorie mit Lochorbital $re^{-\beta r}$, (c) Feldtheorie mit Lochorbital $e^{-\beta r}$, Bild aus Herbert [Her77].

nator gebundene Exziton, allerdings mit einem inversen Massenverhältnis σ^{-1} . Dieser Wert liegt etwa zwischen 2,5 und 3,5 und somit nach Munchy [Mun72] in einem Bereich, in dem stabile akzeptorgebundene Exzitonen existieren sollten. Die theoretischen Berechnungen zu den akzeptorgebundenen Exzitonen für $0,3 < \sigma < 0,4$ [Pan76, Atz79] sagen ein Verhältnis E_L/E_B zwischen 0,1 und 0,15 vorher. Orientiert man sich an der für den Stickstoff gefundenen Akzeptorbindungsenergie von 165 meV [Zeu02] und nimmt eine Akzeptorbindungsenergie von 120-200 meV an, so liegen die zu erwartenden Lokalisierungsenergien zwischen 12 und 30 meV. Da mit I_9 bereits ein donatorgebundenes Exziton mit einer Lokalisierungsenergie von 19,2 meV identifiziert werden konnte [Mey04, Mul07], ist es wahrscheinlich, dass mögliche akzeptorgebundene Exzitonen im gleichen Energiebereich wie die donatorgebundenen Exzitonen auftreten. Eine Identifizierung als A^0X -Komplex ist daher nur mit magnetooptischen Messungen möglich. Die dafür notwendigen Linienbreiten wurden bisher allerdings von akzeptordotierten ZnO-Proben noch nicht erreicht.

Die bisherigen Überlegungen vernachlässigen bei der Bestimmung der Bindungsenergie die elektronischen Unterschiede verschiedener Störstellen, da nur effektiv-Masse-Störstellen betrachtet werden. Berücksichtigt man die unterschiedlich starken Bindungsenergien verschiedener Donatoren und Akzeptoren, so besteht im Allgemeinen ein linearer Zusammenhang, welcher als *Haynes' Rule* bekannt ist [Hay60]. Für donatorgebundene A-Exzitonen in ZnO

besteht nach Alves [Alv03a] der Zusammenhang:

$$E_{D^0X} = -5,3 \text{ meV} + 0,397 \cdot E_{Donator}. \quad (2.10)$$

Für Akzeptoren konnte die Gültigkeit von *Hayne's Rule* in ZnO noch nicht überprüft werden, da bisher noch keine A^0X -Komplexe identifiziert werden konnten. Die Gültigkeit einer solchen Regel für ionisierte Exzitonen wird im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 5.2 untersucht.

2.3. Der Donator-Akzeptor-Paarübergang (DAP)

Sind in einem Halbleiter sowohl Donatoren als auch Akzeptoren vorhanden, so kann ein Übergang des Donator-Elektrons zum Akzeptor stattfinden. Die dabei freiwerdende Energie wird als Photon abgestrahlt. Die Energiedifferenz ergibt sich aus

$$h\nu(r) = E_G - E_A - E_D + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (2.11)$$

mit E_D der Energie des Donatorniveaus und E_A der Energie des Akzeptorniveaus. Der letzte Term ist die Coulomb-Wechselwirkung des ionisierten Donators mit dem ionisierten Akzeptor. Für sehr reine Halbleiter ist der Donator-Akzeptor-Abstand r eine diskrete Variable, wodurch auch das DAP-Spektrum eine diskrete Struktur mit scharfen Linien bekommt. Dieser idealisierte Fall wurde in unseren Experimenten nicht beobachtet, daher wird r im Folgenden als kontinuierliche Variable behandelt.

Nimmt man nun an, dass der mittlere Abstand der Donatoren und Akzeptoren voneinander nur durch die Majoritätsstörstellenkonzentration bestimmt wird und ersetzt in Gl. (2.11) r durch $\bar{r} = \left(\frac{4}{3}\pi N_M\right)^{-\frac{1}{3}}$ mit N_M der Majoritätsstörstellenkonzentration, so erhält man für die mittlere Energie der Rekombinationsstrahlung

$$h\nu(N_M) = E_G - E_A - E_D + \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} N_M^{\frac{1}{3}} \quad (2.12)$$

$$= E_G - E_A - E_D + \alpha N_M^{\frac{1}{3}} \quad (2.13)$$

$$\text{mit } \alpha = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ meVcm für ZnO.} \quad (2.14)$$

Mit dieser Gleichung ist es möglich, aus der relativen Verschiebung einer DAP-Rekombination unterschiedlicher Proben auf die unterschiedliche Störstellenkonzentration rückzuschließen.

Es sind zudem noch einige weitere Effekte zu beachten, die von Gl. (2.11) und (2.13) nicht erfasst werden:

- Bei Proben mit sehr hohen Störstellenkonzentrationen findet keine weitere Verschiebung zu höheren Energien statt, da es nur eine durch das Gitter begrenzte Zahl an nahen und nächsten Nachbarn gibt.

- Bei steigender Anregungsleistung werden die weit voneinander entfernten Paare abgesättigt, da diese eine relativ lange Lebensdauer haben. Daher rekombinieren mehr nahe Paare, was wiederum zu einer Verschiebung der DAP-Linie zu höheren Energien führt.
- Bei sehr hoher Anregungsleistung können auch die nahen Paare aufgrund ihrer Lebensdauer abgesättigt werden, eine weitere Erhöhung der Anregungsleistung hat dann keine Veränderung der DAP-Lumineszenz zur Folge.
- Bei steigenden Temperaturen ist ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Energien zu erwarten, da, ebenfalls aufgrund der längeren Lebensdauer, die entfernten Paare häufiger vor der Rekombination ionisiert werden als die nahen Paare.

All diese Effekte können ausgenutzt werden, um einen DAP als solchen zu identifizieren.

2.4. Der Band-Akzeptor-Übergang

Ein neutraler Akzeptor ist nicht nur in der Lage, Elektronen aus dem Valenzband aufzunehmen und so dort Löcher zu schaffen, es kann auch ein Übergang eines Leitungsbandelektrons zu einem Akzeptor stattfinden:



Dieser Übergang wird als (e, A^0) bzw. Band-Akzeptor-Übergang bezeichnet. Die Energie der Rekombinationsstrahlung lässt sich berechnen durch

$$\hbar\omega = E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} - E_A. \quad (2.16)$$

Da sowohl die Bandlückenenergie E_G wie auch die Akzeptorbindungsenergie E_A einen festen Wert hat, hängt die Energie lediglich von der Energie des rekombinierenden Elektrons im Leitungsband ab. Nimmt man des Weiteren an, dass die Rekombinationswahrscheinlichkeit nicht von der Rekombinationsenergie abhängt, was für $\frac{\hbar\omega}{2m_e^*} \ll E_A$ eine erlaubte Näherung ist, so ergibt sich die Intensitätsverteilung des Übergangs aus dem Produkt der Elektronenzustandsdichte im Leitungsband mit der Besetzungswahrscheinlichkeit, multipliziert mit einer Konstanten K :

$$I(\hbar\omega) = K \cdot p[E_c(\vec{k})] \cdot P[E_c(\vec{k})]. \quad (2.17)$$

Die Zustandsdichte im Leitungsband, $p[E_c(\vec{k})]$ beträgt

$$p[E_c(\vec{k})] = \frac{1}{2\pi^2} \frac{2m_e^*{}^{\frac{3}{2}}}{\hbar^2} \sqrt{E_c(\vec{k}) - E_G}, \quad (2.18)$$

und die Besetzungswahrscheinlichkeit $P[E_c(\vec{k})]$ ist eine *Fermi-Dirac*-Verteilung:

$$P[E_c(\vec{k})] = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_c(\vec{k}) - E_G}{k_B T}}. \quad (2.19)$$

Die Energieuntergrenze ist hier die Leitungsbandkante ($E_c(\vec{k}) - E_G$), da die Elektronen durch Laseranregung ins Leitungsband angehoben werden und dort an die Leitungsbandkante thermalisieren. Somit erhält man für die Intensitätsverteilung des Band-Akzeptor-Übergangs:

$$\begin{aligned} I(\hbar\omega) &= K \cdot p[E_c(\vec{k})] \cdot P[E_c(\vec{k})] \\ &= I_0 \cdot \frac{1}{1 + \exp \frac{E_c(\vec{k}) - E_G}{k_B T}} \sqrt{E_c(\vec{k}) - E_G} \\ &= I_0 \cdot \frac{1}{1 + \exp \frac{\hbar\omega + E_A - E_G}{k_B T}} \sqrt{\hbar\omega + E_A - E_G} \quad \text{mit } E_c(\vec{k}) = \hbar\omega + E_A. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Um die Position des Maximums zu bestimmen, muss Gl. (2.20) differenziert werden. Man erhält für das Maximum in Abhängigkeit von der Temperatur die Gleichung

$$\frac{\exp \frac{\hbar\omega + E_A - E_G}{k_B T}}{1 + \exp \frac{\hbar\omega + E_A - E_G}{k_B T}} (\hbar\omega + E_A - E_G) = \frac{1}{2} k_B T. \quad (2.21)$$

Diese Gleichung lässt sich nicht exakt lösen, allerdings kann man die beiden Grenzfälle $\hbar\omega + E_A - E_G \gg k_B T$ und $\hbar\omega + E_A - E_G \ll k_B T$ untersuchen. Es ergibt sich

$$\hbar\omega + E_A - E_G \gg k_B T \quad \Rightarrow \quad \hbar\omega + E_A - E_G = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.22)$$

$$\hbar\omega + E_A - E_G \ll k_B T \quad \Rightarrow \quad \hbar\omega + E_A - E_G = k_B T. \quad (2.23)$$

In Abb. 2.4 sind einige berechnete Band-Akzeptor-Übergänge für verschiedene Temperaturen sowie die dazugehörigen Maxima dargestellt. Aus dem linearen Fit ergibt sich eine temperaturabhängige Verschiebung des Linienmaximums mit $0,74 k_B T$. Dieser Wert liegt genau zwischen den beiden Extremfällen.

Im Photolumineszenzexperiment sind die folgenden Effekte wichtig:

- Der Band-Akzeptor-Übergang hat einen steilen Abfall zu niedrigen Energien und einen flachen zu hohen Energien.
- Zur niederenergetischen Seite hat der Übergang eine feste Grenze.
- Mit steigender Temperatur verbreitert sich die Linie zu höheren Energien, das Maximum verschiebt ebenfalls zu höheren Energien. Dabei ist allerdings die gleichzeitige Verschiebung der Bandlücke zu niedrigeren Energien zu beachten.

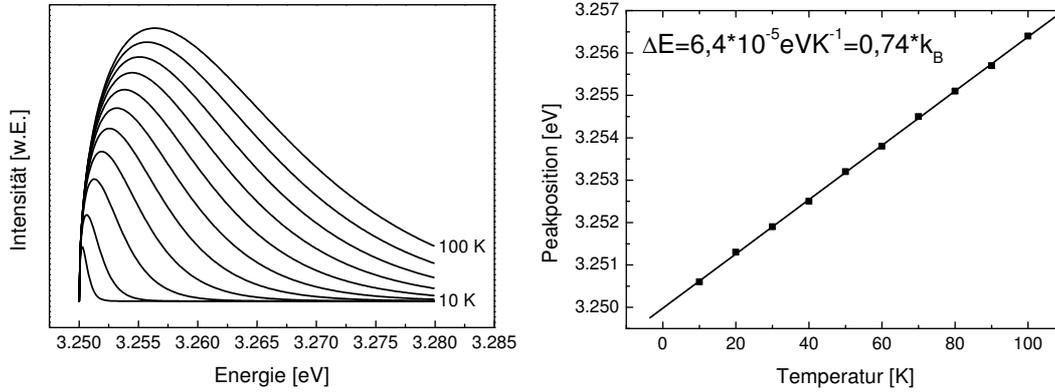


Abbildung 2.4.: In (a) sind nach Gleichung (2.20) berechnete Band-Akzeptor-Übergänge für Temperaturen von 10 K bis 100 K in 10 K-Schritten dargestellt. Es wurde mit einer Bandlücke von 3,4 eV und einer Akzeptorbindungsenergie von 0,15 eV gerechnet. In (b) sind die Linienmaxima aus (a) gegen die Temperatur aufgetragen. Ein linearer Fit ergibt eine Steigung von $0,74 k_B/K$.

- Eine Intensitätserhöhung des Band-Akzeptors, wie es die Simulation erwarten lässt, findet im Allgemeinen nicht statt, da die Zahl der Elektronen im Leitungsband, welche für Rekombinationen zur Verfügung stehen, nicht durch die Temperatur, sondern durch die Anregungsleistung des Lasers bestimmt wird.

2.5. Der Donator-Band-Übergang

Beim Donator-Band-Übergang rekombiniert ein Elektron eines neutralen Donators mit einem freien Loch des Valenzbandes. Die für Band-Akzeptor-Übergang gültigen Überlegungen gelten analog auch für den Donator-Band-Übergang. Form und Verhalten des Übergangs sind identisch, es gibt kaum eine Möglichkeit, beide Übergänge durch Photolumineszenzuntersuchungen voneinander zu unterscheiden, dazu müssten Vergleiche mit elektrischen Messungen herangezogen werden. Es ist jedoch eine Abschätzung möglich, welcher der beiden Übergänge bevorzugt auftritt. Es gilt für $k=0$ [Pan75]:

$$\frac{1}{\tau_{De}} = K \frac{n_D}{(m_c E_D)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.24)$$

$$\frac{1}{\tau_{eA}} = K \frac{p_A}{(m_A E_A)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.25)$$

$$\text{mit } K = 64\sqrt{2}\pi\vec{n} \frac{q^2 \hbar^2 \omega |\overline{P_{vc}}|^2}{c^3 m^2}.$$

Dabei ist $|\overline{P_{vc}}|$ das gemittelte Interband-Matrixelement des Impulsoperators. Für ZnO ($m_c = 0,28 m_0$, $E_D = 60 \text{ meV}$, $m_A = 0,59 m_0$, $E_A = 180 \text{ meV}$) ergibt sich für die beiden Wahr-

scheinlichkeiten

$$\frac{1}{n_{DTDe}} \approx 16 \frac{1}{pATeA}. \quad (2.26)$$

Der Donator-Band-Übergang ist somit bei gleicher Störstellenkonzentration wahrscheinlicher als der Band-Akzeptor-Übergang.

2.6. Die Phononenkopplung

Bei jedem optischen Übergang können ein oder mehrere Phononen erzeugt werden. Die Energie der Rekombinationsstrahlung reduziert sich dabei um den Energiebetrag der erzeugten Phononen:

$$h\nu = E_{ZPL} - n \cdot E_{LO} - m \cdot E_{TO}. \quad (2.27)$$

Dabei ist n die Anzahl der entstandenen longitudinal optischen (LO) Phononen, E_{LO} die Energie eines LO-Phonons, m die Anzahl der entstandenen transversal optischen (TO) Phononen und E_{TO} die Energie eines TO-Phonons. Da die Erzeugung von Phononen ein statistischer Prozess ist, sind prinzipiell bei jedem Übergang sowohl die Nullphononenlinie (*zero-phonon-line* = ZPL für $n = m = 0$) und die diversen Übergänge für verschiedene m und n vorhanden. Allerdings ist häufig zum Einen die Kopplung an TO-Phononen so schwach, dass solche Repliken nicht beobachtet werden können, andererseits kann auch die Phononenkopplung an

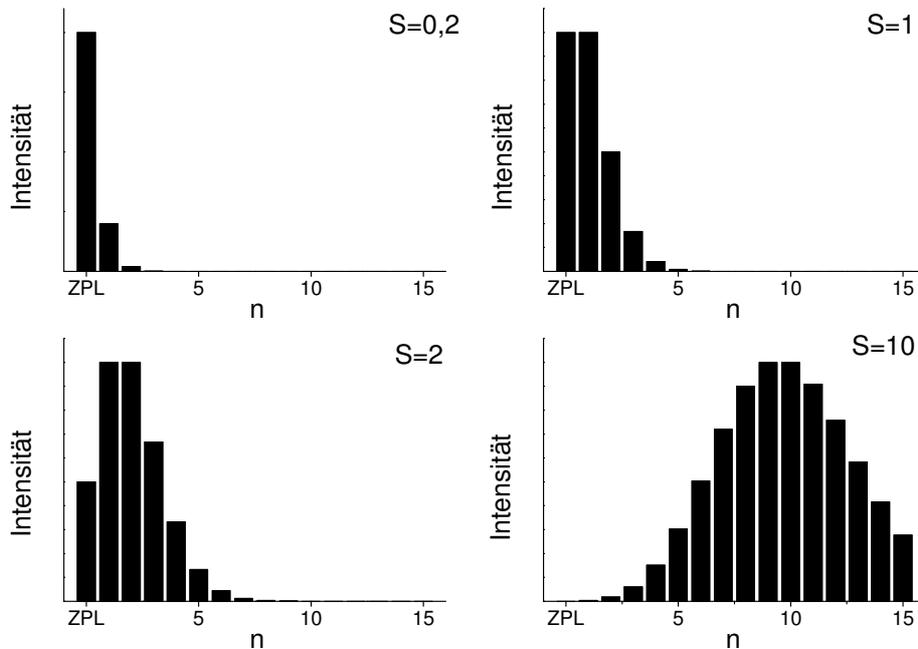


Abbildung 2.5.: Linienform des optischen Übergangs für verschiedene Kopplungsparameter S .

LO-Phononen so schwach oder stark sein, dass fast keine Phononenrepliken oder aber keine Nullphononenlinie mehr beobachtet werden können.

Diese Kopplung wird beschrieben durch den *Huang-Rhys-Faktor* S . Mit diesem ergibt sich für die Intensität bei tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$ K) eine Poissonverteilung [Sta91]:

$$I = I_0 \frac{S^n}{n!} e^{-S}. \quad (2.28)$$

Daraus ergeben sich:

- Die Intensität im Zentrum der Verteilung ist $I_0 e^{-S}$. Bei stärkerer Phononenkopplung ist das Intensitätsmaximum somit kleiner.
- Für $S < 1$ dominiert die Nullphononenlinie, für $S > 6$ ist sie fast verschwunden, und für $S > 10$ ist die Summe der Phononenrepliken eine Gaussverteilung.

In Abb. 2.5 sind einige Beispiele für unterschiedlich starke Phononenkopplungen dargestellt. Für den *Huang-Rhys-Faktor* gibt es eine Näherungsformel nach Hopfield [Hop59]:

$$S = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}E_{LO}} \frac{e^2}{|\vec{r}^*|} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_{st}} \right]. \quad (2.29)$$

Dabei ist $\epsilon(\infty)$ die Hochfrequenzdielektrizitätskonstante und $\epsilon(0)$ die statische Dielektrizitätskonstante. Den Radius $|\vec{r}^*|$, mit dem das eingefangene Elektron oder Loch an die Störstelle gebunden wird, kann man mit dem Wasserstoffmodell abschätzen:

$$E_B = \frac{1}{8\pi\epsilon(\infty)\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}^*|}. \quad (2.30)$$

Damit wird Gl. (2.29) zu

$$S = \frac{2}{\sqrt{2\pi}E_{LO}} \left[1 - \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)} \right] E_B. \quad (2.31)$$

Die Stärke der Phononenkopplung hängt somit nur noch von der Bindungsenergie der Störstelle ab. Für ZnO gilt:

$$E_{LO} = 71,5 \text{ meV}; \quad \epsilon(\infty) = 3,717; \quad \epsilon(0) = 8,105 \Rightarrow S = 6,042 \text{ eV}^{-1} \cdot E_B. \quad (2.32)$$

3. Zinkoxid (ZnO)

ZnO ist ein II-VI-Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,3 eV bei Raumtemperatur. Es kristallisiert in der hexagonalen Wurzitstruktur (Abb. 3.1).

ZnO ist ein direkter Halbleiter, in dem das Leitungsbandminimum Γ_7 -Symmetrie aufweist. Das Valenzband ist in drei Subbänder aufgespalten, was für hexagonale Halbleiter typisch ist. Die Energiedifferenz zwischen A und B-Valenzband beträgt $\sim 4,9$ meV, die zwischen B und C-Valenzband $\sim 43,7$ meV. Weitere wichtige Eigenschaften von ZnO sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Nach Thomas [Tho60] und Hopfield [Hop60] hat das B-Valenzband Γ_9 -Symmetrie, während A und C-Valenzband Γ_7 -Symmetrie wie das Leitungsband aufweisen. Dies ist insofern ungewöhnlich, da andere II-VI-Halbleiter wie CdS und ZnSe in Wurzit-Kristallstruktur eine andere Valenzbandreihenfolge für A, B und C-Valenzband aufweisen. Dort hat das energetisch am höchsten liegende A-Valenzband Γ_9 -Symmetrie, während B und C-Valenzband Γ_7 -Symmetrie aufweisen. Auch in ZnO hat es daher seit Thomas und Hopfield eine große Kontroverse um die korrekte Reihenfolge der Valenzbänder gegeben [Bir59, Lia68]. Die aktuellsten Publika-

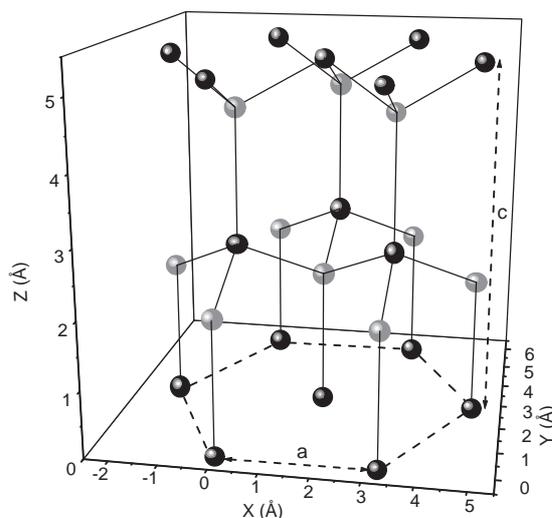


Abbildung 3.1.: Die Struktur von ZnO [Lei03b]. Die c-Achse liegt in z-Richtung die Gitterkonstante a entspricht einer Kante des Sechsecks in der xy-Ebene. Zinkatome sind schwarz, Sauerstoffatome grau dargestellt.

3. Zinkoxid (ZnO)

Bandlückenenergien:	
E_{GA}	3,4376 eV (T=1,6 K)
E_{GB}	3,4425 eV
E_{GC}	3,4813 eV
Brechungsindex	$n(1,03 \text{ eV})=1,94$; $n(3,06 \text{ eV})=2,24$
Temperaturabhängigkeit der Bandlücke bis 300 K	$E_G(T) = E_G(T = 0) - \frac{5,05 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \cdot T^2}{900\text{K} - T}$
Gitterkonstanten	$a=3,252 \text{ \AA}$; $c=5,231 \text{ \AA}$
Effektive Elektronenmasse	$m_e^*_{\parallel}=0,28 m_0$ $m_e^*_{\perp}=0,24 m_0$
Effektive Löchermasse	$m_{hh}^*=0,59 m_0$
Dielektrizitätskonstanten	$\epsilon(0)_{\perp c} = 7,8$ $\epsilon(\infty)_{\perp c} = 3,7$ $\epsilon(0)_{\parallel c} = 8,75$ $\epsilon(\infty)_{\parallel c} = 3,75$ $\overline{\epsilon(0)} = \epsilon(0)_{\perp}^{\frac{2}{3}} \cdot \epsilon(0)_{\parallel}^{\frac{1}{3}} = 8,105$ $\overline{\epsilon(\infty)} = \epsilon(\infty)_{\perp}^{\frac{2}{3}} \cdot \epsilon(\infty)_{\parallel}^{\frac{1}{3}} = 3,717$
Energie des longitudinalen optischen Phonons bei T=300 K	$E_{LO}=71,5 \text{ meV}$
Schmelzpunkt	2248 K
Dichte	$5,67526(19) \text{ g cm}^{-3}$ bei 293 K

Tabelle 3.1.: Materialeigenschaften von ZnO [Mey04].

tionen zu dieser Kontroverse stammen aus den vergangenen 10 Jahren. Zunächst publizierten Reynolds *et al.* [Rey99] Magneto-PL sowie Magneto-Reflexionsmessungen an ZnO Einkristallen und erklärten ihre Ergebnisse mit einer Γ_9 , Γ_7 , Γ_7 -Reihenfolge. Diese Ergebnisse wurden von Lambrecht *et al.* [Lam02] jedoch anders interpretiert, nachdem diese in theoretischen Berechnungen eine negative Spin-Orbit-Aufspaltung für die beiden oberen Valenzbänder ermitteln konnten. Diese negative Aufspaltung führten sie auf die Beteiligung der 3d-Orbitale zurück, welche in ZnO lediglich 7 eV unter dem Valenzband liegen. Eine recht aufwendige experimentelle Analyse von Rodina *et al.* [Rod04] konnte diese theoretischen Ergebnisse bestätigen, so dass nach momentanem Stand der Forschung eine Γ_7 , Γ_9 , Γ_7 -Valenzbandreihenfolge, wie von Thomas und Hopfield bereits 1960 publiziert, die tatsächlich in ZnO vorliegende Valenzbandreihenfolge ist (siehe Abb. 3.2).

Eine herausragende Eigenschaft von undotiertem ZnO ist, dass dieses intrinsisch n-leitend ist. Dies wurde in der Vergangenheit auf intrinsische Störstellen wie Zink im Zwischengitter

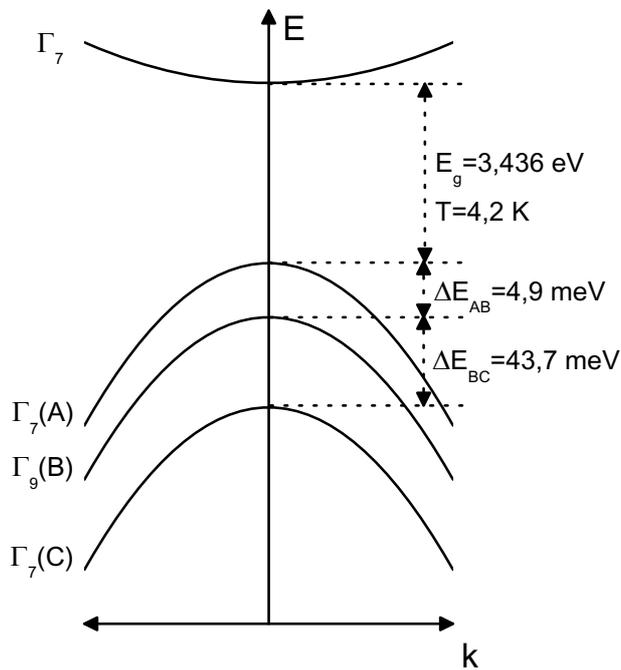


Abbildung 3.2.: Bandstruktur und Bandsymmetrie von hexagonalem ZnO [Mey04].

(Zn_i) oder Sauerstoffleerstellen zurückgeführt. Dabei wurden sowohl die Zinkatome im Zwischengitter aufgrund von Ionendiffusion oder Größenüberlegungen [Cho76, Hag76], als auch die Sauerstoffleerstellen aufgrund von Berechnungen der Reaktionsraten [Mah83] oder elektrischen und Halleffektmessungen [Zie81] als vorherrschende Störstellen vorhergesagt. Theoretische Berechnungen von Van de Walle und Kohan *et al.* [vdW01, Koh00] favorisieren Sauerstoff- und Zinkleerstellen als häufigste intrinsische Defekte, wobei die Zinkleerstelle als tiefer Akzeptor wirken soll. Die Autoren folgern des Weiteren, dass die Sauerstoffleerstelle, obwohl ein Donator, nicht die Ursache der intrinsischen n-Leitung des ZnO ist. Sie bildet vielmehr eine tiefe Störstelle, welche negativ-U-Charakter aufweist, was bedeutet, dass nur ein Übergang vom 2+ in den 0-Ladungszustand stattfindet. Das Niveau liegt ca. 1,5 eV unterhalb des Leitungsbandes, die Leerstelle kann somit nicht Ursache der n-Leitung sein. Es wird vielmehr eine extrinsische Ursache postuliert, nämlich der Einbau von Wasserstoff als flacher Donator, da bei allen bislang üblichen Kristallzüchtungsmethoden Wasserstoff in ausreichenden Mengen während des Wachstums angeboten wird. Diese Vorhersagen konnten auch experimentell unterstützt werden, so konnten Leiter *et al.* [Lei03a] mittels optisch detektierter Magnetresonanz eine grüne Lumineszenzbande auf die Sauerstoffleerstelle zurückführen und somit belegen, dass diese eine tiefe Störstelle ist, und Hofmann *et al.* [Hof02] zeigten, dass Wasserstoff durchaus als flacher Donator in signifikanten Konzentrationen in ZnO-Einkristallen vorkommt. Allerdings konnte von Meyer *et al.* [Mey04] auch gezeigt werden, dass dieser flache Wasserstoffdonator durch einen Ausheilsschritt bei Temperaturen um 700 °C aus den Proben entfernt werden

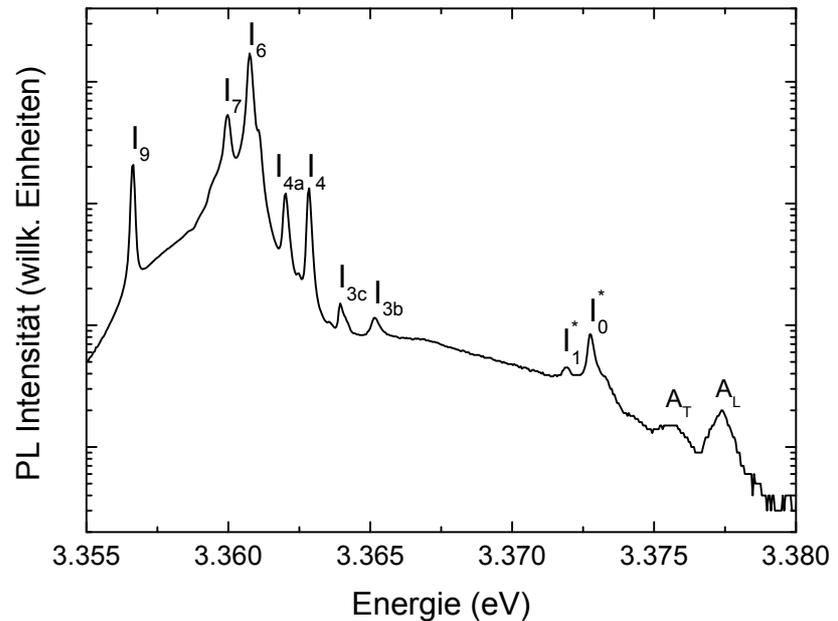


Abbildung 3.3.: Beispielhaftes PL-Spektrum ($T = 4,2$ K) des exzitonenreichen Bereiches einer ZnO-Probe (Cermet Einkristall).

kann, was von den Autoren zur Identifikation der Photolumineszenzlinie I_4 genutzt wurde.

Neuere Daten favorisieren wiederum Zink im Zwischengitter als flachen Donator in ZnO. In zinkreichen ZnO-Proben findet sich man hohe n-Leitfähigkeit sowie die Rekombinationslinie I_{3a} . Beides kann auf Zink als Donator im Zwischengitter sowie ein daran gebundenes Exziton zurückgeführt werden [Mey06, San07].

Neben dem Wasserstoff können Elemente der Gruppe III (Al, Ga, In) und Gruppe VII (F, Cl, B) auf dem jeweiligen Platz III_{Zn} oder VII_O als flache Donatoren wirken. Zu den flachen Donatoren existieren in ZnO donatorgebundene Exzitonen (Beispielspektrum Abb. 3.3), von denen einige schon bestimmten Donatoren ($I_4=H$, $I_{5/6}=Al$, $I_8=Ga$, $I_9=In$) zugeordnet werden konnten [Alv03a, Pfi02, Mey04, Str04, Mül08], siehe dazu auch Tab. 3.1. Des Weiteren nimmt man von den Linien I_0 bis I_3 an, dass sie vermutlich aufgrund ihrer geringen Lokalisierungsenergie von an ionisierte Donatoren gebundenen Exzitonen hervorgerufen werden. Für I_2 und I_3 konnte bereits eine Identifikation mit magnetooptischen Messungen durchgeführt werden [Rod04].

Als flache Akzeptoren kommen die Elemente der Gruppe I (Li, Na, K) und Gruppe V (N, P, As) auf dem jeweiligen Platz I_{Zn} oder V_O in Frage. Natrium und Lithium auf Zinkplatz bilden tiefe Akzeptorniveaus [Lei03b] mit Aktivierungsenergien von 600 meV (Na) und 800 meV (Li). Stickstoff, Phosphor und Arsen auf Sauerstoffplatz gelten als erfolgversprechendere Kandidaten für p-Leitung in ZnO. Stickstoff als erfolgversprechendster Kandidat dieser drei wurde bereits eingehender untersucht, wobei einige Hinweise auf einen flachen Akzeptor mit ~ 160 meV Bindungsenergie gefunden wurden. In PL-Messungen zeigen N-dotierte

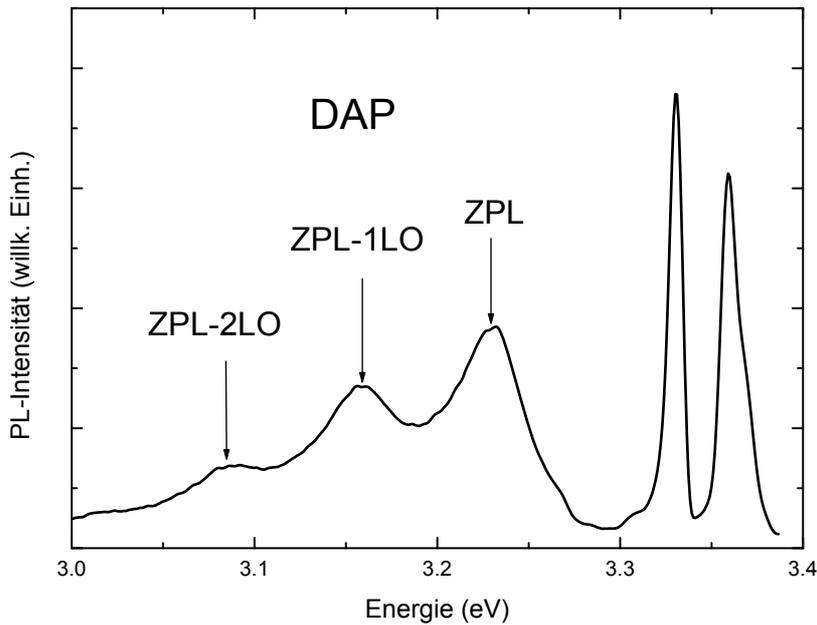


Abbildung 3.4.: Typisches PL-Spektrum einer N-dotierten CVD-ZnO Probe [Zeu02].

ZnO-Proben eine Donator-Akzeptor-Paarrekombination [Mey04, Zeu02]. Ein entsprechendes Spektrum ist in Abb. 3.4 zu sehen. Die Nullphononenlinie und die nachfolgenden Phononenrepliken stehen im Verhältnis $1 : 0,73 : 0,38$, was einem *Huang-Rhys-Faktor* von $S = 0,75$ entspricht. Andere Arbeiten haben in N-dotierten Proben eine Lumineszenz bei $\sim 3,31$ eV gefunden und führen diese auf ein akzeptorgebundenes Exziton zurück [Rom03, Loo02, Rom04]. Allerdings wurde diese Lumineszenz auch in P, As und Li-dotiertem ZnO gefunden, und neuere Publikationen identifizieren diese Lumineszenz als Elektron-Akzeptor-Rekombination mit einem Oberflächen- oder Versetzungslinienakzeptor [Sch08, All08].

Ein weiteres charakteristisches Merkmal von Zinkoxid ist die grüne Lumineszenz von Zinkoxid. Damit wird eine breite grüne Lumineszenzbande mit einem Maximum bei 2,45 eV bezeichnet. Die Ursache dieser Lumineszenz ist Bestandteil kontroverser Diskussionen. Sie wird einerseits auf einen Intradefektübergang der Sauerstofflücke, andererseits auf Cu als tiefe Störstelle zurückgeführt [Lei03b].

3. Zinkoxid (ZnO)

Linie	Wellenlänge [nm]	Energie [eV]	Lokalisierungsenergie [meV]	TES* Separation ($2P_{xy} - 1S$) [meV]	Donatorbindungsenergie [meV]	Chemische Identität
A_L^\dagger	367,12	3,3772				
A_T^\dagger	367,26	3,3759				
I_0	367,63	3,3725	3,4			
I_1	367,71	3,3718	4,1			
I_{1a}	368,13	3,3679	8,0			
I_2^\ddagger	368,19	3,3674	8,5			
I_3^\ddagger	368,29	3,3665	9,4			
I_{3a}	368,34	3,3660	9,9			
I_4	368,34	3,3628	13,1	34,1	46,1	H
I_5	368,86	3,3614	14,5			
I_6	368,92	3,3608	15,1	38,8	51,55	Al
I_{6a}	368,96	3,3604	15,5	40,4	53	
I_7	369,01	3,3600	15,9			
I_8	369,03	3,3598	16,1	42,1	54,6	Ga
I_{8a}	369,08	3,3593	16,6			
I_9	369,37	3,3567	19,2	50,6	63,2	In
I_{10}	369,76	3,3531	22,8	60,2	72,6	
I_{11}	370,28	3,3484	27,5			

* *Two-electron-satellite*

$^\dagger A_L$ und A_T sind die longitudinalen und transversalen Energieniveaus der freien A-Exzitonen. A_T ist die Referenzlinie zur Bestimmung der Lokalisierungsenergie.

$^\ddagger I_2$ und I_3 werden auf an ionisierte Donatoren gebundene Exzitonen zurückgeführt.

Tabelle 3.2.: Bekannte exzitonische Linien in ZnO

4. Experimenteller Aufbau

4.1. Der Photolumineszenz-Messplatz

Die verwendete Versuchsanordnung besteht im Wesentlichen aus einem Helium-Cadmium-Laser, welcher als Anregungslichtquelle dient, einem Heliumbad-Kryostaten, in welchem die zu untersuchenden Proben auf bis zu 1,5 K herunter gekühlt werden können, sowie einem Monochromator mit angeschlossenem Photomultiplier. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 4.1 dargestellt.

Der HeCd-Laser ist ein Omnicrome 3074 mit einer spezifizierten Ausgangsleistung von 10 mW bei 325 nm. Da der Laser noch zu viele störende Nebenlinien erzeugte, wurde ein zusätzlicher 326 nm-Interferenzfilter eingesetzt, wodurch die effektive Leistung des Lasers auf ca. 5 mW reduziert wurde.

Der Laserstrahl wurde so fokussiert, dass auf der Probe eine Fläche von $0,05 \text{ mm}^2$ bestrahlt wurde. Die effektive Leistung lag somit bei etwa 5 W/cm^2 . Der Laserstrahl wurde des Weiteren von einem Zerhacker in ein Rechtecksignal mit einer Frequenz von etwa 77 Hz zerlegt. Diese Frequenz wurde direkt als Referenzsignal auf den Lock-In-Verstärker, einen EG&G Instruments 7260, gegeben.

Die Proben selbst befanden sich in einem Oxford Instruments Helium-Badkryostat mit einem spezifizierten Temperaturbereich von 1,5-300 K.

Das von der Probe emittierte Licht wurde mit einem Jobin Yvon THR 1000 Monochromator zerlegt und in einem Hamamatsu R375 Photomultiplier in ein elektrisches Signal gewandelt. Dieses wurde vorverstärkt und mit dem Lock-In-Verstärker selektiv weiter verstärkt. Das Signal des Lock-In-Verstärkers wurde mit einem Messrechner mittels einer GBIP-Karte und Labview ausgelesen.

4.1.1. Die Bestandteile im Einzelnen

- Omnicrome 3074 HeCd-Laser mit einer Linie bei 325 nm. Die spezifizierten Ausgangsleistung lag bei 10, die gemessenen Ausgangsleistungen bei 17 mW.
- HMS Zerhacker, Modell SRS SR 540. Die eingestellte Frequenz war 77 Hz.
- Oxford MD3 Helium-Badkryostat mit einem Temperaturbereich von 1,5 bis 300 K.

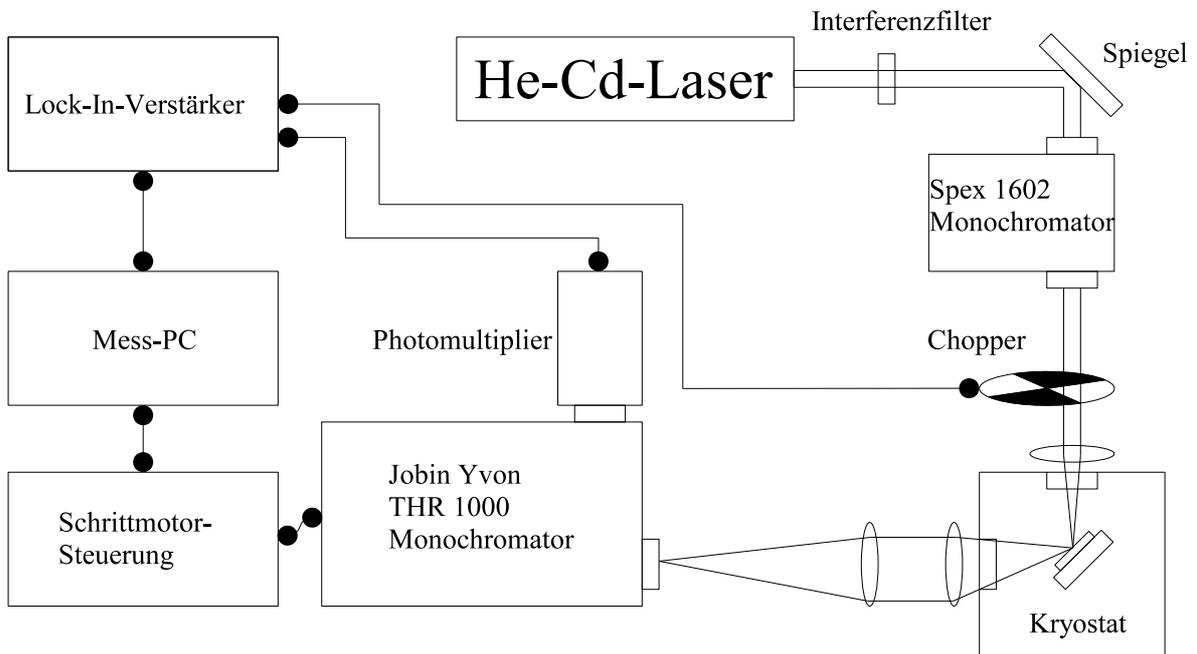


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau des Photolumineszenz-Messplatzes.

- Oxford ITC502 Temperaturregler. Dieser war mit einem Temperatursensor und einer Heizung im Inneren des Kryostaten verbunden und ermöglichte es so, die Temperatur der Probenkammer zu messen und zu variieren.
- Lock-In-Verstärker EG&G 7260. Hier wurden Verstärkung, Phasenlage, Empfindlichkeit und Integrationszeit eingestellt. Die Integrationszeit betrug dabei typischerweise 200-500 ms.
- Monochromator Jobin-Yvon THR 1000 mit 1 m Brennweite. Der Monochromator wurde mit einem 2400 1/mm Gitter mit einer Blaze-Wellenlänge von 330 nm betrieben. Die maximale Auflösung betrug 0,004 nm bei 10 μm Spaltbreite.
- Photomultiplier Hamamatsu R375. Dieser Detektor ist geeignet für Wellenlängen von 160-850 nm. Die maximale Empfindlichkeit besteht bei 420 nm. Im Bereich von 300-500 nm ist die Empfindlichkeit näherungsweise konstant. Die maximale Spannung, welche sich über 10 Dynoden verteilt, beträgt 1000 V.
- Diverse Linsen (Suprasil II) mit 5 und 20 cm Brennweite, Filter, Vakuumpumpen, Schrittmotoren mit Schrittmotoransteuerung sowie PC mit GBIP-Karte.

5. Experimente

In Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl ZnO-Proben mittels Photolumineszenz spektroskopiert, und dabei wurden immer wieder exzitonische Rekombinationslinien an bisher wenig oder nicht dokumentierten Energiepositionen gemessen. Im folgenden Abschnitt wird versucht, einige dieser unbekannteren Rekombinationslinien zu identifizieren sowie die übrigen gemessenen Rekombinationslinien, deren Identifizierung noch nicht möglich war, zusammenzufassen.

5.1. Lokalisierte B-Valenzband-Exzitonen in Cermet Einkristalle

ZnO-Einkristalle des Herstellers Cermet weisen gegenüber allen anderen kommerziell erhältlichen ZnO-Einkristallen ein abweichendes Wachstumsverfahren auf. Während alle übrigen Hersteller am Markt ZnO-Einkristalle durch hydrothermale Wachstumsverfahren herstellen, verwendet Cermet ein sogenanntes „*Pressurized Melt Growth*“-Verfahren. Dieses Verfahren umgeht die bei einem hydrothermalen Verfahren immer vorhandenen Verunreinigungen durch Kalium oder Lithium-Lauge und sollte somit prinzipiell einen reineren Einkristall erzeugen können. In der Literatur finden sich Arbeiten von Teke *et al.* [Tek04] sowie Reynolds *et al.* [Rey04], die sich recht ausführlich insbesondere mit den exzitonischen Rekombinationslinien eines solchen Einkristalls auseinandersetzen. Auf die dort gezogenen Schlussfolgerungen wird im Folgenden noch eingegangen.

5.1.1. Tieftemperatur-Photolumineszenz

Das Photolumineszenzspektrum der bandkantennahen Rekombinationslinien eines *Cermet*-Einkristalls ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Bemerkenswert an diesem Spektrum ist einerseits die Vielzahl an Rekombinationslinien, andererseits aber insbesondere die niedrige Linienbreite von etwa $140 \mu\text{eV}$, die es überhaupt erst ermöglicht, weiterführende Spektroskopie durchzuführen, ohne mit starken Überlappungseffekten kämpfen zu müssen. Üblicherweise sind die Energiepositionen der Rekombinationslinien anhand der Position des freien Exzitons zu kalibrieren. Leider ist dies bei derartig schmalen Linienbreiten ein schwieriges Unterfangen, da die freien Exzitonen üblicherweise, und so auch in dieser Probe, deutlich größere Linienbreiten als die gebundenen Exzitonen aufweisen und somit einen entsprechend großen Fehler in

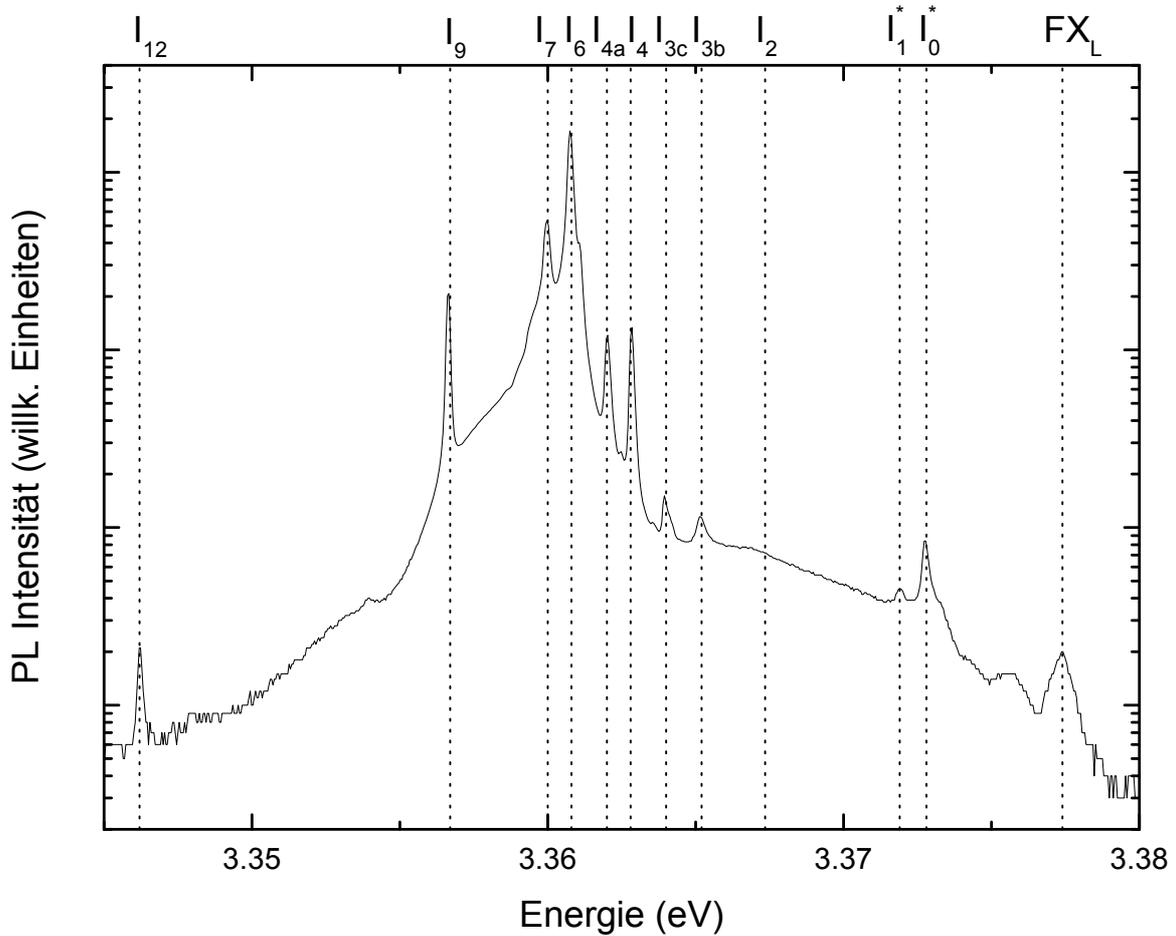
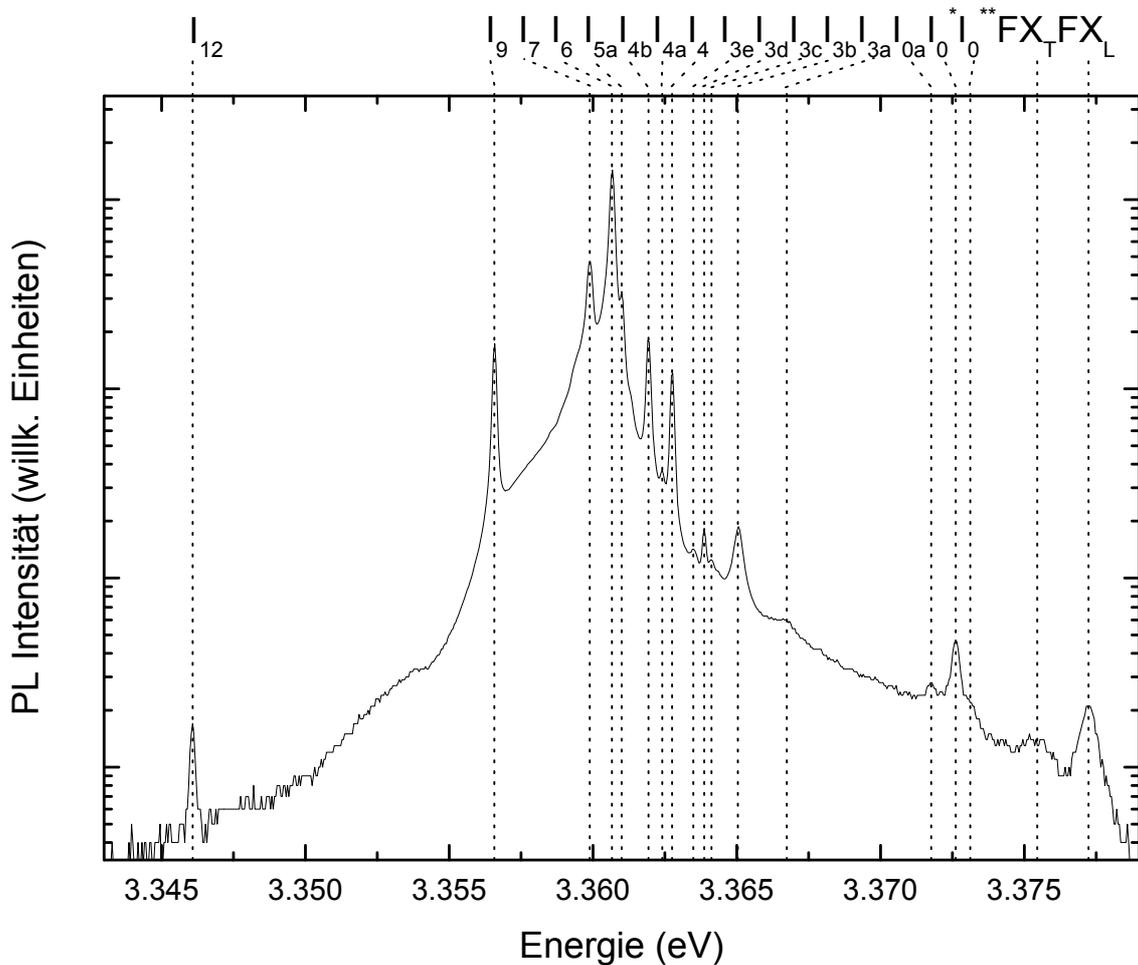


Abbildung 5.1.: Photolumineszenzspektrum eines Cermet-Einkristalls bei $T = 4,2$ K.

die exakte Energieposition einbringen. Ein Ausweg aus diesem Dilemma, welcher eine gute Vergleichbarkeit mit bereits publizierten Daten ermöglicht, ist die Rekombinationslinie I_9 bei 3,3567 eV. Diese Linie ist meistens in einem relativ weiten Energiebereich die einzige Linie, die Verwechslungsgefahr ist daher relativ gering. Es bietet sich daher bei Proben, welche die Rekombinationslinie I_9 aufweisen, an, diese als Kalibrierungslinie heranzuziehen und auf 3,3567 eV festzulegen. Dies ermöglicht die Zuordnung der übrigen Rekombinationslinien zu bereits veröffentlichten Daten.

Die so durchgeführte Kalibrierung ergibt im exzitonischen 5K-Spektrum des Cermet-Einkristalls neben I_9 die weiteren bekannten Rekombinationslinien I_7 , I_6 , und I_4 . Zwei weitere Rekombinationslinien liegen sehr nahe an den Positionen von I_1 sowie I_0 , allerdings bei etwa 0,2-0,3 meV höheren Energien, daher werden sie mit I_{0a} und I_0^* benannt. Außerdem weist das Spektrum Rekombinationen auf, deren Linienpositionen noch nicht tabelliert sind. Diese liegen bei 3,3621 eV, 3,3640 eV und 3,3652 eV und werden mit I_{4a} , I_{3c} und I_{3b} benannt.

Abbildung 5.2.: Photolumineszenzspektrum eines Cermet-Einkristalls bei $T=10$ K.

5.1.2. Temperaturabhängige Photolumineszenz

Erwärmt man die Probe und führt weitere Photolumineszenzmessungen bei höheren Temperaturen durch, so treten im Spektrum weitere, offenbar thermisch aktivierte Photolumineszenzlinien auf. Ein Spektrum mit sämtlichen identifizierbaren Linien ist in Abbildung 5.2 dargestellt, es wurde bei einer Messtemperatur von 10 Kelvin aufgenommen. Abbildung 5.3 zeigt die temperaturabhängige Photolumineszenz von 5 bis 80 Kelvin. Die Rekombinationen lassen sich grob in 2 Gruppen einteilen: Rekombinationen mit thermisch aktivierter Zunahme und thermisch aktiviertem Zerfall, die mit steigender Temperatur zunächst an Intensität gewinnen und erst bei höheren Temperaturen abnehmen, und Rekombinationen mit thermisch aktiviertem Zerfall, die mit steigender Temperatur lediglich an Intensität verlieren. Dazu wurden von allen identifizierbaren Photolumineszenzlinien der Spektren Arrheniusplots erstellt, in denen die Intensität der Photolumineszenzlinie gegen $1000/T$ aufgetragen wird.

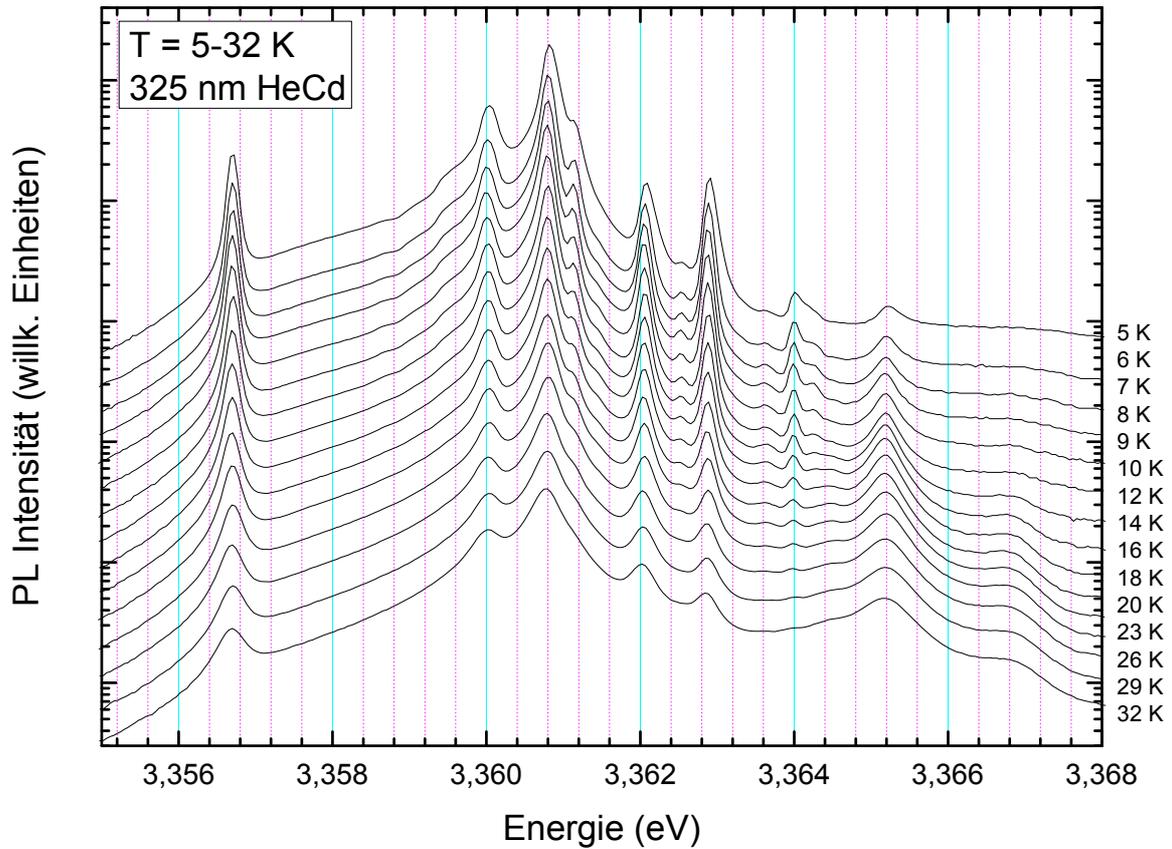


Abbildung 5.3.: Temperaturabhängiges Photolumineszenzspektrum eines Cermet-Einkristalls von $T=5$ K bis $T=32$ K. Die Energieposition der Linien wurde dabei bei steigender Temperatur um die Verschiebung der Bandlücke korrigiert, so dass die Linien bei allen Temperaturen an den gleichen Energiepositionen liegen.

Die Intensität der Photolumineszenzlinien in Abhängigkeit der Temperatur lässt sich durch folgende Formel beschreiben:

$$I(T) = \frac{A_0}{1 + \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)} \cdot \left(A_{n+1} + \frac{2}{1 + \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \right). \quad (5.1)$$

Dabei beschreibt der erste Bruch den thermischen Zerfall der Intensität mit insgesamt n Zerfallsenergien, während die große Klammer eine thermisch aktivierte Zunahme der Intensität mit einer Aktivierungsenergie E_a beschreibt. Die Variablen A_0 bis A_{n+1} haben keine direkte physikalische Bedeutung und werden daher einfach durchnummeriert. Mit dieser Formel wurden die Intensitätsverläufe der Photolumineszenzlinien angepasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 und 5.5 dargestellt. Leider sind die so ermittelten Aktivierungsenergien für die Rekombinationslinien niedriger Intensität mit einem recht großen Fehler behaftet, da die temperaturabhängige Intensität der Untergrundlumineszenz einen recht großen Beitrag dar-

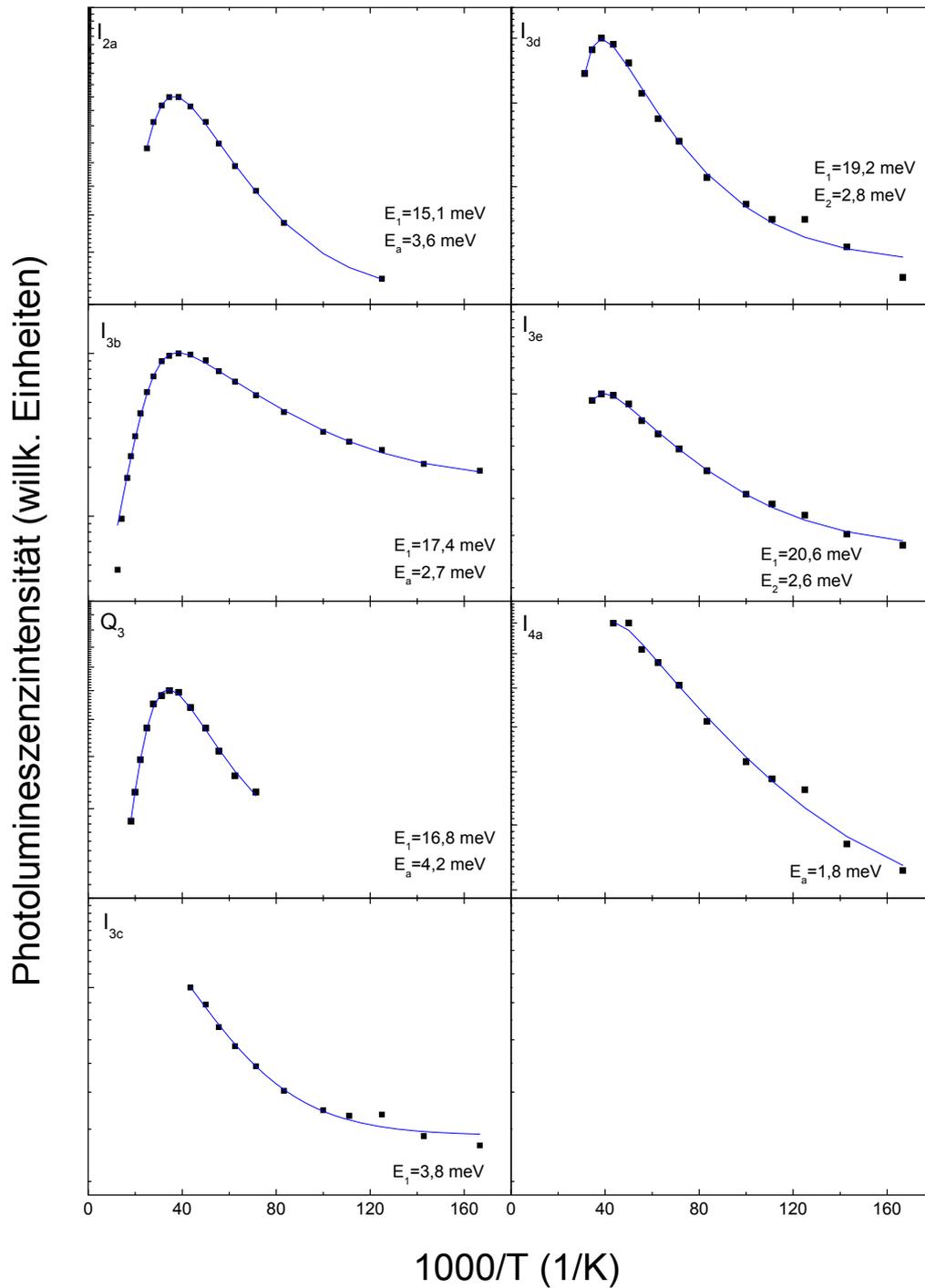


Abbildung 5.4.: Arrhenius-Plots der Rekombinationslinien des Cermet ZnO-Substrates, welche vor dem thermischen Zerfall zunächst eine thermisch aktivierte Intensitätszunahme zeigen.

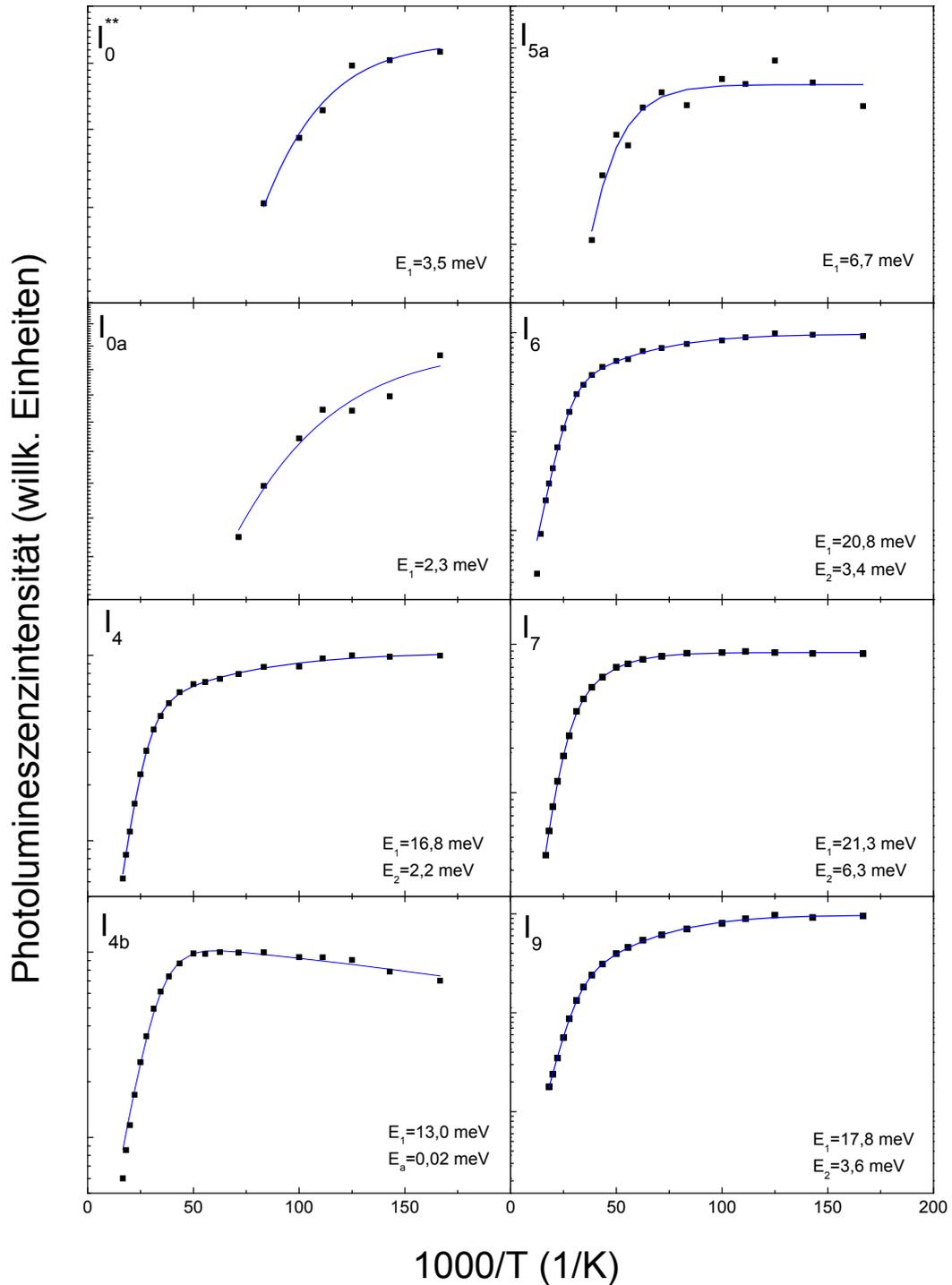


Abbildung 5.5.: Arrhenius-Plots der Rekombinationslinien des Cermet ZnO-Substrates, welche (bis auf I_0) lediglich thermisch zerfallen.

stellt. Der Effekt betrifft daher insbesondere die Rekombinationslinien I_{3c} , I_{3d} , I_{3e} , I_{4a} und I_{5a} .

5.1.3. Identifizierung der Rekombinationslinien

Aus der Analyse der temperaturabhängigen Messungen ist nun eine Identifizierung der Rekombinationslinien möglich. Dies fällt am leichtesten bei den Linien, welche wenig bis gar keinen thermisch aktivierten Anstieg der Lumineszenz zeigen und deren Zerfallsenergien zwischen 16 und 21 meV liegen, nämlich I_9 , I_7 , I_6 , I_{4b} sowie I_4 . Bei diesen handelt es sich um Rekombination von an neutrale Störstellen gebundene Exzitonen, wobei I_4 , I_6 und I_9 bereits auf die Donatoren Wasserstoff, Aluminium sowie Indium zurückgeführt werden konnten [Mey04]. Die Rekombinationslinie I_7 wird zwar häufig in ZnO-Einkristallen beobachtet, die chemische Identität des zugrundeliegenden Donators ist aber noch ungeklärt. Über die Rekombinationslinie I_{4b} findet sich keine Literatur, es scheint sich um eine eher selten in Einkristallen vorkommende zugrundeliegende Störstelle zu handeln. Lediglich bei Teke *et al.* [Tek04], der ebenfalls Cermet-Einkristalle untersucht hat, findet sich diese Rekombinationslinie ebenfalls unter der Bezeichnung $D_3^0X_A$. Allerdings fehlt in den Spektren von Teke die Rekombinationslinie I_4 , da die zur Analyse verwendete ZnO-Probe bei 600 °C getempert wurde und eine solche Behandlung nach Meyer *et al.* [Mey04] zum Verschwinden der Linie I_4 sowie des zugrundeliegenden Wasserstoffdonators führt.

Im Temperaturbereich bis 18 Kelvin lassen sich weiterhin die Rekombinationslinien I_0^{**} , I_0^* sowie I_{0a} , welche Zerfallsenergien zwischen 2 und 4 meV aufweisen, als Exzitonen, welche an ionisierte Donatoren gebunden sind, identifizieren.

Die Rekombinationslinien I_{3c} , I_{3d} , I_{3e} und I_{4a} , deren Aktivierungsenergien aufgrund der niedrigen Intensitäten, wie erwähnt, einen recht großen Fehler aufweisen, sind vermutlich angeregte Zustände bzw. Rotationszustände der donatorgebundenen Exzitonen. Eine Abschätzung für die Vibrations- und Rotationsenergien der gebundenen Exzitonen erhält man, indem man die Schwingungsenergien analog zu Molekülschwingungen berechnet. Dazu verwendet man ein von Kratzer entwickeltes Potenzial [Kra20],

$$V(r) = -2D \left(\frac{a}{r} - \frac{a^2}{2r^2} \right), \quad (5.2)$$

mit dem Donator-Loch-Abstand a beim Potenzialminimum D , wobei D somit auch der Lokalisierungsenergie entspricht. Die Vibrations- und Rotationszustände erhält man nun nach Rühle *et al.* [Rüh78] aus der Formel

Rekombinationslinie	ν	J	Energie (meV)	angeregte Rekombination	
				theor.	exp.
I ₉ (3,3567 eV)	0	1	2,04	3,35874 eV	
	0	2	2,57	3,35927 eV	
	1	0	2,14	3,35884 eV	
	1	1	2,58	3,35928 eV	
	2	0	2,61	3,35931 eV	
I ₇ (3,3600 eV)	0	1	1,49	3,36149 eV	
	0	2	1,86	3,36186 eV	
	1	0	1,55	3,36155 eV	
	1	1	1,87	3,36187 eV	
	2	0	1,89	3,36189 eV	
I ₆ (3,3608 eV)	0	1	1,32	3,36216 eV	
	0	2	1,64	3,36250 eV	I _{4a} (3,3625 eV)
	1	0	1,37	3,36222 eV	
	1	1	1,65	3,36251 eV	I _{4a} (3,3625 eV)
	2	0	1,66	3,36252 eV	I _{4a} (3,3625 eV)
I _{5a} (3,3611 eV)	0	1	1,32	3,36242 eV	I _{4a} (3,3625 eV)
	0	2	1,64	3,36274 eV	
	1	0	1,37	3,36247 eV	I _{4a} (3,3625 eV)
	1	1	1,65	3,36275 eV	
	2	0	1,66	3,36276 eV	
I _{4b} (3,3621 eV)	0	1	1,17	3,36327 eV	
	0	2	1,45	3,36355 eV	I _{3e} (3,3636 eV)
	1	0	1,21	3,36331 eV	
	1	1	1,46	3,36356 eV	I _{3e} (3,3636 eV)
	2	0	1,47	3,36357 eV	I _{3e} (3,3636 eV)
I ₄ (3,3629 eV)	0	1	1,06	3,36396 eV	I _{3d} (3,3640 eV)
	0	2	1,31	3,36421 eV	I _{3c} (3,3642 eV)
	1	0	1,09	3,36399 eV	I _{3d} (3,3640 eV)
	1	1	1,31	3,36421 eV	I _{3c} (3,3642 eV)
	2	0	1,32	3,36422 eV	I _{3c} (3,3642 eV)

Tabelle 5.1.: Vibrations- und Rotationszustände der Rekombinationslinien I_{5a}, I_{4b} und I₄. Die theoretischen Daten sind mit Formel (5.3) berechnet.

$$E(\nu, J) = \frac{-\frac{2ma^2}{\hbar^2} D^2}{\left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \sqrt{\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(\frac{2ma^2}{\hbar^2} \right) D} \right]^2}, \quad (5.3)$$

wobei ν und J die Vibrations- bzw. Rotationsquantenzahlen sind. Die Masse m ist im Fall eines an einen neutralen Donator gebundenen Exzitons, das man nach Meyer *et. al* [Mey04] wie einen „Pseudo-Akzeptor“ mit eng gebundenem Elektron und Loch in weitem Orbit behandeln kann, die effektive Lochmasse. Mit den dort verwendeten Werten von $a = 0,8$ nm und $m = 0,7 m_0$ können nun für die Rekombinationslinien I_9 , I_7 , I_6 , I_{5a} , I_{4b} und I_4 die Vibrations- und Rotationsenergien berechnet und mit den möglichen Rotator-Rekombinationslinien verglichen werden. Dies ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Bemerkenswert ist hier die gute Übereinstimmung von den mit diesem einfachen Modell berechneten Daten mit den experimentellen Ergebnissen. Außerdem wird deutlich, dass es anhand der Energien nicht möglich ist, zwischen Rotations- und Vibrationszuständen zu unterscheiden, da beide energetisch überlappen. Vielmehr ergeben sich in der Summe der angeregten Zustände 2 Energiebereiche, die etwa 0,2-0,3 meV voneinander getrennt sind. Die höherenergetischen angeregten Zustände von I_{5a} sowie die niederenergetischen Zustände von I_{4b} können keinen experimentell beobachteten Rekombinationslinien zugeordnet werden, da ihr Energiebereich zu stark mit der Rekombinationslinie I_4 überlappt. Ähnliches gilt vermutlich für die meisten angeregten Zustände der Rekombinationslinien I_9 , I_7 und I_6 , die ebenfalls nicht vom Untergrund der stärkeren Rekombinationslinien separiert werden können. Im Fall von I_9 sind die angeregten Zustände andeutungsweise in der niederenergetischen Flanke von I_7 zu erkennen (siehe Abb. 5.2), können aber nicht direkt zugeordnet werden. Die Ergebnisse zu I_4 sind in Übereinstimmung mit Meyer *et. al* [Mey04], die ebenfalls den ersten Rotator-Zustand zu I_4 gemessen und berechnet haben.

Von besonderem Interesse sind weiterhin die Rekombinationslinien I_4^B , I_6^B sowie I_7^B , und möglicherweise auch I_{5a} , die leider zu dicht an der Rekombinationslinie I_6 sitzt und daher nicht korrekt ausgewertet werden kann. Diese Rekombinationslinien können als donatorgebundene Exzitonen identifiziert werden, bei denen das beteiligte Loch aus dem B-Valenzband kommt. Dabei kann eine Zuordnung von I_7 zu Q_3 , I_6 zu I_{3b} sowie I_{4b}/I_4 zu I_{2a} gemacht werden. Der Abstand zwischen A- und B-Valenzband-Exziton beträgt dabei jeweils etwa 4,5 meV, was mit Daten von Meyer *et. al* [Mey04] übereinstimmt, die ebenfalls diesen Abstand von 4,5 meV gefunden haben. Eventuell gehört hierzu auch das Paar I_9 und I_{5a} , allerdings tritt die Rekombinationslinie I_{5a} nicht intensiv genug in der Probe auf, um eine Unterscheidung in A- oder B-Exziton vorzunehmen. Auch die bereits bestimmten angeregten Zustände helfen hier nicht weiter, da die Rekombination bei 3,3625 eV sowohl ein angeregter Zustand von I_6 als

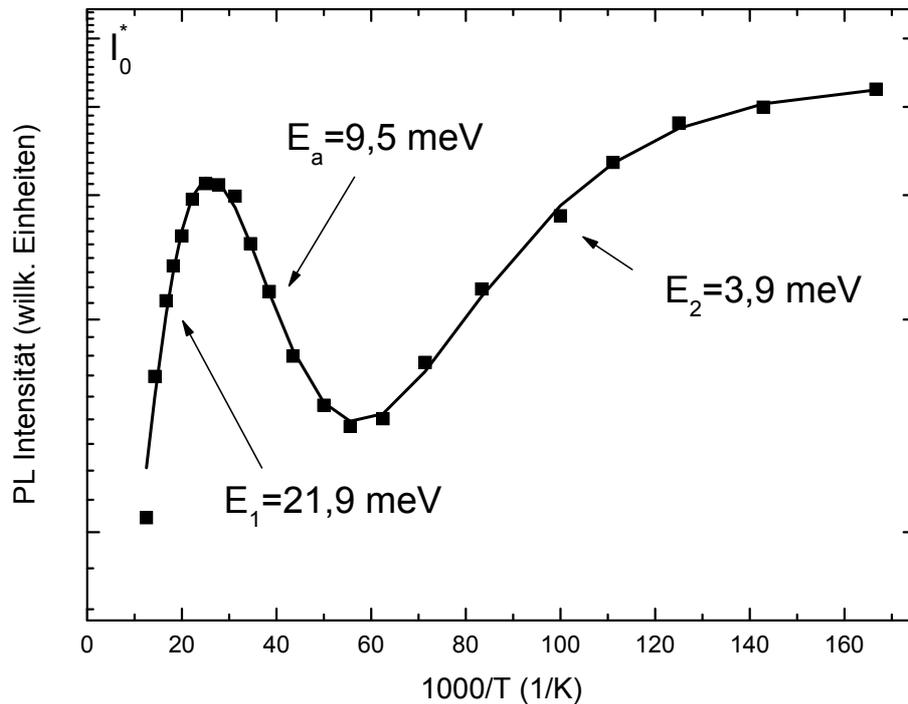


Abbildung 5.6.: Arrhenius-Plot der Photolumineszenzintensität von I_0^* .

auch von I_{5a} sein kann.

Einen Sonderfall stellt das temperaturabhängige Verhalten der Rekombinationslinie I_0^* dar. Der Arrheniusplot der Intensität dieser Rekombinationslinie ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Man erkennt, dass die Lumineszenz zwar zunächst mit einer Aktivierungsenergie von etwa 3,9 meV zerfällt, ab etwa 20 Kelvin jedoch wieder mit einer Aktivierungsenergie von etwa 10 meV zunimmt, bevor sie schließlich ab 40 Kelvin mit einer Aktivierungsenergie von etwa 22 meV endgültig zerfällt. Vermutlich handelt es sich hierbei um 2 unabhängige Rekombinationslinien, die zufällig an der gleichen Energieposition liegen. Bei tiefen Temperaturen handelt es sich dabei um ein an einen ionisierten Donator gebundenes Exziton, welches aufgrund seiner schwachen Lokalisierungsenergie von lediglich 3,0 meV sehr schnell zerfällt. Dazu passt die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie des thermischen Zerfalls von 3,9 meV.

Betrachtet man die ab 20 Kelvin auftretende Rekombinationslinie genauer, so fällt auf, dass sowohl die thermische Aktivierungsenergie etwa dem Abstand der Rekombinationslinie zum dominierenden gebundenen Exziton I_6 als auch die Aktivierungsenergie des thermischen Zerfalls der von I_6 entspricht. Darüber hinaus sind bei Temperaturen ab 50 Kelvin im Spektrum im Wesentlichen nur noch diese Lumineszenz, 2 freie Exzitonlinien, die Rekombinationslinie I_6 sowie deren B-Exziton-Rekombinationslinie I_6^B im Spektrum zu erkennen. Hierbei scheint es sich um einen angeregten Zustand des gebundenen Exzitons zu handeln. Nach Puls

Linie	Energieposition (eV)	Lokalisierungsenergie (meV)	Zerfall (meV)	Anstieg (meV)
FX _L	3,3774			
FX _T	3,3758			
I ₀ ^{**}	3,3733	2,5	3,5	
I ₀ [*]	3,3728	3,0	3,9	
I _{0a}	3,3720	3,8	2,3	
I _{4b} ^B	3,3669	13,8	15,1	3,6
I ₆ ^B	3,3652	15,5	17,4	2,7
I ₇ ^B	3,3645	16,2	16,8	4,2
I _{3c}	3,3642	11,6		3,8
I _{3d}	3,3640	11,8	19,2	2,8
I _{3e}	3,3636	12,2	20,6	2,6
I ₄	3,3629	12,9	16,8	
I _{4a}	3,3625	13,3		1,8
I _{4b}	3,3621	13,7	13,0	
I _{5a} /I ₉ ^B	3,3611	14,7/19,6	6,7	
I ₆	3,3608	15,0	20,8	
I ₇	3,3600	15,8	21,3	
I ₉	(3,3567)	19,1	17,8	
I ₁₂	3,3463	29,5		

Tabelle 5.2.: Rekombinationslinien in Cermet ZnO-Einkristallen. Alle Linienpositionen wurden anhand der Linie I₉ kalibriert, die auf den tabellierten Wert von 3,3567 eV verschoben wurde.

et. al [Pul83] gilt für die angeregten Zustände donatorgebundener Exzitonen folgende Formel:

$$E = E_G + 2R_D \left[a^2 - \frac{11}{8}a - \frac{s^2 t^2}{2} \sigma^{-1} \left(n_r + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{st^2}{a} \sigma^{-1}} \right)^{-2} \right]. \quad (5.4)$$

Dabei ist E_G die Bandlücke von ZnO, R_D der effektive Rydbergfaktor des Donators, $a = a_e/a_D$ das Verhältnis der Bohr'schen Radien der Elektronen des gebundenen Exzitons und des Donators, sowie n_r und l die Bahn- bzw. Drehimpulsquantenzahl des Exzitons, $\sigma = m_e^*/m_h^*$ das Massenverhältnis von Elektron und Loch. Die Variablen s und t des dabei verwendeten Kratzer-Potenzials (siehe Gleichung (5.2) [Kra20]) wurden ebenfalls von Puls *et. al* [Pul83] für Donator-Exziton-Komplexe in CdS mit $s=1,0136$ und $t=1,337$ gefittet. Diese Werte gelten jedoch sehr allgemein für Exziton-Störstellen-Komplexe und können daher auch für ZnO verwendet werden [Gut88]. Diese Formel muss zunächst für $n_r = 0$ und $l = 0$ an die Energieposition des donatorgebundenen Exzitons angepasst werden, dessen angeregte Zustände man berechnen möchte. Die zur Verfügung stehenden freien Parameter sind in gewissen Grenzen die effektive Rydbergkonstante R_D und das Verhältnis der Bohr'schen Radien a . Die

Rekombination	E_D (meV)	a	n_r	l	Energie (eV)
I ₄ (3,3628 eV)	51,6	0,775	1	0	3,3747
			0	1	3,3686
			1	1	3,3772
			0	2	3,3748
I ₆ (3,3608 eV)	53	0,775	1	0	3,3729
			0	1	3,3667
			1	1	3,3755
			0	2	3,3731
I ₇ (3,3600 eV)	53,55	0,775	1	0	3,3723
			0	1	3,3660
			1	1	3,3749
			0	2	3,3724
I ₉ (3,3567 eV)	55,8	0,775	1	0	3,3696
			0	1	3,3629
			1	1	3,3723
			0	2	3,3697

Tabelle 5.3.: Angeregte Zustände verschiedener gebundener Exzitonen in ZnO nach Gleichung (5.4)

Rydbergkonstante R_D des jeweiligen Donators sollte man eigentlich aus *Haynes' rule* [Mey04] errechnen können, allerdings zeigt sich, dass die daraus erhaltenen Werte etwas zu klein sind und eine Anpassung an die experimentellen Daten nicht mehr möglich ist. Erst mit leicht größeren Werten ist eine Anpassung möglich, im konkreten Fall von I₆ wurde für R_D ein Wert von 53 meV verwendet.

Für das Verhältnis der Bohr'schen Radien ist die anzupassende Größe der Bohr'sche Radius des gebundenen Exzitons r_e . Dieser sollte zwischen dem Bohr'schen Radius des freien Exzitons und dem des Donators liegen, was ein Verhältnis von $0,7 < a < 1$ zur Folge hat. Die Rekombinationsenergie von I₆ ließ sich mit einem Wert von $a = 0,775$ anpassen. Damit ergibt sich für $n_r = 1$ und $l = 0$ eine Rekombinationsenergie von $E = 3,3729$ meV, was hervorragend zu der gemessenen Rekombinationsenergie von $E = 3,3728$ meV passt. Bemerkenswert hierbei ist, dass der Zustand $n_r = 0$ und $l = 1$, der energetisch deutlich tiefer liegt, nicht oder zumindest schwächer angeregt wird. Dies stimmt mit den Daten aus Gutowski *et. al* [Gut88] überein, auch dort wurde die intensivste Lumineszenz vom angeregten Zustand mit $n_r = 1$ und $l = 0$ beobachtet. Die berechneten angeregten Zustände für verschiedene Lumineszenzen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Aus der Tabelle ist auch ersichtlich, dass die quantitativen Ergebnisse mit einer gewissen Vorsicht zu behandeln sind, da sie sehr stark von der effektiven Rydbergkonstanten R_D abhängen. Diese variiert für die berechneten Donatoren tatsächlich sehr viel stärker, als es für die Anpassung der Rekombinationsenergien nötig war.

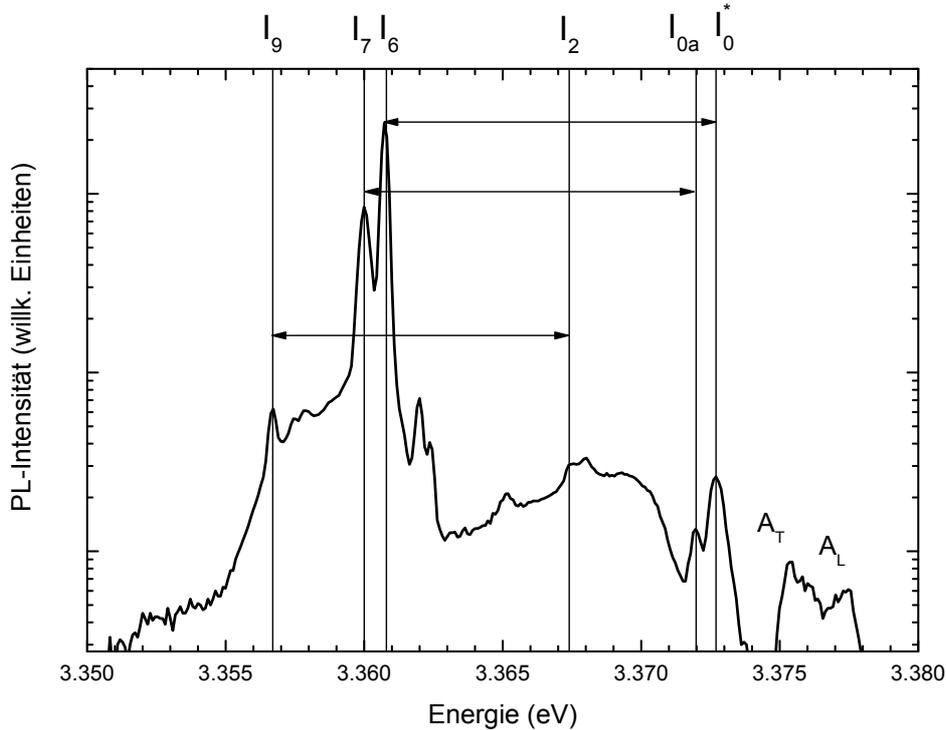


Abbildung 5.7.: Photolumineszenzspektrum eines homoepitaktisch gewachsenen ZnO-Dünnsfilms bei $T = 4,2$ K.

5.2. An ionisierte Donatoren gebundene Exzitonen in ZnO

In vielen Halbleitern folgen die Lokalisierungsenergien der Exzitonen, welche an ionisierte (D^+) und neutrale flache Donatoren (D^0) und Akzeptoren (A^0) gebunden sind, einer bestimmten Reihenfolge, z.B. $E_L(D^+X) < E_L(D^0X) < E_L(A^0X)$ in CdS [Nas70], oder $E_L(D^0X) < E_L(D^+X) < E_L(A^0X)$ in ZnSe [Mer72], eine Reihenfolge, die auch für GaN vorhergesagt wird [San97]. Diese Reihenfolge lässt sich als eine Konsequenz des jeweiligen Massenverhältnisses aus Elektron und Loch verstehen, $\sigma = m_e^*/m_h^*$, welches ein charakteristischer Wert für jeden Halbleiter ist. Aus diesem Massenverhältnis lassen sich die Lokalisierungsenergien der gebundenen Exzitonen als Funktion der Bindungsenergien der flachen Donatoren und Akzeptoren theoretisch vorhersagen. Zusätzlich ergibt sich aus dem Massenverhältnis die Stabilität der an ionisierte Donatoren und Akzeptoren gebundenen Exzitonen (siehe Kapitel 2.2 auf Seite 8).

Nachdem für die an neutrale Donatoren gebundenen Exzitonen in ZnO bereits ein linearer Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie des Donators und der Lokalisierungsenergie des Exzitons festgestellt werden konnte (*Haynes' rule* [Hay60, Mey04]), stellt sich natürlich die interessante Frage, ob sich eine solche Regel auch für die von neutralen Akzeptoren so-

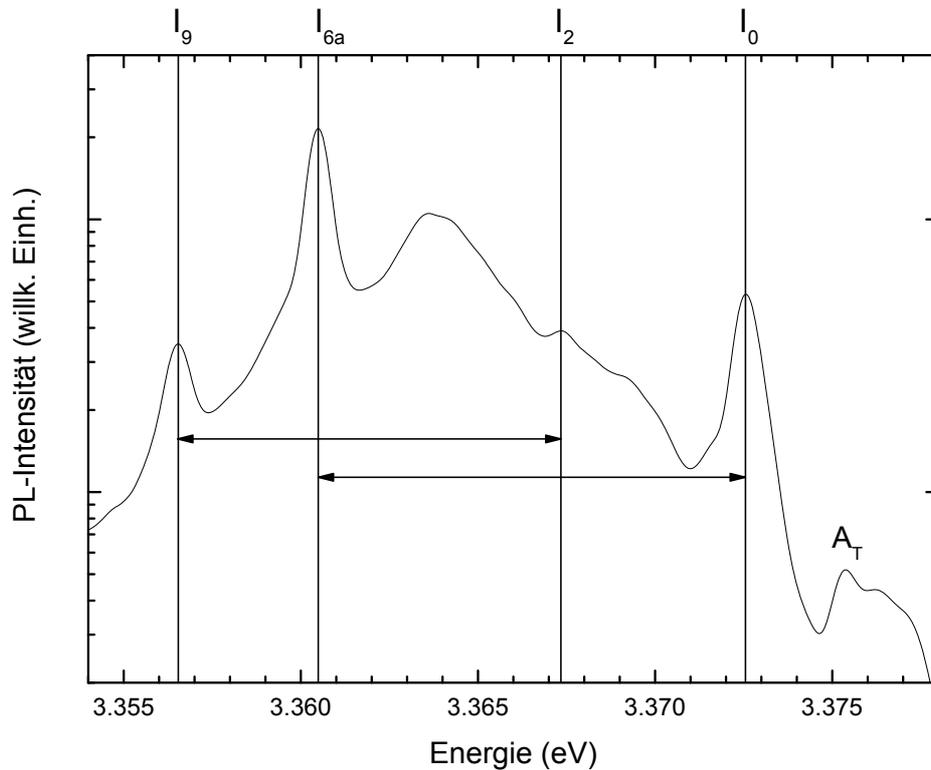


Abbildung 5.8.: Photolumineszenzspektrum eines auf Saphir-Substrat gewachsenen ZnO-Dünnsfilms bei $T = 4,2$ K.

wie ionisierten Donatoren lokalisierten Exzitonen aufstellen lässt. Für Akzeptoren scheitert eine mögliche Zuordnung daran, dass bisher kein gebundenes Exziton als akzeptorgebunden identifiziert werden konnte. In diesem Kapitel wird daher versucht, eine solche Identifizierung einiger an ionisierte Donatoren gebundener Exzitonen vorzunehmen, eine Zuordnung zu den an neutrale Donatoren gebundenen Exzitonen vorzunehmen und somit die Gültigkeit einer *Haynes' rule* für die an ionisierte Donatoren gebundenen Exzitonen festzustellen.

Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Proben analysiert, die aus verschiedenen Synthesemethoden stammen. Die untersuchten epitaktischen Filme wurden durch chemische Gasphasenepitaxie (CVD) auf ZnO-Substrate oder GaN-Template abgeschieden. Außerdem wurden aus der Gasphase gewachsene ZnO-Einkristalle untersucht, welche während des Wachstums mit Lithium und Natrium dotiert wurden, sowie mit verschiedenen Indium-Dosen implantierte ZnO-Einkristalle.

5.2.1. Photolumineszenzdaten

Abbildung 5.7 zeigt das Photolumineszenzspektrum einer homoepitaktisch gewachsenen ZnO-Probe, in der die dominierenden Rekombinationslinien I_7 und I_6 sind. Außerdem ist mit deut-

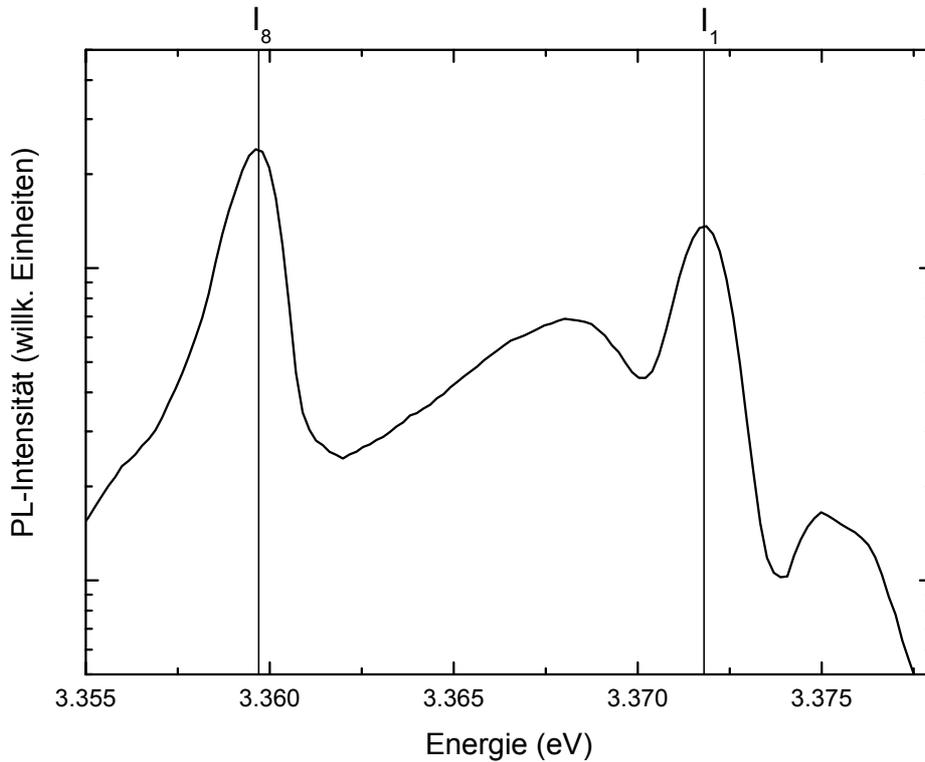


Abbildung 5.9.: Photolumineszenzspektrum eines auf GaN-Templat gewachsenen ZnO-Dünnsfilms bei $T = 4,2$ K.

lich niedrigerer Intensität die Rekombinationslinie I_9 im Spektrum zu erkennen. Dazu kommen zwei bei höheren Energien von 3,3728 und 3,3720 eV liegende, hier mit I_{0a} und I_0^* bezeichnete Rekombinationslinien. Auffällig ist, dass bei einem Fit mit Gauß'schen Funktionen sowohl das Intensitätsverhältnis I_6/I_7 als auch das Intensitätsverhältnis I_0^*/I_{0a} etwa 3 beträgt. Betrachtet man dazu im Vergleich das Photolumineszenzspektrum eines auf Saphir-Substrat gewachsenen Dünnsfilms (Abbildung 5.8), in welchem durch Al-Diffusion die Rekombinationslinie I_{6a} dominant ist, so ist auch die Rekombinationslinie I_0 besonders stark ausgeprägt. Zusätzlich tritt auch in diesem Spektrum die Rekombinationslinie I_9 auf, und auch hierzu findet sich wiederum die Rekombinationslinie I_2 im Spektrum. Betrachtet man hingegen das Spektrum eines ZnO-Dünnsfilms, der auf ein GaN-Templat gewachsen wurde, so führt dort die Diffusion von Ga aus dem Templat in die Schicht zu einer Dominanz der Rekombinationslinie I_8 , diese wiederum begleitet von der höherenergetischen Rekombinationslinie I_1 . In den Photolumineszenzspektren von mit Natrium oder Lithium dotierten ZnO-Einkristallen (Abbildung 5.10) findet sich schließlich, vermutlich aufgrund von Kompensationseffekten, die mit Indium verknüpfte Rekombinationslinie I_9 als dominante Rekombinationslinie, in beiden Fällen begleitet von I_2 als weitere starke Rekombinationslinie. Dabei ist das Intensitätsverhältnis von I_9 zu

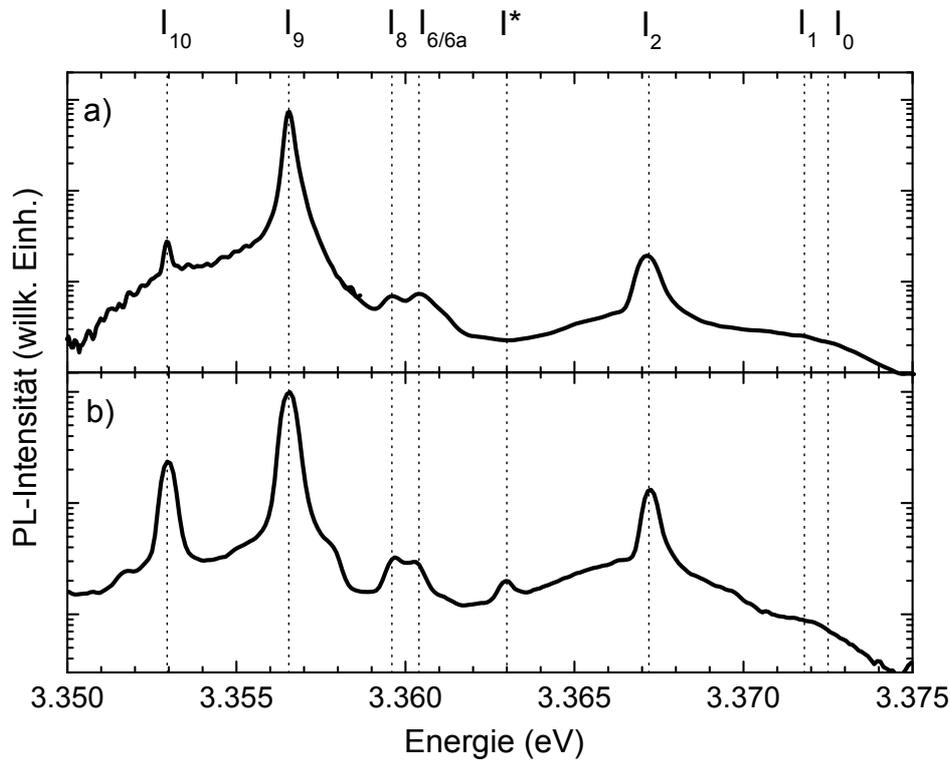


Abbildung 5.10.: Photolumineszenzspektren bei $T = 4,2$ K von ZnO Einkristallen, die während des Wachstums mit (a) Natrium oder (b) Lithium dotiert wurden.

I_2 in Natrium- wie Lithium-dotierten Proben sehr ähnlich. In den Lithium-dotierten Proben ist zudem die Rekombinationslinie I_{10} recht stark ausgeprägt, sowie zusätzlich eine schwache Rekombinationslinie, die hier mit I^* bezeichnet wird. Diese Rekombinationslinie I_9 tritt in Indium-implantierten ZnO-Einkristallen ebenfalls deutlich hervor.

In Abbildung 5.11 sind die Photolumineszenzspektren von zwei mit unterschiedlichen Indiumdosen von 10^{10} bzw. 10^{12} Ionen/cm² implantierten ZnO-Einkristallen dargestellt. Die Proben stammten aus Göttingen von Sven Müller, der diese Proben mit ¹¹⁵Indium implantierte, um die Rekombinationslinie I_9 eindeutig auf Indium zurückzuführen [Mul07, Mül08]. Wie in den Spektren zu erkennen ist, tritt diese mit höherer Implantationsdosis deutlich hervor. Dies gilt ebenfalls für die Rekombinationslinie I_2 , die ebenfalls eindeutig mit der Indiumimplantation korreliert ist. Die übrigen Rekombinationslinien des Spektrums zeigen in Abbildung 5.11 eine weitgehende Unabhängigkeit von der implantierten Indium-Dosis.

5.2.2. Magneto-PL

Um die Identität der Rekombinationslinien I_0 bis I_2 zu klären, wurden magnetooptische Messungen an den Rekombinationslinien vorgenommen. Diese ergeben ein schlüssiges Bild. In

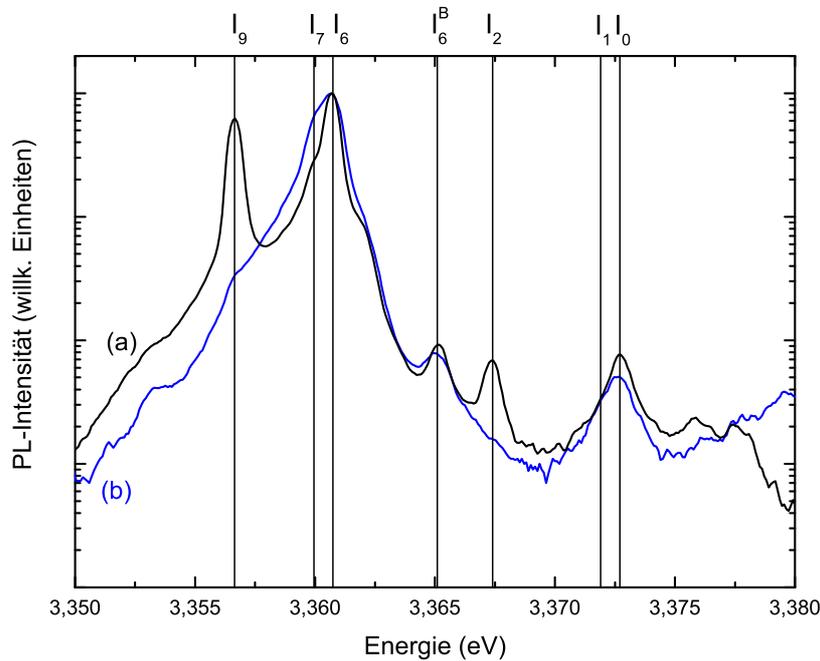


Abbildung 5.11.: Photolumineszenzspektrum von bei 700 °C ausgeheilten Indium-implantierten ZnO-Einkristallen, $T = 4,2$ K. Die Implantationsdosen betragen (a) 10^{12} Ionen/cm² und (b) 10^{10} Ionen/cm².

Abbildung 5.12 ist eine Magnetophotolumineszenzmessung der Rekombinationslinien I_0 und I_1 dargestellt, die von Markus Wagner an der TU Berlin durchgeführt wurde. Bei einem angelegten Magnetfeld erscheint bei beiden Rekombinationslinien eine zusätzliche Linie bei etwas niedrigerer Energie. Diese zusätzliche Linie ist leider im Fall von I_0 nicht besonders gut zu erkennen, da sie von I_1 überlagert wird. Die quantitative Analyse wird daher an der Magnetfeldaufspaltung der Rekombinationslinie I_1 durchgeführt, sie gilt aber genauso für I_0 . Die Extrapolation der Linienposition der niederenergetischen Zeeman-Komponente für $B=0$ ergibt eine vorhandene Nullfeldaufspaltung. Die Auswertung der experimentellen Daten ergibt für den I_1 -Komplex eine Aufspaltungsenergie von 0,92 meV. Dieser Wert stimmt hervorragend mit dem für I_2 und I_3 berichteten Wert [Rod04] von 0,98 meV überein. Da man außerdem keine lineare Aufspaltung in Voigt-Konfiguration ($B \perp c \parallel k$) sieht, wie man es für ein an einen neutralen Donator gebundenes Exziton erwarten würde [Str04], kann man zusammenfassend die Lumineszenzen I_0 bis I_2 als Exzitonen gebunden an ionisierte Donatoren identifizieren (D^+X).

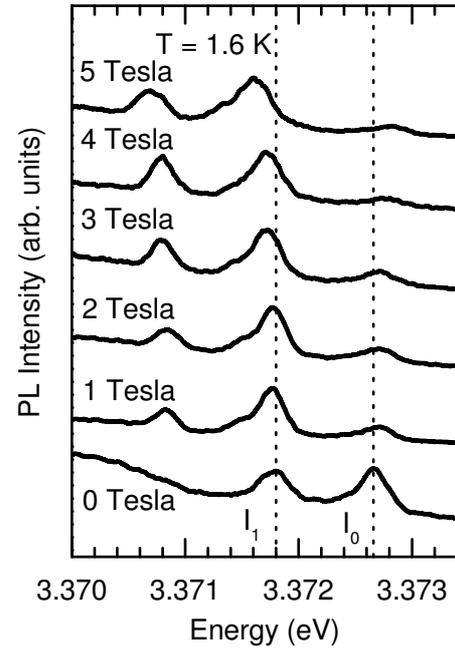


Abbildung 5.12.: Photolumineszenzspektrum bei $T = 1,6$ K eines homoepitaktisch abgeschiedenen ZnO-Dünnsfilms, welches das Verhalten der Rekombinationslinien I_0 und I_1 in einem angelegten Magnetfeld in Voigt-Konfiguration zeigen.

5.2.3. Diskussion

Teke *et al.* [Tek04] interpretierten eine Rekombinationslinie I_0 bei 3,3724 eV als ein B-Valenzband-Exziton gebunden an einen neutralen Donator. Diese Zuordnung erscheint aufgrund der A-B-Valenzbandaufspaltung von lediglich 4,7 meV bei einem Abstand zu den dominierenden gebundenen A-Valenzbandexzitonen von ca. 12 meV bereits recht unwahrscheinlich und kann durch magnetooptische Messungen eindeutig widerlegt werden. Diese identifizieren die Rekombinationslinien I_0 bis I_2 eindeutig als an ionisierte Donatoren gebundene Exzitonen. Aufgrund des kombinierten Auftretens der einzelnen Rekombinationslinien ist außerdem eine Zuordnung der an ionisierte Donatoren gebundenen Exzitonen zu den an neutrale Donatoren gebundenen Exzitonen möglich. Die Auswertung der Daten ergibt einen Zusammenhang von I_9 und I_2 , I_8 und I_1 sowie I_{6a} und I_0 , welche jeweils lokalisierte Exzitonen an der gleiche Störstelle einmal im neutralen und einmal im ionisierten Zustand sind. Die Zuordnung der an ionisierte Donatoren gebundenen Exzitonen zu den entsprechenden an neutrale Donatoren gebundenen Exzitonen ermöglicht nun auch die Auftragung der Lokalisierungsenergien der Exzitonen an ionisierte Donatoren gegen die entsprechenden Bindungsenergien der Donatoren. Dies ist in Abbildung 5.13 zusammen mit den Lokalisierungsenergien für die neutralen Donatoren dargestellt. An der Grafik lassen sich zwei bemerkenswerte Dinge feststellen. Für die ionisierten Donatoren besteht ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie des Donators und der Lokalisierungsenergie des Exzitons, es lässt sich somit ebenso wie für die neutralen Donatoren eine *Haynes' rule* auch für die ionisierten Donatoren

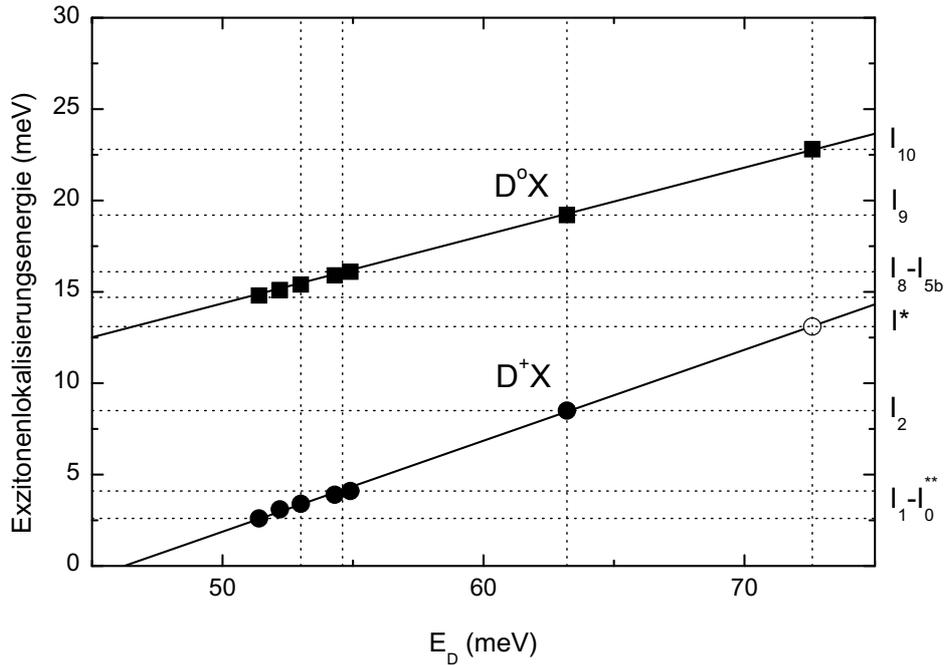


Abbildung 5.13.: Lokalisierungsenergien von an neutrale und ionisierte Donatoren gebundenen Exzitonen als Funktion der Donatorbindungsenergie.

aufstellen. Außerdem ergibt sich aus dem Schnittpunkt der so ermittelten Geraden mit der x-Achse, dass es für Donatorbindungsenergien $E_D < 47 \text{ meV}$ keine lokalisierten Exzitonen an den entsprechenden ionisierten Donatoren gibt. Aus dem linearen Fit an die Daten ergibt sich:

$$E_L(D^0 X) = 0,37 \cdot E_D - 4,2 \text{ meV} \quad (5.5)$$

$$E_L(D^+ X) = 0,50 \cdot E_D - 23 \text{ meV} \quad (5.6)$$

mit der Lokalisierungsenergie E_{lok} und der Donatorbindungsenergie E_D . Dies stimmt für die neutralen Donatoren bereits publizierten Daten [Mey04, Sch03] überein. Noch ein weiterer interessanter Aspekt ergibt sich aus Abbildung 5.13 in Kombination mit Abbildung 5.10: Betrachtet man die Lokalisierungsenergie der Rekombinationslinie I_{10} aus Abbildung 5.10 und die sich daraus ergebende Donatorbindungsenergie für einen neutralen Donator, so ergäbe sich für einen dazugehörigen ionisierten Donator eine Lokalisierungsenergie, die sehr gut zu der in Abbildung 5.10 in der Lithium-dotierten Probe auftretenden Rekombinationslinie I^* passen würde. Allerdings bleibt dies im Moment pure Spekulation, da diese Probe bisher die einzige war, die diesen Zusammenhang zeigte, und darüber hinaus die I_{10} zugrunde liegende Störstelle noch nicht identifiziert werden konnte und somit eine gezielte Untersuchung noch

Exziton gebunden an einen	E_L (meV)	E_L/E_B	E_B (meV)
ionisierten Donator D^+X	3,4 (I_0)	0,064	53,0 (Al)
	4,1 (I_1)	0,075	54,6 (Ga)
	8,5 (I_2)	0,134	63,2 (In)
	13,1 (I^*)	0,180	72,6 (X)
neutralen Donator D^0X	15,3 (I_{6a})	0,289	53
	16,1 (I_8)	0,294	54,6 (Ga)
	19,2 (I_9)	0,303	63,2 (In)
	22,8 (I_{10})	0,314	72,6 (X)
neutralen Akzeptor A^0X	16,5-24,7 ^b	0,1-0,15 ^a	165 ^b

^aNach den Abschätzungen von Pan *et al.* [Pan76] und Atzmüller *et al.* [Atz79]

^bBindungsenergie des Stickstoffakzeptors nach Zeuner *et al.* [Zeu02]

Tabelle 5.4.: Experimentelle Daten zu den Exzitonenlokalisierungsenergien E_L , den Störstellenbindungsenergien E_B und dem resultierenden Verhältnis E_L/E_B .

nicht möglich war.

Im Folgenden sollen diese Ergebnisse in den Kontext der bisher veröffentlichten theoretischen Berechnungen eingeordnet werden.

Die theoretisch ermittelten Daten zu den gebundenen Exzitonen sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Das für die an neutrale Donatoren gebundenen Exzitonen errechnete Verhältnis E_L/E_B von 0,3 passt sehr gut zu den experimentellen Daten, die in Tabelle 5.4 zusammengefasst sind.

Im Fall der ionisierten Donatoren schwanken die errechneten Ergebnisse zwischen 3,3 und 13,4 meV (Tabelle 2.3), was zu einem großen Teil an der hohen Unsicherheit in den für die Berechnungen verwendeten Massenverhältnissen und Donatorbindungsenergien liegt.

Experimentell ergeben sich aus den Daten Lokalisierungsenergien von 3,4 meV für I_0 und 4,1 meV für I_1 sowie 8,5 meV für I_2 . Die Lokalisierungsenergien von I_0 und I_1 stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von Smith *et al.* [Smi78] überein, was den Parametersatz von $m_e^*=0,24$ und $m_h^*=0,78$ favorisieren würde ($\sigma=0,3$). Allerdings lässt sich mit diesem Parametersatz die Lokalisierungsenergie von 8,5 meV für I_2 nicht erklären.

Die theoretischen Ergebnisse aus Tabelle 2.3 basieren alle auf dem Effektiv-Masse-Ansatz (EMA). Zentralzelleneffekte wurden in den Berechnungen von Smith *et al.* [Smi78] dabei nicht berücksichtigt. Während die Lokalisierungsenergien der an neutrale Donatoren gebundenen Exzitonen nicht besonders empfindlich auf Zentralzelleneffekte reagieren, sind die Lokalisierungsenergien der an ionisierte Donatoren gebundenen Exzitonen deutlich empfindlicher (siehe Tabelle 5.4). In den Berechnungen von Meyer *et al.* [Mey04] ergibt sich eine EMA-Donatorbindungsenergie von 51 meV. Dagegen findet man experimentell für den Indium-Donator, der den Rekombinationslinien I_9 und I_2 zugrunde liegt, eine Donatorbindungsenergie

von $E_D=63$ meV. Dieser Unterschied in der Donatorbindungsenergie von 12 meV ist signifikant und belegt deutlich den Einfluss des Störstellenkerns auf die Donatorbindungsenergie, den eben oben angeführten Zentralzelleneffekt. Daher ist es nicht verwunderlich, dass die Lokalisierungsenergie von I_2 deutlich von der mit einem Massenverhältnis von $\sigma=0,275$ theoretisch berechneten Lokalisierungsenergie abweicht. Dieser stärkere Einfluss des Zentralzelleneffekts auf die Lokalisierungsenergie der an ionisierte Donatoren gebundenen Exzitonen im Vergleich zu den an neutrale Donatoren gebundenen Exzitonen wurde bereits von Merz *et al.* [Mer72] festgestellt.

5.3. Einfluss der Wachstumspolarität auf die Photolumineszenz von homoepitaktisch gewachsenem ZnO

Die Herstellung homoepitaktisch abgeschiedener ZnO-Dünnschichten stellte wider Erwarten für viele Jahre ein großes Problem dar, was zu einem großen Teil an der Qualität der zur Verfügung stehenden ZnO-Substrate lag. Am 1. Physikalischen Institut ist es Christian Neumann [Neu06] erstmals gelungen, ZnO-Substrate derart zu präparieren, dass eine gegenüber heteroepitaktisch gewachsenen Schichten deutlich verbesserte kristalline Qualität erreicht werden konnte.

An diesen Schichten wurden im Rahmen dieser Dissertation Photolumineszenzmessungen durchgeführt. Ein besonderer Schwerpunkt lag dabei auf dem Vergleich von Schichten, die Sauerstoff- bzw. Zink-polar gewachsen wurden, da hier teilweise deutliche Unterschiede in den Lumineszenzeigenschaften festgestellt werden konnten.

5.3.1. Tieftemperatur-Photolumineszenz

In Abb. 5.14a sind zwei Photolumineszenzspektren von ZnO-Dünnschichten zu sehen, welche innerhalb einer Deposition auf zwei unterschiedlichen ZnO-Substraten abgeschieden wurden. Eines der Substrate war dabei in 0001-Richtung (schwarz), eines in $000\bar{1}$ -Richtung (blau) orientiert, so dass die Substrate unterschiedlich polare Oberflächen aufwiesen. Die Photolumineszenzeigenschaften im sichtbaren Spektralbereich gleichen sich bei beiden Filmen, aber bereits im bandkantennahen Bereich von 3,1 bis 3,35 eV (Abb. 5.14b) sind leichte Unterschiede

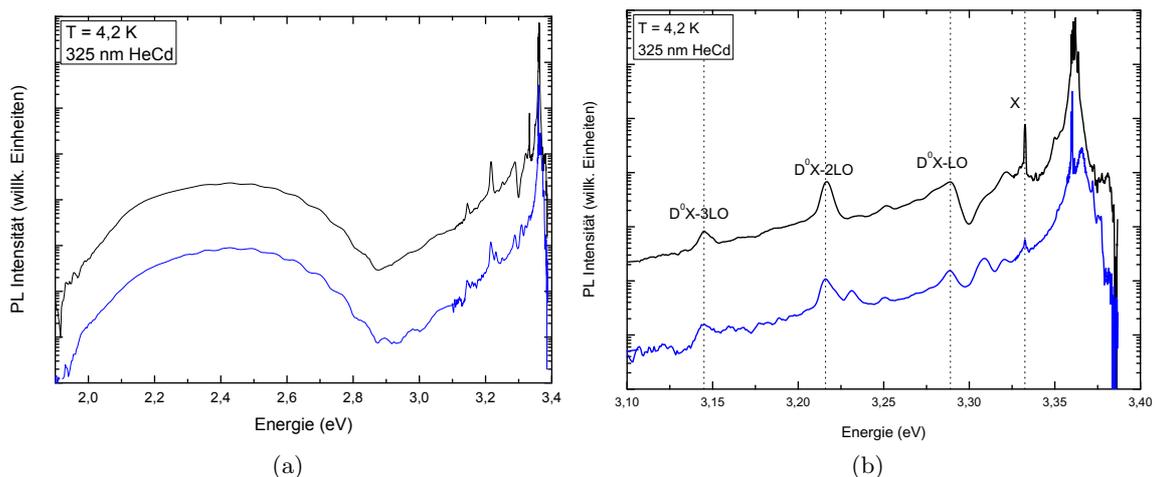


Abbildung 5.14.: Photolumineszenzmessung bei $T = 4,2$ K von zwei homoepitaktisch gewachsenen Filmen, die auf *O-face* (schwarz) und *Zn-face* (blau) Substrate abgeschieden wurden. Dargestellt ist das gesamte Spektrum (a) sowie der bandkantennahe Bereich (b).

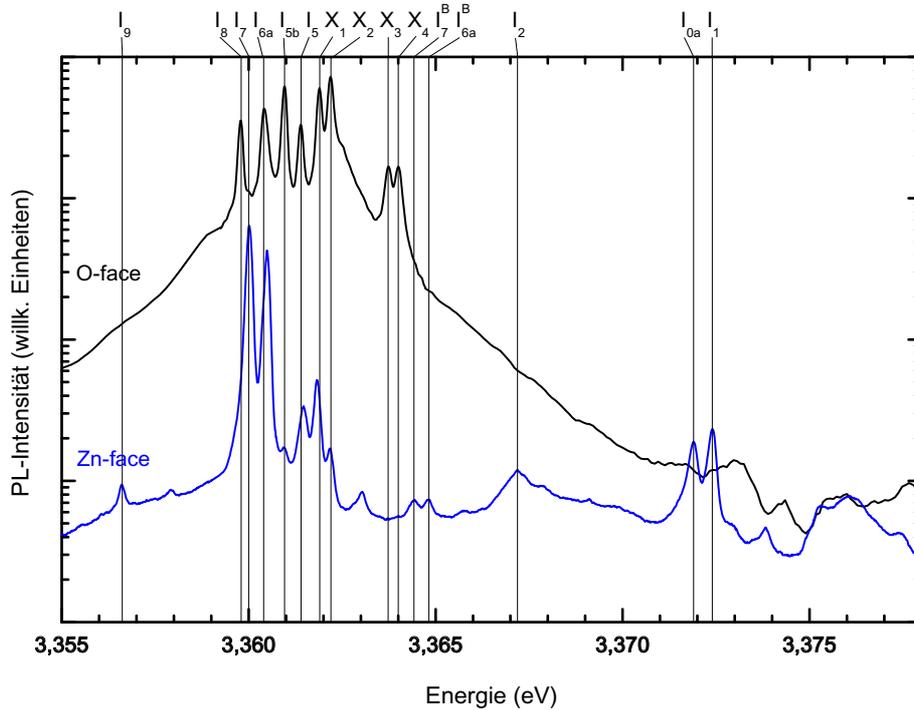


Abbildung 5.15.: Photolumineszenzmessung bei $T = 4,2$ K von zwei homoepitaktisch gewachsenen Filmen, die auf *O-face* (schwarz) und *Zn-face* (blau) Substrate abgeschieden wurden. Dargestellt ist der Energiebereich der gebundenen und freien Exzitonen

in den Spektren erkennbar, wobei es sich dabei im Wesentlichen um Intensitätsschwankungen der einzelnen Lumineszenzen, aber nicht um grundsätzlich verschiedene Lumineszenzen, handelt. In beiden Spektren sind die longitudinal optischen Phononenrepliken (D^0X-nLO) der donatorgebundenen Exzitonen zu erkennen, die *two-electron-satellites* (TES, Rekombinationslinien um X), sowie das an einen strukturellen Defekt gebundene Exziton (X).

Betrachtet man die exzitonische Lumineszenz der Schichten von 3,355 bis 3,378 eV (Abb. 5.15), so ist zunächst die ausgesprochen geringe Linienbreite der exzitonischen Rekombinationen bemerkenswert, die eine Folge der bisher unerreichten kristallinen Qualität der homoepitaktisch abgeschiedenen Schichten ist. Die Linienbreiten der Rekombinationslinien betragen nur etwa 70 - 100 μeV . Des Weiteren werden deutliche Unterschiede der Spektren von Sauerstoff-polar oder Zink-polar gewachsenem ZnO erkennbar. Der Bereich der dominanten Rekombinationslinien von 3,359 bis 3,365 eV, der auch die höchste Liniendichte hat, ist in Abbildung 5.14 noch einmal vergrößert dargestellt. Obwohl in beiden Schichten eine Vielzahl exzitonischer Rekombinationslinien auftritt, unterscheiden sich die Spektren qualitativ deutlich voneinander. Während in der O-polar gewachsenen Schicht sechs relativ starke Rekombinationslinien zu beobachten sind, dominieren in der Zn-polar gewachsenen Schicht zwei

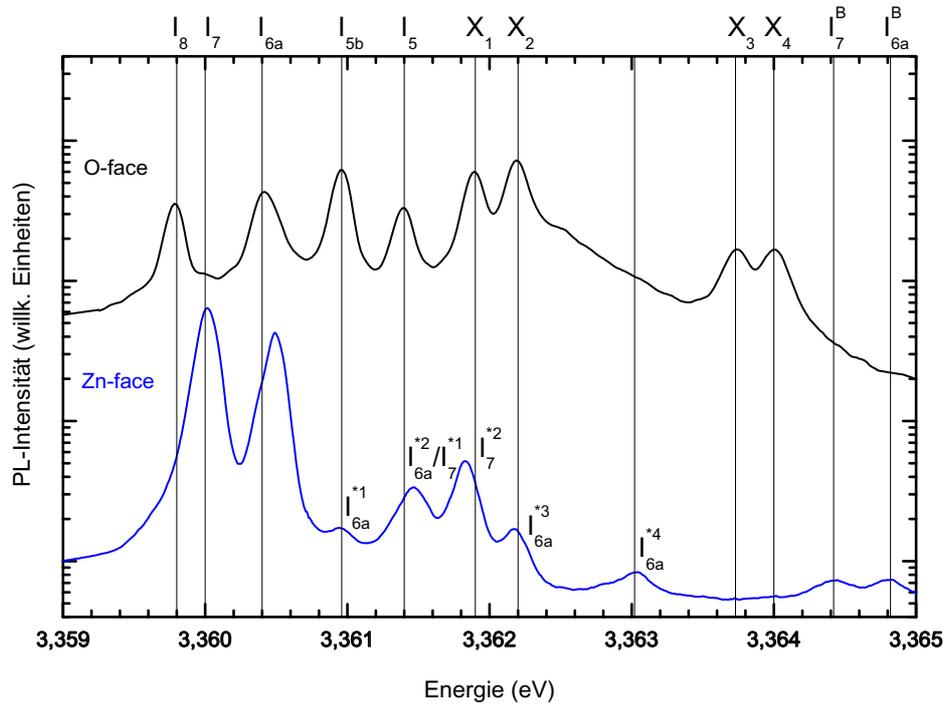


Abbildung 5.16.: Photolumineszenzmessung bei $T = 4,2$ K von zwei homoepitaktisch gewachsenen Filmen, die auf *O*-face (schwarz) und *Zn*-face (blau) Substrate abgeschieden wurden. Dargestellt ist der Energiebereich mit der höchsten Liniendichte.

Rekombinationslinien mit einer deutlich stärkeren Intensität. Eine genaue Analyse der Linienpositionen der *Zn*-polar gewachsenen Schicht ergibt, dass im Wesentlichen nur drei Rekombinationslinien dem Spektrum zugrunde liegen, nämlich I_9 , I_7 und I_{6a} . Die Rekombinationslinien zwischen 3,361 und 3,363 eV lassen sich nach Gutowski *et al.* [Gut88] ausnahmslos angeregten Zuständen der Rekombinationslinien I_7 und I_{6a} zuordnen. Ebenso ist vermutlich die Rekombinationslinie bei 3,358 eV ein angeregter Zustand der I_9 -Rekombinationslinie, auch wenn hier eine eindeutige Zuordnung mittels Anregungsspektroskopie noch nicht durchgeführt wurde. Die Rekombinationslinien bei 3,3644 und 3,3648 eV hingegen können nach den Erkenntnissen aus Kapitel 5.1 als die zu I_7 und I_{6a} zugehörigen gebundenen B-Valenzband-Exzitonen identifiziert werden. Und auch die bei höheren Energien auftretenden Rekombinationslinien I_2 , I_{0a} sowie I_0 können jeweils I_9 , I_7 und I_{6a} zugeordnet werden, wie in Kapitel 5.2 gezeigt wurde. Während I_9 , I_7 und I_{6a} an neutrale Donatoren gebundene Exzitonen sind, handelt es sich bei I_2 , I_{0a} sowie I_0 um die an die jeweiligen ionisierten Donatoren gebundenen Exzitonen. Bei den übrigen noch schwach auszumachenden Rekombinationslinien handelt es sich vermutlich um angeregte Zustände der gebundenen Exzitonen, aber eine Zuordnung ist hier nicht mehr möglich.

Die O-polar gewachsene Schicht weist dagegen ein Spektrum auf, welches sich nicht ohne weiteres mit bereits bekannten Rekombinationslinien erklären läßt. Zwar kann man die Rekombinationslinien I_8 (3,3598 eV), I_{6a} (3,3604 eV), I_6 (3,3608 eV), I_5 (3,3614 eV) und I_1 (3,3725 eV) bekannten Rekombinationen zuordnen, aber die Linien X_1 (3,3618 eV), X_2 (3,3621 eV), X_3 (3,3636 eV) sowie X_4 (3,3639 eV) sind unbekannte Rekombinationslinien. Dabei ist insbesondere bemerkenswert, dass X_1 und X_2 die stärksten Rekombinationslinien im Spektrum sind, es ist also nicht wahrscheinlich, dass es sich hierbei um angeregte Zustände anderer Rekombinationen handelt. Die Rekombinationslinien X_1 bis X_4 weisen darüber hinaus zwei herausragende Merkmale auf. Diese vier Linien traten in mehreren unterschiedlichen Proben immer alle gleichzeitig auf, und immer in sehr ähnlichem Intensitätsverhältnis, obwohl die Schichten von verschiedenen Epitaktikern in zwei unterschiedlichen CVD-Reaktoren gewachsen wurden. Darüber hinaus sind sowohl X_1 und X_2 als auch X_3 und X_4 jeweils 0,3 meV voneinander separiert, so dass die Vermutung, es könnte sich um eine doppelt aufgespaltene Rekombinationslinie mit einer Aufspaltung von 1,8 meV und einer zweiten Aufspaltung von 0,3 meV handeln, nahe liegt.

5.3.2. Temperaturabhängige Photolumineszenz

Ausgehend von dieser Vermutung wurden daher temperaturabhängige Photolumineszenzmessungen an diesen Rekombinationslinien durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.17a dargestellt. Ein Vergleich der Intensitäten der X-Rekombinationslinien in Abb. 5.17b zeigt, dass

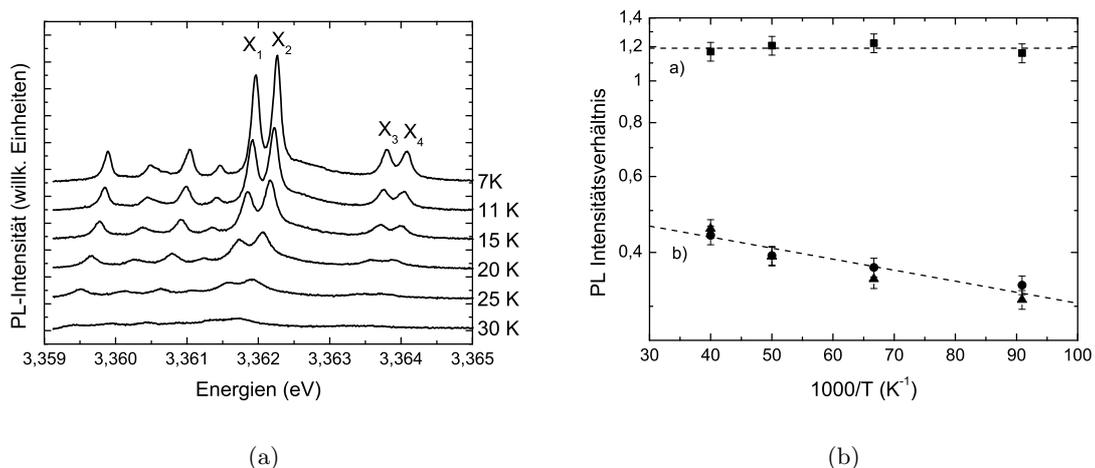


Abbildung 5.17.: Temperaturabhängige Photolumineszenzmessungen von 7 bis 30 K, (a) gemessene Spektren, (b) Vergleich der Intensitätsverhältnisse X_2/X_1 (Quadrate), X_3/X_1 (Kreise) und X_4/X_1 (Dreiecke).

X_1 und X_2 mit steigender Temperatur gleich schnell zerfallen, ebenso wie X_3 und X_4 . Das Intensitätsverhältnis von $X_{3/4}$ zu $X_{1/2}$ steigt jedoch mit steigender Temperatur, was auf eine thermisch aktivierte Besetzung des emittierenden Ausgangszustands hindeutet. Aus der Steigung der Geraden läßt sich eine Aktivierungsenergie von $0,6 \pm 0,1$ meV ermitteln, was zum Abstand der Linienpaare von 1,8 meV passt.

5.3.3. Leistungsabhängige Photolumineszenz

Leistungsabhängige Messungen an den Rekombinationslinien ergaben die in Abb. 5.18 dargestellten Spektren. Aus den Spektren ist erkennbar, dass die vier X-Linien ein im Rahmen der Messgenauigkeit identisches Verhalten bei Änderung der Anregungsleistung zeigen, welches sich insbesondere auch nicht vom Verhalten der übrigen donatorgebundenen Exzitonen unterscheidet. Die Lumineszenzintensitäten fallen linear mit der Anregungsleistung, das lineare Verhalten von I_6 und X_1 ist dabei exemplarisch in dem Einschub in Abb. 5.18 gezeigt.

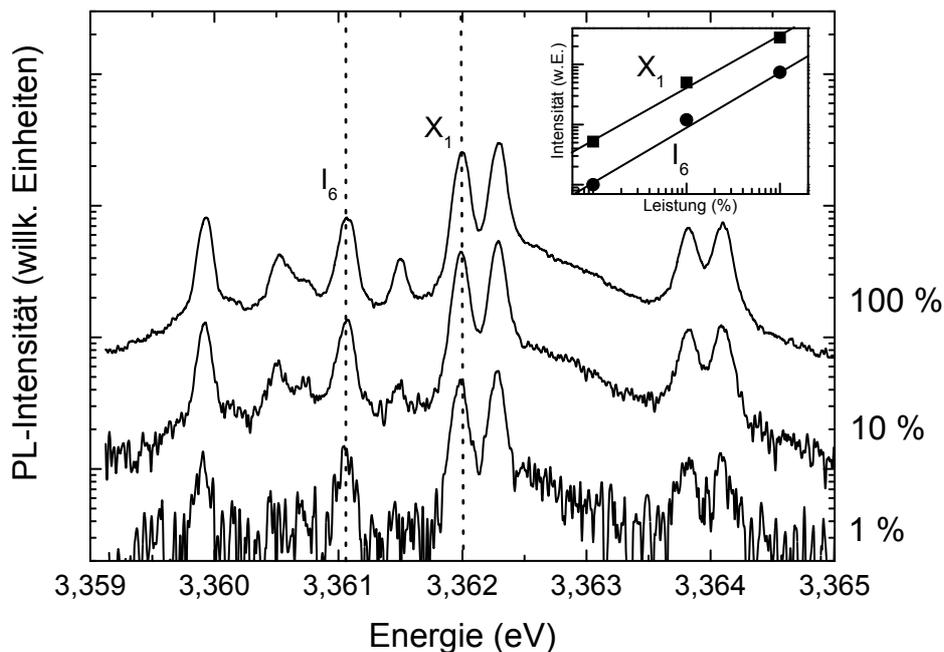


Abbildung 5.18.: Intensitätsabhängige Photolumineszenzmessungen an einer *O-face* homoepitaktisch gewachsenen ZnO Dünnschicht bei $T = 4,2$ K unter HeCd 325 nm Anregung. Der Inset zeigt einen Vergleich der Intensitäten von I_6 und X_1 .

5.3.4. Magneto-PL

In Abbildung 5.19 ist das Magnetfeld-Verhalten der Rekombinationen X_1 und X_2 im Vergleich zu I_5 und I_6 dargestellt. Die Aufspaltung ist für alle Linien einem an einen neutralen Donator gebundenen Exziton entsprechend. Allerdings ist der g-Faktor und somit die Größe der

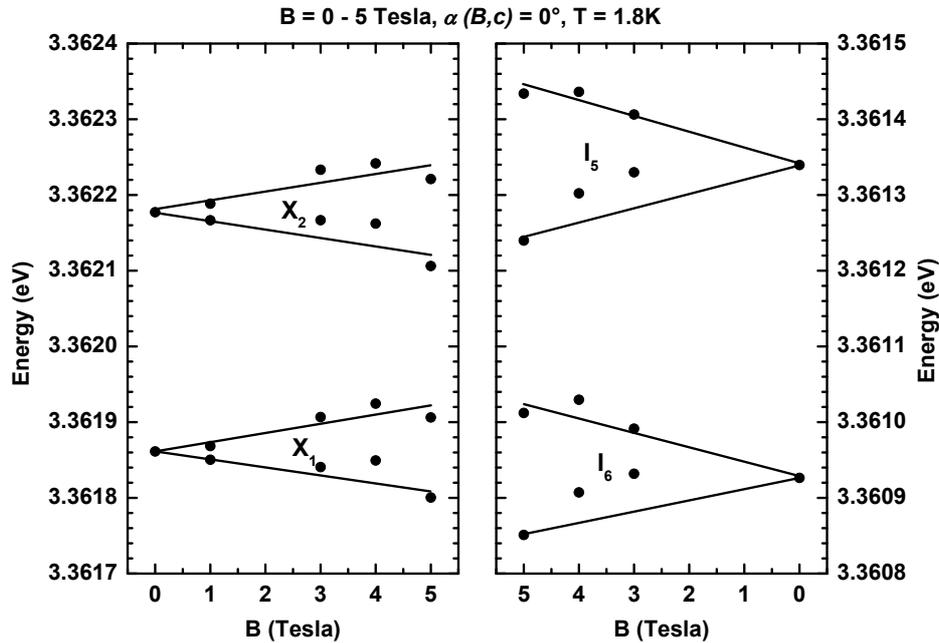


Abbildung 5.19.: Aufspaltung der X-Linien im Magnetfeld im Vergleich zur Aufspaltung der Rekombinationslinien I_5 und I_6 .

Aufspaltung der X-Linien kleiner als der g-Faktor der übrigen donatorgebundenen Exzitonen, gleichzeitig ist der g-Faktor aller X-Linien wieder gleich. Diese Messungen sind damit ebenfalls ein Beleg, dass es sich bei den X-Linien um vier zusammengehörige Rekombinationslinien handelt, wobei der Defekt donatorartig mit einer komplexeren Struktur ist.

5.3.5. Bestimmung der Verunreinigungskonzentrationen mittels SIMS

Es stellte sich nun die Frage, wodurch sich das in *O-face*-Richtung gewachsene ZnO von dem in *Zn-face*-Richtung gewachsenen unterscheidet. Von GaN, welches die gleiche Kristallstruktur wie ZnO aufweist, war bekannt, dass sich der Einbau extrinsischer Störstellen während des Wachstums für die N-polare und Ga-polare Wachstumsrichtung unterscheidet. So wird bei N-polarem Wachstum etwa 100 mal mehr C, O und Al in die Schichten eingebaut, wohingegen bei Ga-polarem Wachstum der Einbau von Si begünstigt wurde [Sum00]. Um die Störstellenkonzentrationen der ZnO-Schichten zu bestimmen, wurden von Niklas Volbers im Rahmen seiner Dissertation am 1. Physikalischen Institut SIMS-Messungen an diesen Proben durchgeführt [Vol07]. Die dabei erhaltenen Spektren sind in Abb. 5.20a für negative Sekundärionen und 5.20b für positive Sekundärionen dargestellt. Um einen Vergleich der Konzentrationen zu ermöglichen, sind die Signale auf das Signal der ZnO-Matrix normiert. Außerdem wurden in Abb. 5.21 zusätzlich die Verhältnisse der normierten Signalstärken der *O-face*- und *Zn-*

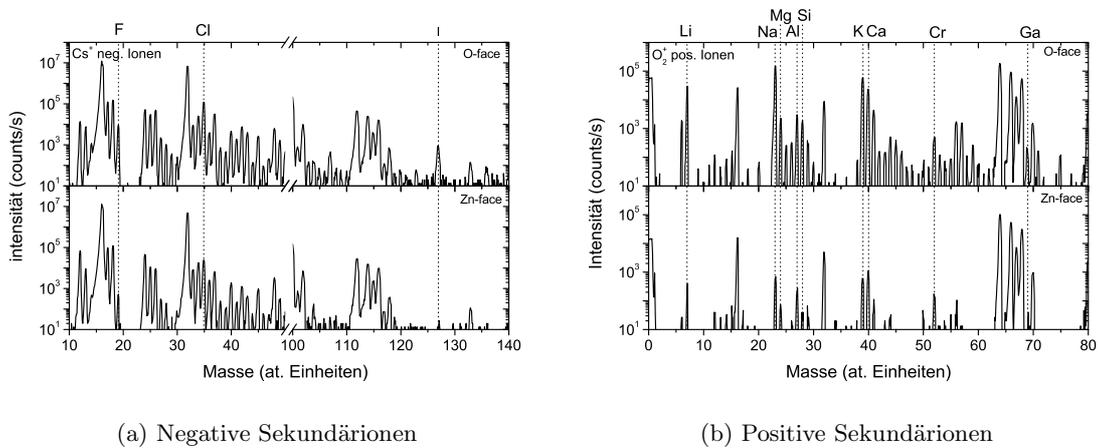


Abbildung 5.20.: SIMS-Spektren der *O-face* und der *Zn-face* ZnO-Schichten im Vergleich.

face-Probe dargestellt. Sämtliche detektierten Verunreinigungen liegen in der *O-face* Probe in höherer Konzentration vor als in der *Zn-face* Probe. Bei den negativen Sekundärionen weisen die Gruppe VII-Elemente F, Cl und I sowie Si deutlich höhere Konzentrationen auf. Im Fall der positiven Sekundärionen sind die Konzentrationsunterschiede für Li, Na, K und Ca mit bis zu zwei Größenordnungen noch deutlicher, und auch Mg, Al und Si liegen noch in deutlich erhöhter Konzentration in der *O-face*-Schicht vor.

Von Interesse sind hierbei natürlich insbesondere die Verunreinigungen, welche möglicherweise Ursache für lokalisierte Exzitonen sein können. Li und Na werden in ZnO auf Zn-Gitterplatz eingebaut und sind tiefe Akzeptoren mit Aktivierungsenergien von 600 bis 800

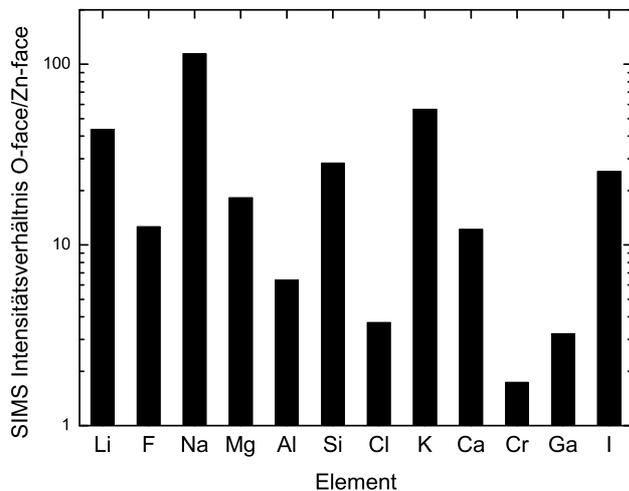


Abbildung 5.21.: Vergleich der SIMS-Signalstärken in *Zn-face* und *O-face* gewachsenen ZnO-Schichten.

meV, die als solche nicht in der Lage sein sollten, Exzitonen zu lokalisieren. Al und Ga auf Zn-Gitterplatz sind flache Donatoren. Die zugehörigen Rekombinationen gebundener Exzitonen sind aber bereits als I_{6a} und I_8 identifiziert, und diese treten auch in den Spektren auf. Fe und Cu wiederum sind tiefe Rekombinationszentren, die ebenfalls nicht Ursache schwach lokalisierter Exzitonen sein sollten. Die Gruppe-VII-Elemente sollten auf O-Gitterplatz grundsätzlich flache Donatoren sein, zu diesen Donatoren wurden aber bisher noch keine Rekombinationen gebundener Exzitonen beobachtet.

5.3.6. Diskussion

Wie passen diese Ergebnisse nun in den Kontext der bereits veröffentlichten Arbeiten, und welche Störstellen liegen den X-Rekombinationslinien zugrunde? In den bisher zu Photolumineszenzeigenschaften Zn- und O-polarer ZnO-Oberflächen durchgeführten Untersuchungen von Sherriff *et al.* [She00] und Chevtchenko *et al.* [Che06] wurden zwar unterschiedliche Lumineszenzeigenschaften für die beiden polaren Oberflächen gefunden, insbesondere die exzitonschen Lumineszenzen glichen sich jedoch weitgehend. Allerdings ist hierzu festzuhalten, dass sowohl Sherriff als auch Chevtchenko ihre Untersuchungen an geschnittenen und polierten bzw. geätzten Einkristallen durchführten, wodurch natürlich die untersuchte Oberfläche nicht mit der Wachstumsrichtung des Kristalls korreliert ist. Eine sich unterscheidende Verunreinigungskonzentration, wie dies bei den homoepitaktisch gewachsenen Schichten der Fall ist, ist daher nicht anzunehmen. Dies ist auch in Übereinstimmung mit Raman-Messungen entlang der Spaltebene eines Einkristall-Substrates von der O-polaren zur Zn-polaren Oberfläche. Im Rahmen von statistischen Abweichungen zeigte die $E_2(\text{high})$ -Mode eine unveränderte Linienposition sowie eine unveränderte Halbwertsbreite von $6,2 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert konnte auch auf den Zn-polar gewachsenen epitaktischen Schichten gemessen werden. Die O-polar gewachsene Schicht zeigte hingegen eine Halbwertsbreite von $7,5 \text{ cm}^{-1}$, was mit der höheren Störstellenkonzentration in dieser Schicht korreliert. Die Schichten wurden dabei parallel zur Schichtoberfläche und somit senkrecht zur c -Achse angeregt, da man bei Anregung senkrecht zur Oberfläche immer nur gemittelte Werte für Schicht und Substrat erhält [Wag07].

Sucht man nach ähnlichen Phänomenen in anderen Halbleitern, so findet man aus dem Jahr 1984 eine Publikation von Dean *et al.* [Dea84], in der von der Beobachtung einer neuen isoelektrischen Störstellenlumineszenz in GaP berichtet wird, welche ein Multi-Linien-Spektrum zur Folge hat. Für diese Störstellen wurden starke Polaritätseffekte festgestellt, und sie konnten nur auf der P-terminierten (111) Oberfläche beobachtet werden. Der Komplex wurde durch ein gebundenes Exziton erklärt, welches an einem uniaxialen Defekt bestehend aus einem $B_{Ga}-N_P$ -Paar mit benachbartem N_P lokalisiert ist. Die GaP-Kristalle waren in diesem Fall

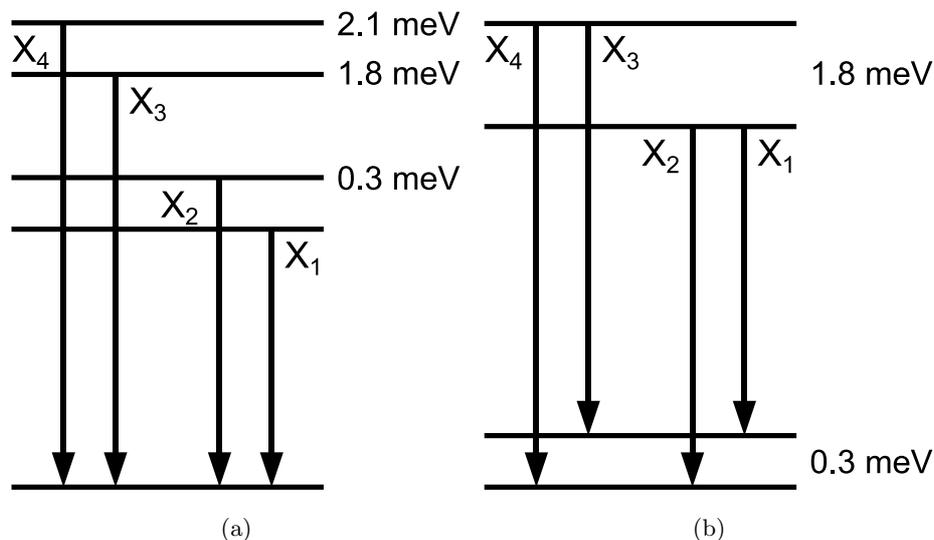


Abbildung 5.22.: Levelschema der Übergänge X_1 bis X_4 mit einer Aufspaltung (a) nur im angeregten Zustand und (b) im angeregten und im Grundzustand.

mit B und N durch das BN-Liner-Rohr verunreinigt.

Eine definitive mikroskopische Identifizierung des dem Vier-Linien-Spektrum X_1 bis X_4 zugrunde liegenden Defekts ist anhand der vorhandenen Daten nicht möglich. Die spektroskopischen Daten erlauben es allerdings, ein Level-Schema des Defekts zu entwickeln und daraus Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Defekt zu ziehen. Zunächst einmal scheint es sehr unwahrscheinlich, dass es sich um vier individuelle, unabhängige Rekombinationslinien gebundener Exzitonen handelt, da dies gleich vier bisher in ZnO noch nicht aufgetretene neue Verunreinigungen bedingen würde. Das in verschiedenen O-polar gewachsenen Proben immer sehr ähnliche Intensitätsverhältnis der vier Linien zueinander deutet vielmehr stark darauf hin, dass die Linien zusammenhängen und auf ein und den selben Defekt zurückzuführen sind. Mögliche Ursachen können angeregte Zustände gebundener Exzitonen sein (siehe Abbildung 5.22a), eine Situation, die von Rühle *et al.* [Rüh78] für ein an einen neutralen Donator gebundenes Exziton in InP beschrieben wurde, oder ein komplexerer Defekt, welcher sowohl eine Aufspaltung des angeregten als auch des Grundzustands aufweist (siehe Abbildung 5.22b). Aus den temperaturabhängigen Messungen ist zu erkennen, dass sich das Intensitätsverhältnis X_1 zu X_2 praktisch nicht ändert, wohingegen die Intensitäten von X_3 und X_4 im Verhältnis zur Intensität von X_1 mit steigender Temperatur zunimmt, wobei für beide Rekombinationslinien eine im Rahmen der Messgenauigkeit identische Aktivierungsenergie ermittelt werden kann (Abbildung 5.17). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der angeregte Zustand zwei emittierende Energieniveaus hat, die $1,8 \text{ meV}$ voneinander getrennt sind, und der Grundzu-

stand eine zusätzliche Aufspaltung in zwei Energieniveaus mit einem Abstand von 0,3 meV aufweist. Somit ist das in Abbildung 5.22b gezeigte Modell korrekt.

Aus den Photolumineszenzdaten ergibt sich eindeutig, dass es sich bei den X-Linien um die Rekombinationen gebundener Exzitonen handelt. Im Folgenden werden als lokalisierende Defekte nur neutrale Defekte oder Defektkomplexe betrachtet, geladene Defekte werden ausgeschlossen [Hen69]. Die Beobachtung mehrerer diskreter Rekombinationslinien erinnert an Defekte wie Donator-Akzeptor-Paare oder Exzitonen, die an komplexe Defekte gebunden sind. Exzitonen können von isoelektrischen Defekten lokalisiert werden (z.B. Stickstoff-Paare in GaP), oder von Donator-Akzeptor-Paaren (Cd-O, Zn-O in GaP) [Dea79]. Anhand der SIMS-Daten können isoelektrische Komplexe ausgeschlossen werden, da Mg nur in sehr niedrigen Konzentrationen gefunden wird, während die übrigen isoelektrischen Elemente (z.B. S, Se) unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Daher wird im Folgenden ein möglicher Defekt diskutiert, der aus Donator-Akzeptor-Paaren (möglicherweise Doppeldonatoren/akzeptoren) einen neutralen Komplex bildet, welcher Exzitonen lokalisieren kann. Aufgrund der SIMS-Daten können dafür nur bestimmte Elemente in Frage kommen. Donatoren stehen dazu eine Menge zur Verfügung, sowohl die Gruppe-III-Donatoren als auch die Gruppe-VII-Donatoren sind in relativ hohen Konzentrationen in der Probe vorhanden. Akzeptoren sind dagegen in eher geringen Konzentrationen in den ZnO-Proben vorhanden. Die Konzentration von N liegt unterhalb der Nachweisgrenze, und von As finden sich geringe Konzentrationen, was auf einen Memory-Effekt des Reaktors aus früheren Dotierungsuntersuchungen zurückzuführen ist. Lediglich Lithium und Natrium sind tatsächlich in signifikanten Konzentrationen in den Proben enthalten. Allerdings sind die Gruppe-I-Akzeptoren in ihrem neutralen Ladungszustand tiefe, verzerrte Störstellen [Sch68, Zwi74], eine Situation, die sich auch bei Paarung mit einem substitutionellen Donator nicht ändern sollte. Ein einfach geladenes Donator-Akzeptor-Paar (D^+A^-) ist allerdings sowieso nicht in der Lage, die Aufspaltung im Grundzustand zu erklären. Weder der Donator noch der Akzeptor haben eine orbitale Entartung, welche eine Aufspaltung bewirken könnte. An dieser Situation ändert sich auch nichts, wenn man das Modell auf ein Doppel-Donator-Akzeptor-Paar erweitert, wie man es in CdS gefunden hat [Hen70], wo der Doppeldonator mit einer Schwefel-Leerstelle erklärt wurde. Die Sauerstoffleerstelle in ZnO ist ein tiefer Donator und als negativ-U-Defekt im 2^+ Ladungszustand stabil. Können intrinsische Defekte an dem Komplex beteiligt sein?

Die ZnO-Schichten wurden unter sauerstoffreichen Wachstumsbedingungen hergestellt, daher sollten Zink-Leerstellen und Sauerstoff-Zwischengitteratome die vorherrschenden intrinsischen Defekte sein. In n-Typ ZnO sind Zinkleerstellen nach Positronenzerstrahlungsexperimenten [Tuo05a] sowie theoretischen Berechnungen [Jan07] die vorherrschenden intrinsischen

Defekte. Aus den meisten II-VI-Halbleitern ist darüber hinaus die Paarung von Gruppe-II-Leerstellen mit substitutionellen Donatoren (A-Zentren) wohlbekannt [Ave67]. Außerdem konnten in CdS [Poh94] und ZnSe [Gut88] bereits exzitonische Rekombinationen an neutralen Doppel-Donator-Akzeptor-Komplexen beobachtet werden. Pohl *et al.* [Poh94] veröffentlichten die optischen Eigenschaften der I_{1d} -Rekombinationslinie in ZnSe und erklärten die experimentellen Daten mit Komplexen bestehend aus Zinkleerstellen und interstitiellem Lithium, wobei die Beteiligung eines Al_{Zn} -Donators nicht ausgeschlossen werden konnte. Tuomisto *et al.* [Tuo05b] zeigten für GaN, dass die Wachstumspolarität einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung von metallischen Leerstellen und Leerstellenanhäufungen hat, welche auf der N-polaren Seite deutlich zahlreicher waren. Theoretische Berechnungen zeigen, dass Zinkleerstellen und Sauerstoffzwischengitteratome tiefe Störstellen mit starker Elektron-Phonon-Kopplung ausbilden. Daran ändert mit hoher Wahrscheinlichkeit auch das Paaren mit nächsten oder übernächsten Nachbarn wenig. In den II-VI-Verbindungshalbleitern ZnS und ZnSe, die eine große Bandlücke haben, führen Komplexe aus Zinkleerstellen und Gruppe III oder Gruppe VII-Donatoren zu breiten Emissionsbanden im sichtbaren Spektralbereich [Nic79]. Lokalisierte Exzitonen an solchen Defekten wurden dort bisher noch nicht beobachtet.

Die Lokalisierungsenergien der Rekombinationslinien X_1 bis X_4 weisen auf eine Lokalisierung an einem donatorartigen Komplex hin, welcher eine Donatorbindungsenergie etwa in der Größenordnung des Wasserstoffdonators (44 meV) hat [Mey04]. Look *et al.* [Loo05] fanden Hinweise für die Existenz eines flachen Donatorkomplexes mit einer Bindungsenergie von 30 meV, welcher aus einem interstitiellen Zink gepaart mit einem substitutionellen Stickstoffakzeptor besteht. Sie wiesen darauf hin, dass andere Kombinationen aus interstitiellem Zink und einem Akzeptor einen gebundenen Zustand erzeugen könnten und als flache Donatoren wirken könnten. Möglicherweise kommt hierfür auch Lithium auf Zinkplatz in Frage [War05]. Diese Möglichkeit erscheint vielversprechend, wenn man in Betracht zieht, dass die Konzentration von Lithium in der O-polar gewachsenen Schicht gegenüber der Zn-polar gewachsenen Schicht signifikant erhöht ist (siehe Abbildung 5.21). Genauere Informationen lassen sich möglicherweise mit magneto-optischen Experimenten erhalten, welche in Zukunft an diesen Rekombinationslinien noch durchgeführt werden sollten.

5.4. Unbekannte exzitonische Rekombinationslinien

Im Verlauf vieler Photolumineszenzmessungen an ZnO-Proben unterschiedlichster Herkunft konnten immer wieder exzitonische Rekombinationslinien gemessen werden, über deren mikroskopischen Ursprung zwar anhand der jeweiligen Probenhistorie spekuliert werden kann, deren genaue Identifizierung aber aufgrund der Einmaligkeit der Probe bzw. der ungenügenden Reproduzierbarkeit einer Probe nicht möglich ist. Dieses Kapitel soll einige dieser Spektren, die von besonderer spektroskopischer Qualität waren, zusammenstellen, um so die mögliche Vielfalt der exzitonischen Rekombinationen in ZnO zu dokumentieren. Diese wird nämlich in den meisten aktuellen Publikationen unterschätzt.

Hierbei ergibt sich wiederum das Problem der Vergleichbarkeit verschiedener Messungen, da die Energiedifferenzen sich in der Größenordnung 0,2 meV bewegen und daher eine kleine Verschiebung des Spektrums bereits zu einer fehlerhaften Identifizierung einer Rekombinationslinie führen kann. Leider gibt es viele Ursachen für leichte Verschiebungen eines Photolumineszenzspektrums, da die Energiepositionen der lokalisierten Exzitonen unmittelbar von der Bandlücke des Kristalls abhängt und diese einerseits temperaturabhängig ist und andererseits von Verspannungen im Kristall beeinflusst werden kann. Die Energiepositionen der freien Exzitonen können hier zur Kalibrierung nur schlecht herangezogen werden, da diese als Exziton-Polaritonen deutlich größere Linienbreiten aufweisen und somit eine schlechte Referenz darstellen. Aus diesem Grund ist es notwendig, die relativen Abstände der Rekombinationslinien zueinander als primäres Identifizierungskriterium zu verwenden. Dazu ist insbesondere, wie bereits erwähnt, die Rekombinationslinie I_9 sehr hilfreich, da diese relativ widerspruchsfrei identifiziert werden kann. Trotzdem muss man auch hier vorsichtig sein, da gerade diese Rekombinationslinie eines relativ stark lokalisierten Exzitons möglicherweise mit Verspannungen des Kristalls stärker oder schwächer verschiebt als die schwächer lokalisierten Exzitonen.

In Abbildung 5.23 ist das Spektrum eines mit ^{127}I implantierten ZnO-Einkristalls dargestellt, der nach der Implantation in einem Induktionsofen bei 1200 °C in einem RTA-Prozess unter N_2 -Atmosphäre ausgeheilt wurde. Die Linienpositionen der Rekombinationslinien sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst und, wenn möglich, bekannten Rekombinationslinien zugeordnet. Die Probe weist eine Vielzahl unbekannter Rekombinationslinien auf, die bisher noch nicht dokumentiert sind und demonstriert eindrucksvoll die Problematik bei der Identifizierung. Die Identifizierung wird insbesondere dadurch erschwert, dass trotz der Vielzahl an Rekombinationslinien I_9 nicht in der Probe zu finden ist. Die ursprüngliche Absicht, mit diesem Experiment eine Rekombinationslinie auf den Iod-Donator zurückzuführen, konnte anhand dieses Spektrums leider nicht weiterverfolgt werden.

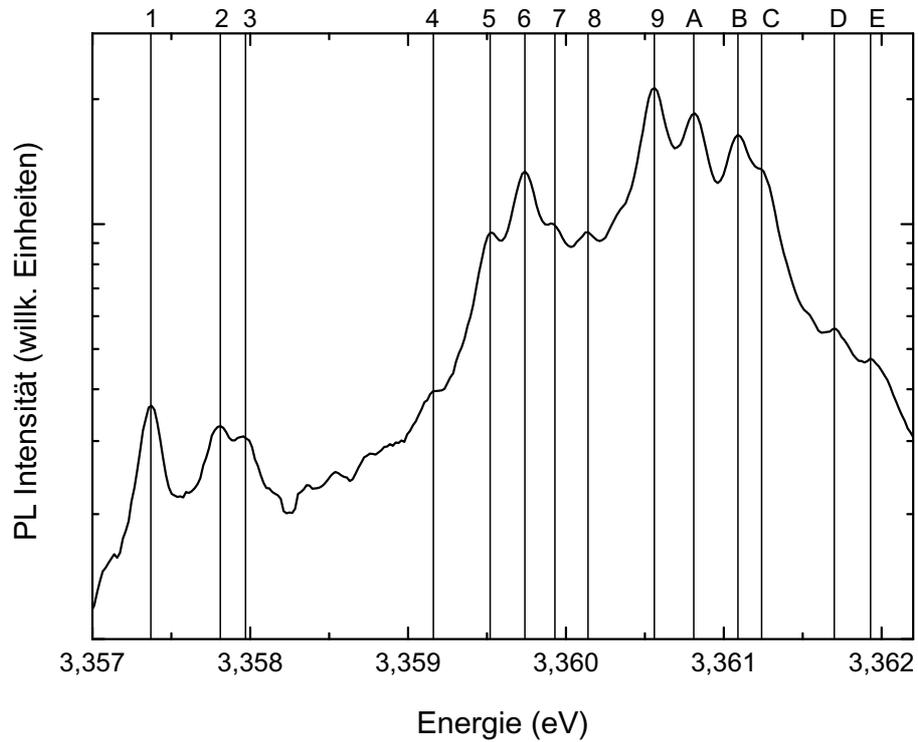


Abbildung 5.23.: Photolumineszenzspektrum einer Iod-implantierten ZnO-Probe bei $T = 4,2$ K. Die Rekombinationslinien sind durchnummeriert und in Tabelle 5.5 zusammengestellt.

Rekombinationslinie	Energieposition (eV)	Zuordnung
1	3,35737	
2	3,35781	
3	3,35797	
4	3,35916	I_{8a}
5	3,35952	
6	3,35974	I_8
7	3,35993	I_7
8	3,36013	
9	3,36056	I_{6a}
A	3,36081	I_6
B	3,36109	
C	3,36125	
D	3,36170	
E	3,36193	

Tabelle 5.5.: Energiepositionen der Rekombinationslinien des in Abb. 5.23 dargestellten Photolumineszenzspektrums einer mit Iod implantierten ZnO-Probe.

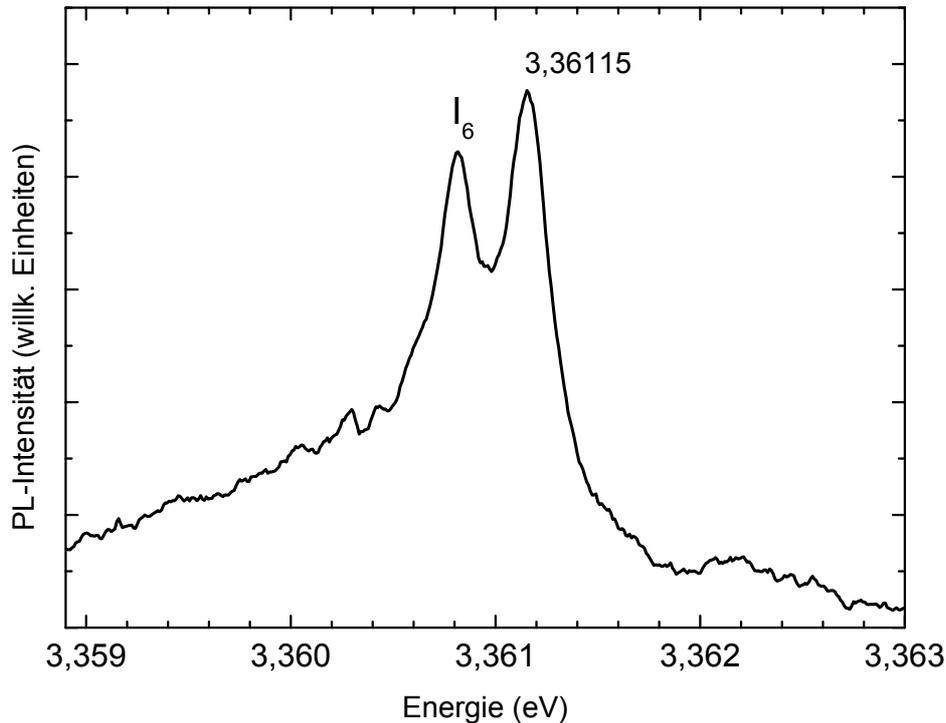


Abbildung 5.24.: Photolumineszenzspektrum einer Chlor-implantierten ZnO-Probe bei $T = 4,2$ K.

Ein ganz ähnliches Experiment mit einem ^{35}Cl -implantierten Einkristall führte zu dem in Abbildung 5.24 dargestellten Photolumineszenzspektrum. Neben der bekannten Rekombinationslinie I_6 , die auch im unimplantierten ZnO-Einkristall bereits vorhanden ist, wird das Spektrum von einer vorher nicht vorhandenen Rekombinationslinie bei 3,3611 eV dominiert. Dies deckt sich mit Photolumineszenzdaten zu in-situ chlordotiertem ZnO, bei denen allerdings die Energieauflösung der Spektren nicht ausreichend war, um diese Rekombinationslinie von I_6 zu unterscheiden. Leider wird die eindeutige Korrelation mit Chlor durch die Rahmenbedingungen des Implantationsexperiments erschwert. Bei SIMS-Messungen an der implantierten Probe stellte sich leider heraus, dass in den Einkristallen vor der Implantation bereits etwa $1,4 \cdot 10^{18} \text{ Cl/cm}^3$ vorhanden waren, wobei die Implantationsdosis selbst nur etwa $1 \cdot 10^{18} \text{ Cl/cm}^3$ betrug. Daher ist zur eindeutigen Identifizierung die Wiederholung dieses Experiments notwendig, sobald Einkristalle mit deutlich niedrigeren Verunreinigungskonzentrationen zur Verfügung stehen.

Ein weiteres interessantes Spektrum ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Es stammt von einer mit Indium¹¹⁵ implantierten Probe und wurde zur Korrelation von I_9 mit Indium verwendet [Mül08]. Eine Kalibrierung mit I_9 ergibt die in Tabelle 5.6 zusammengestellten Linienpositionen, wobei sich lediglich I_7 und I_8 als bekannte Rekombinationslinien zuweisen lassen.

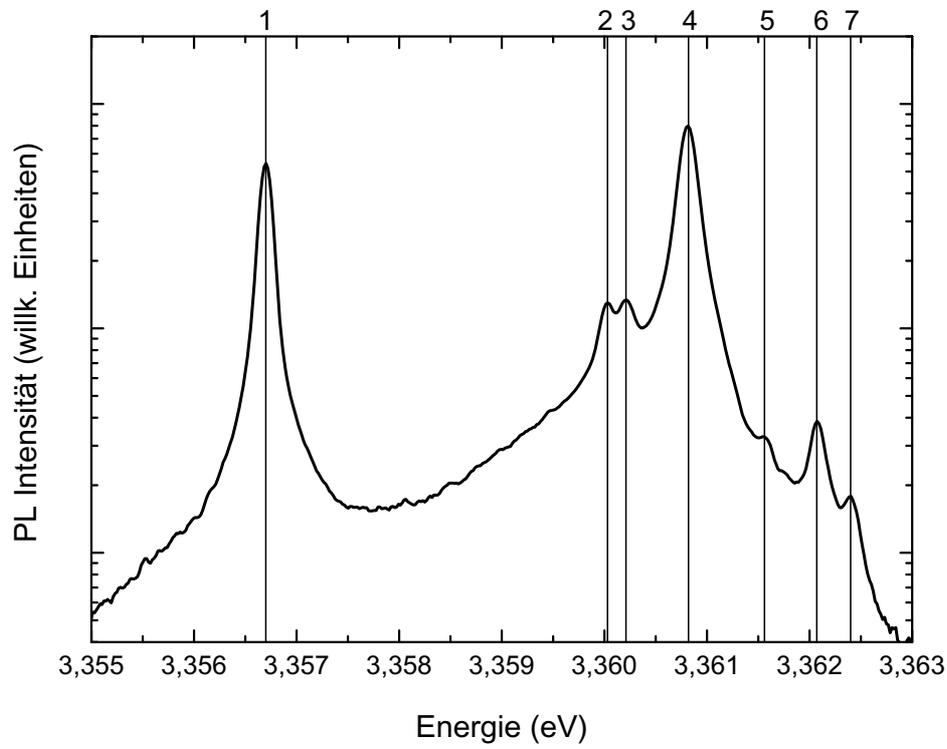


Abbildung 5.25.: Photolumineszenzspektrum einer mit Indium¹¹⁵-implantierten ZnO-Probe bei $T = 4,2$ K. Die Rekombinationslinien sind durchnummeriert und in Tabelle 5.6 zusammengestellt.

Rekombinationslinie	Energieposition (eV)	Zuordnung
1	3,35670	I ₉
2	3,36002	I ₇
3	3,36021	
4	3,36081	I ₆
5	3,36156	
6	3,36207	
7	3,36240	

Tabelle 5.6.: Energiepositionen der Rekombinationslinien des in Abb. 5.25 dargestellten Photolumineszenzspektrums einer mit Indium¹¹⁵ implantierten ZnO-Probe.

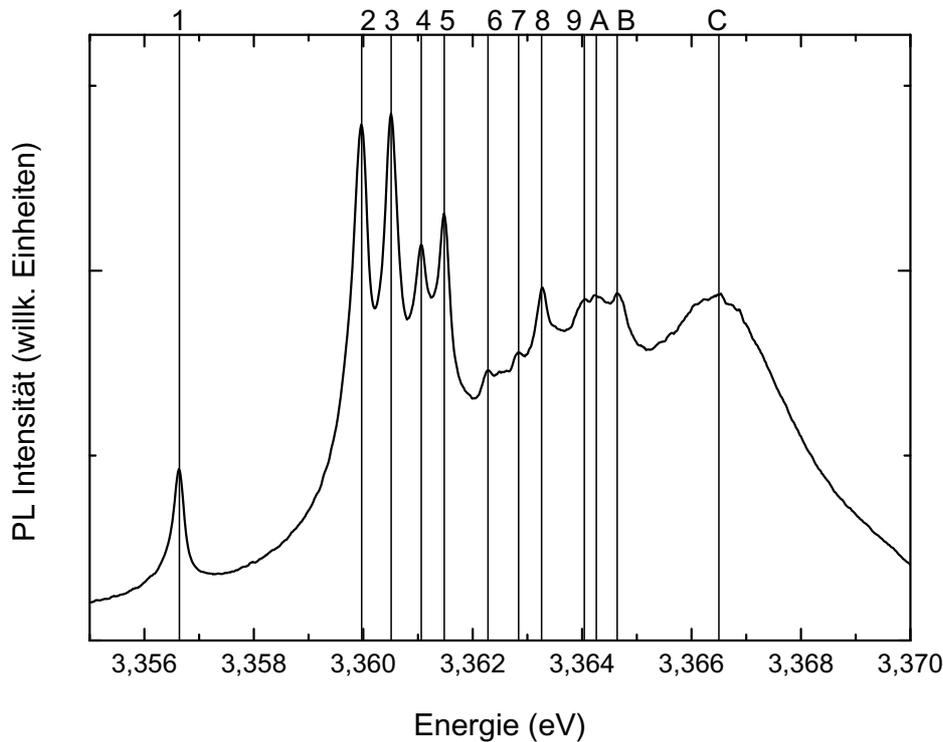


Abbildung 5.26.: Photolumineszenzspektrum einer auf Saphir-Substrat per MOCVD abgeschiedenen ZnO-Probe bei $T = 4,2$ K. Die Rekombinationslinien sind durchnummeriert und in Tabelle 5.7 zusammengestellt.

Nimmt man jedoch an, dass durch eine Verspannung der Probe die Lokalisierungsenergie von I_9 gegenüber den übrigen gebundenen Exzitonen um $0,2$ meV verringert ist, so ließen sich die Rekombinationslinien mit I_8 , I_7 , I_{6a} , I_5 und lediglich zwei unbekanntem Linien identifizieren.

Neben den implantierten ZnO-Einkristallen ergab sich auch bei der Messung einer mittels MOCVD auf Saphir-Substrat abgeschiedenen ZnO-Dünnschicht ein ausgesprochen interessantes Photolumineszenzspektrum mit sehr geringen Linienbreiten, welches in Abbildung 5.26 dargestellt ist. Wie an den Linienpositionen in Tabelle 5.7 zu sehen ist, kommt auch hier wieder die unbekannte Rekombinationslinie bei $3,3611$ eV vor. Außerdem ist an diesem Spektrum die recht ausgeprägte Rekombinationslinie bei etwa $3,3633$ eV hervorzuheben, deren Position durch einen angeregten Zustand einer anderen Linie erklärbar ist, die dafür aber eine recht hohe Intensität aufweist.

5.4.1. Diskussion

Welche möglichen Ursachen sind bei der Analyse solcher Spektren mit einer Vielzahl unbekannter Linien zu berücksichtigen? Hier gibt es ebenfalls eine Vielzahl an Möglichkeiten, die teilweise auch in den vorherigen Kapiteln bereits zur Identifizierung herangezogen wurden.

Rekombinationslinie	Energieposition (eV)	Zuordnung
1	3,35662	I ₉
2	3,35997	I ₇
3	3,36051	I _{6a}
4	3,36106	
5	3,36148	I ₅
6	3,36228	
7	3,36284	I ₄
8	3,36326	
9	3,36404	
A	3,36426	
B	3,36464	
C	3,3665	

Tabelle 5.7.: Energiepositionen der Rekombinationslinien des in Abb. 5.26 dargestellten Photolumineszenzspektrums einer auf Saphir-Substrat abgeschiedenen ZnO-Probe.

Angeregte Rotations- bzw. Vibrationszustände

Diese wurden bereits in Kapitel 5.1 diskutiert. Bei dem in Abb. 5.26 dargestellten Spektrum können einige der Lumineszenzen von 6 bis B als Rotations- oder Vibrations-Zustände identifiziert werden. Dies gilt auch für die Lumineszenzen 5-7 in Abb. 5.25. Allerdings liegen die ersten angeregten Zustände etwa 1 meV über der Rekombinationsenergie des Grundzustands und die Intensität ist meist deutlich niedriger als die des Grundzustands, so dass die unbekannteren Rekombinationslinien in den Spektren mit Rekombinationsenergien kleiner als 3,362 eV und relativ hohen Intensitäten damit nicht erklärt werden können.

Elektronisch angeregte exzitonische Zustände

Auch die elektronisch angeregten Zustände gebundener Exzitonen wurden in Kapitel 5.1 diskutiert. Diese angeregten Zustände liegen ~ 10 meV über dem Grundzustand und sind daher nicht dazu geeignet, eng beieinander liegende Rekombinationslinien zu erklären. Darüber hinaus ist ihr Auftreten bei $T = 4,2$ K in Photolumineszenzspektren eher unwahrscheinlich.

Gebundene Exzitonen des B- oder C-Valenzbandes

Die gebundenen B-Exzitonen mit Rekombinationsenergien etwa 4,5 meV über den gebundenen A-Exzitonen können grundsätzlich in den Spektren auftreten (siehe Kapitel 5.1), allerdings sind auch hier die Intensitäten bei Heliumtemperaturen eher gering, und die Energieabstände wiederum zu groß, um viele eng beieinander liegende Rekombinationslinien zu erklären. Ge-

bundene C-Exzitonen liegen energetisch ~ 45 meV über den gebundenen A-Exzitonen und somit auch weit über den freien A- oder B-Exzitonen, ihr Auftreten in PL-Spektren ist nicht zu erwarten.

Isotopenaufspaltung der gebundenen Exzitonen

Einige der möglichen substitutionellen Donatoren in ZnO, denen teilweise noch keine gebundenen Exzitonen zugewiesen werden konnten, weisen mehrere natürlich vorkommende stabile Isotope auf. So tritt ^{35}Cl und ^{37}Cl im Verhältnis 75:25 auf, ^{79}Br und ^{81}Br im Verhältnis 50:50, ^{10}B und ^{11}B im Verhältnis 20:80 und ^{69}Ga und ^{71}Ga im Verhältnis 60:40. Möglicherweise könnten diese Donatoren somit zwei gebundene Exzitonen hervorrufen, falls der Einfluss der Zentralzellenkorrektur groß genug ist. Betrachtet man die bisher publizierten Isotopen-Effekte in verschiedenen Halbleitern [Hei75], so ruft der Effekt eine Änderung der Störstellenionisierungsenergie in der Größenordnung 0,05 bis 0,1 meV für flache Störstellen (< 100 meV) hervor. Berücksichtigt man den in ZnO geltenden Zusammenhang zwischen Donatorbindungsenergie und Exzitonenlokalisierungsenergie (*Haynes' rule*, siehe Gleichung (2.10)), so beträgt die zu erwartende Aufspaltung der donatorgebundenen Exzitonen 0,02 bis 0,04 meV. Dies liegt unterhalb des Auflösungsvermögens der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur, und ist darüber hinaus insbesondere ungeeignet, Rekombinationslinien mit Abständen von 0,2 bis 0,4 meV Abstand zueinander zu erklären.

Gebundene Exzitonen an isoelektrischen Störstellen

Nach Hopfield *et. al* [Hop66] können isoelektrische Störstellen in Halbleitern sowohl Akzeptor- als auch Donatorniveaus ausbilden. Dabei hängt es im Wesentlichen von der Differenz der Elektronegativitäten von substituiertem Element und Substituend ab, ob eine isoelektrische Störstelle als Akzeptor oder als Donator wirkt. In ZnO ist mit Sauerstoff bereits das elektronegativste Gruppe-VI-Element enthalten, die übrigen Gruppe-VI-Elemente S, Se, Te und evtl. Po würden somit Donatorniveaus ausbilden können. Allerdings folgerten Hopfield *et. al* auch, dass sich ein attraktives Potenzial für Elektronen oder Löcher nur ausbilden kann, wenn die eingebrachte Störstelle sich ausreichend stark vom substituierten Gitteratom unterscheidet. Dieser Zusammenhang sollte darin resultieren, dass solche isoelektrischen Störstellen, die Donator- oder Akzeptorniveaus ausbilden, eine relativ niedrige Löslichkeitsgrenze ausweisen und somit nur in geringen Konzentrationen vorkommen können.

Von ZnTe ist bekannt, dass O_{Te} einen etwa 400 meV tiefen Akzeptor ausbildet. Nimmt man für den umgekehrten Fall die gleiche Größenordnung an, so sollten die isoelektrischen Gruppe-VI-Elemente eher tiefe Donatorniveaus ausbilden, die entweder keine oder stark lokalisierte

Exzitonen binden (I_{11} , I_{12}, \dots). Im Fall der Gruppe-II-Elemente auf Zn-Platz sind keine Vergleichswerte aus anderen Materialien vorhanden. Die Elemente unterscheiden sich allerdings nicht sehr stark in ihren Elektronegativitäten, was grundsätzlich auch flachere Störstellen ermöglichen könnte, z.B. für Magnesium, welches durchaus in niedrigen Konzentrationen in ZnO zu finden ist. Allerdings bildet Cu trotz nur leicht größerer Elektronegativität einen tiefen Akzeptor in ZnO, der keine Exzitonen bindet.

Gebundene Exzitonen an ionisierten Störstellen

Die in Kapitel 5.2 abgeleitete *Haynes' rule* für an ionisierte Donatoren gebundene Exzitonen legt nahe, dass solche Rekombinationslinien zu ionisierten Donatoren mit Donatorbindungsenergien von 75-85 meV durchaus in den Energiebereich der an neutrale Donatoren gebundenen Exzitonen fallen könnten. Allerdings konnten solche in temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen bisher nicht identifiziert werden, und auch an neutrale Donatoren mit entsprechenden Bindungsenergien gebundene Exzitonen konnten bislang nicht beobachtet werden. Diese sollten zwischen den Positionen von I_{10} und I_{11} auftreten.

Gebundene Exzitonen an Defektkomplexen

In Kapitel 5.3 wurde bereits eine vierfach aufgespaltene Linie auf Exzitonen zurückgeführt, die an einen donatorartigen Komplex gebunden sind. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, dass es in ZnO noch mehr solcher Komplexe gibt, welche gleich eine Vielzahl von Rekombinationslinien erklären können. Allerdings wurde bisher kein weiteres vergleichbares Muster von immer korreliert auftretenden Rekombinationslinien beobachtet. Diese Möglichkeit sollte aber in Betracht gezogen werden. In Kapitel 5.3 konnten die an den Komplex gebundenen Exzitonen auch in magnetfeldabhängigen Messungen durch eine etwas kleinere Aufspaltung von den üblichen donatorgebundenen Exzitonen unterschieden werden.

Gebundene Exzitonen an Gitterdefekten

In ZnO konnte bereits eine Rekombinationslinie bei 3,333 eV auf ein an einen strukturellen Defekt gebundenes Exziton zurückgeführt werden [Mey04]. Bemerkenswert hierbei ist der große Abstand zur Bandlücke von ZnO, der durch eine lokal abgesenkte Bandlücke am strukturellen Defekt erklärt werden kann. Dieser Umstand deutet allerdings darauf hin, das nahe der Bandkante, also im Energiebereich der übrigen gebundenen Exzitonen, vermutlich nicht mit an strukturellen Defekten gebundenen Exzitonen zu rechnen ist.

Gebundene Exzitonen an bisher unbekanntem Donatoren/Akzeptoren

In ZnO konnten bisher gebundene Exzitonen zu den Donatoren H, Al, Ga und In zugeordnet werden. Da als substitutionelle Donatoren grundsätzlich alle Elemente der Gruppen III und VII in Frage kommen, bleiben noch die Elemente B, F, Cl, Br und I, sowie evtl. Tl als Ursachen für donatorgebundene Exzitonen. Darüber hinaus konnte bisher noch kein akzeptorgebundenes Exziton identifiziert werden. Während hierfür die substitutionellen Gruppe-I-Akzeptoren ausscheiden, da sie tiefe verzerrte Störstellen bilden, könnten die Elemente N, P, As, Sb und evtl. auch Bi durchaus akzeptorgebundene Exzitonen hervorrufen. Die für diese Elemente berichteten Bindungsenergien bewegen sich zwischen 120 und 200 meV, nach theoretischen Berechnungen können sich daraus Lokalisierungsenergien von 12-20 meV und somit Rekombinationsenergien von 3,356 bis 3,364 eV ergeben.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei der Zuordnung unbekannter Rekombinationslinien im Energiebereich der donatorgebundenen Exzitonen die folgenden Defekte berücksichtigt werden sollten:

- bisher nicht identifizierte Donatoren
- mögliche Akzeptoren
- isoelektronische Elemente insbesondere auf Zn-Platz

Die übrigen Möglichkeiten haben entweder einen zu kleinen Effekt, oder sie sollten zu Rekombinationslinien in anderen Energiebereichen führen.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden exzitonische Rekombinationen einer Vielzahl von ZnO-Proben untersucht. Bei den untersuchten Proben handelte es sich um kommerziell erhältliche Einkristalle, mit verschiedenen Elementen implantierte und anschließend ausgeheilte Einkristalle sowie epitaktisch mittels CVD gewachsene Dünnschichten auf verschiedenen Substratmaterialien. Das Spektrum der bekannten Rekombinationen konnte dabei um einige weitere Rekombinationslinien ergänzt werden.

An Einkristallen der Firma *Cermet* konnten durch temperaturabhängige Messungen gebundene Exzitonen identifiziert werden, deren beteiligtes Loch aus dem B-Valenzband stammt. Die gebundenen B-Exzitonen konnten den in den Einkristallen auftretenden an neutrale Donatoren gebundenen A-Exzitonen zugeordnet werden, dabei wurde ein Abstand von etwa 4,5 meV zwischen A- und B-Exziton gemessen. Außerdem konnten zu den an neutrale Donatoren gebundenen A-Exzitonen die zugehörigen an ionisierte Donatoren gebundenen A-Exzitonen gemessen werden.

Die Korrelation von an neutrale Donatoren gebundenen Exzitonen mit an ionisierte Donatoren gebundenen Exzitonen konnte außerdem an einer Reihe unterschiedlich dotierter ZnO-Proben belegt werden, in denen einzelne Rekombinationslinien in der Intensität deutlich hervortraten. Außerdem konnten die an ionisierte Donatoren gebundenen Exzitonen in magneto-PL-Messungen als solche identifiziert werden. Somit konnte eine Zuordnung der an

D^0X	Position (eV)	D^+X	Position (eV)	Abstand (meV)
I_{10}	3,3531	I^*	3,3630	10,1
I_9	3,3567	I_2	3,3674	10,7
I_8	3,3598	I_1	3,3718	12,0
I_7	3,3600	I_{0a}	3,3720	12,0
I_{6a}	3,3605	I_0	3,3725	12,0
I_6	3,3608	I_0^*	3,3728	12,0
I_{5b}	3,3611	I_0^{**}	3,3733	12,2

Tabelle 6.1.: Zuordnung von Exzitonen, die an den gleichen Donator im neutralen und ionisierten Zustand gebunden sind.

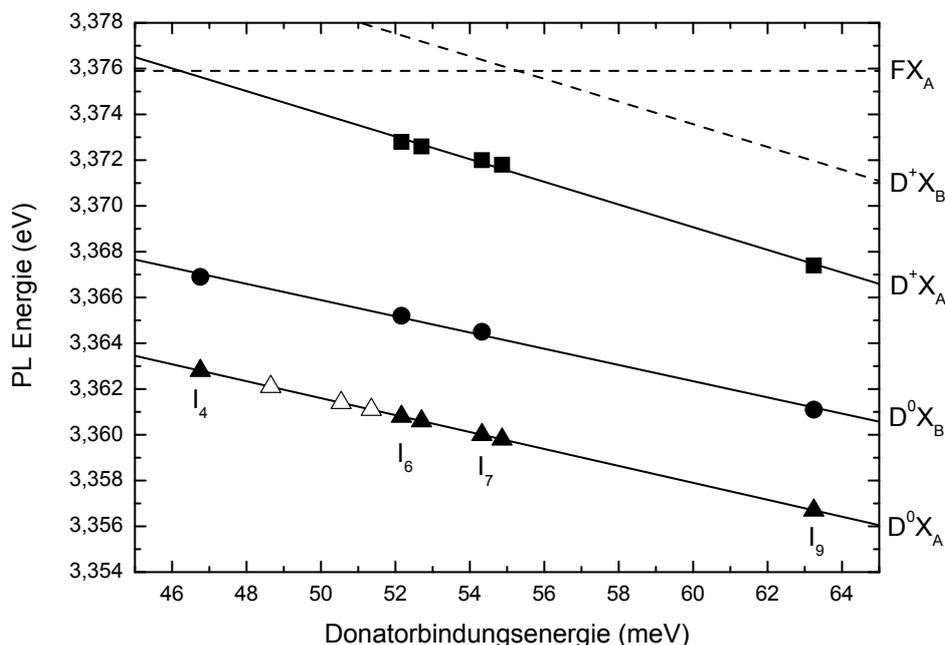


Abbildung 6.1.: Zusammenhang zwischen der Photolumineszenzenergie und der Lokalisierungsenergie des an den neutralen oder ionisierten Donator gebundenen A- oder B-Exzitons.

ionisierte Donatoren gebundenen Exzitonen zu den an neutrale Donatoren gebundenen Exzitonen gemacht werden. Mithilfe des in Kapitel 5.2 gefundenen Zusammenhangs zwischen an ionisierte und neutrale Donatoren gebundenen Exzitonen können auch für die dort nicht untersuchten Rekombinationslinien Zuordnungen vorgenommen werden, die in Tabelle 6.1 zusammengestellt sind. Wie in Abbildung 6.1 dargestellt ist, ergibt sich für alle diese Rekombinationslinien ein linearer Zusammenhang, der sich mit den Gleichungen (5.5) und (5.6) beschreiben lässt.

Darüber hinaus wurde in homoepitaktisch gewachsenen ZnO-Dünnschichten eine exzitonsche Rekombination identifiziert, bei der ein Exziton an einer komplexen donatorartigen Störstelle lokalisiert ist und ein vierfach aufgespaltenes Linienspektrum erzeugt. Der Zusammenhang dieser Rekombinationslinien X_1 bis X_4 bei 3,3618, 3,3621, 3,3636 und 3,3639 eV konnte durch temperaturabhängige Messungen untermauert werden.

Neben diesen erfolgreichen Identifizierungen haben die zahlreichen Messungen im Rahmen dieser Arbeit aber auch immer wieder neue Fragen und neue Rekombinationslinien hervorgebracht, deren Identifizierung nachfolgenden Arbeiten vorbehalten bleiben muss. Die bekannten, identifizierten und noch nicht identifizierten Rekombinationslinien sind abschließend noch einmal in Tabelle 6.2 aufgelistet.

D^+X_A und D^0X_B		D^0X_A und Unbekannte				D^0X_A Rotator/angeregt	
Linie	Energie (eV)	Linie	Energie (eV)	Linie	Energy (eV)	Linie	Energie (eV)
I_0^{**}	3,3733	I_{3a} (Zn)	3,3660	I_{6b} (Al?)	3,3604	$I_6^{(2)}$	3,3726
I_0^*	3,3728	X_4	3,3639	I_{6c}	3,3602	I_4^{R2}	3,3642
I_0	3,3725	X_3	3,3636	I_7	3,3600	I_4^{R1}	3,3640
I_{0a}	3,3720	I_4 (H)	3,3628	I_8 (Ga)	3,3598	I_{4b}^{R2}	3,3636
I_1	3,3718	I_{4b}	3,3621	?	3,3595	I_{6a}^{R4}	3,3630
I_{1a}	3,3679	X_2	3,3621	I_{8a}	3,3952	I_6^{R2}	3,3625
I_2	3,3674	X_1	3,3618	?	3,3580	I_{6a}^{R3}	3,3622
I_3	3,3665	?	3,3615	?	3,3578	I_7^{R2}	3,3618
I_4^B	3,3669	I_5	3,3614	?	3,3574	I_{6a}^{R2}	3,3614
I_6^B	3,3652	I_{5a} (Cl?)	3,3611	I_9 (In)	3,3567	I_7^{R1}	3,3614
I_7^B	3,3645	?	3,3609	I_{10}	3,3531	I_{6a}^{R1}	3,3610
I_9^B	3,3611	I_6 (Al?)	3,3608	I_{11}	3,3484		
		I_{6a} (Al?)	3,3606	I_{12}	3,3463		

Tabelle 6.2.: Zusammenstellung aller bekannten exzitonischen Rekombinationslinien aus Meyer et al. [Mey04] und dieser Arbeit, welche auf lokalisierte Exzitonen zurückgeführt werden können.

A. Photolumineszenzeigenschaften von arsendotiertem ZnO

Im Rahmen dieser Dissertation wurden auch verschiedene Photolumineszenzmessungen an arsendotierten ZnO-Proben durchgeführt, die thematisch nicht in den Rahmen der übrigen Experimente gepasst haben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen hier im Folgenden zusammengestellt werden.

Die untersuchten Proben wurden auf 3 unterschiedlichen Wegen hergestellt. Es wurden sowohl kommerziell erhältliche ZnO-Einkristalle der Firma Crystec als auch mittels CVD homoepitaktisch abgeschiedene ZnO-Dünnschichten mit Dosen von 1×10^{16} Arsenionen/cm² und Implantationsenergien von 200 keV implantiert. Diese Proben wurden nach der Implantation für verschiedene Zeiten bei Temperaturen von 500 bis 1000 °C ausgeheilt, um einerseits den Strahlenschaden zu entfernen, andererseits das Arsen als elektronische Störstelle zu aktivieren. Außerdem wurden mittels CVD in-situ arsendotierte ZnO-Dünnschichten hergestellt, sowohl heteroepitaktisch auf GaN/Saphir-Templaten als auch homoepitaktisch auf ZnO-Substraten. Diese Proben wurden mit SIMS und XPS sowie teilweise mit RBS charakterisiert, die Ergebnisse sind in der Dissertation von N. Volbers zusammengestellt [Vol07].

Arsenimplantierte Einkristalle Als Grundlage der Implantationsexperimente wurden Einkristalle der Firma Crystec verwendet, die im Forschungszentrum Rossendorf wie beschrieben mit ⁷⁵As-Ionen implantiert wurden (200 keV, $1 \cdot 10^{16}$ cm⁻²). Diese wurden daraufhin verschiedenen Ausheilschritten bei Temperaturen von 500 bis 1000 °C unterzogen. In Abbildung A.1 sind Photolumineszenzspektren von zwei Proben dargestellt, die unter 200 mbar O₂-Atmosphäre mit einem RTA-Ausheilschritt bei einer Temperatur von 900 °C bzw. 950 °C behandelt wurden. Während in der bei 900 °C ausgeheilten Probe neben der relativ breiten exzitonischen Rekombinationslinie insbesondere eine breite Rekombinationslinie bei 3,314 eV mit schwachen Phononrepliken auffällt, weist die bei 950 °C ausgeheilte Probe zusätzlich eine breite Lumineszenz bei 3,225 eV auf, die sich darüber hinaus durch eine relativ starke Phononkopplung auszeichnet. Die Lumineszenz bei 3,31 eV ist bei dieser Probe ebenfalls asymmetrisch zu niedrigeren Energien verbreitert. Leider ergaben SIMS-Messungen an den Einkristallen, dass diese bereits eine recht hohe intrinsische Verunreinigungskonzentration

Abbildung A.1.: Photolumineszenzmessung bei $T = 4,2$ K an arsenimplantierten ZnO-Einkristallen, die bei Temperaturen von 900 (schwarz) bzw. 950 °C in einem RTA-Prozess ausgeheilt wurden.

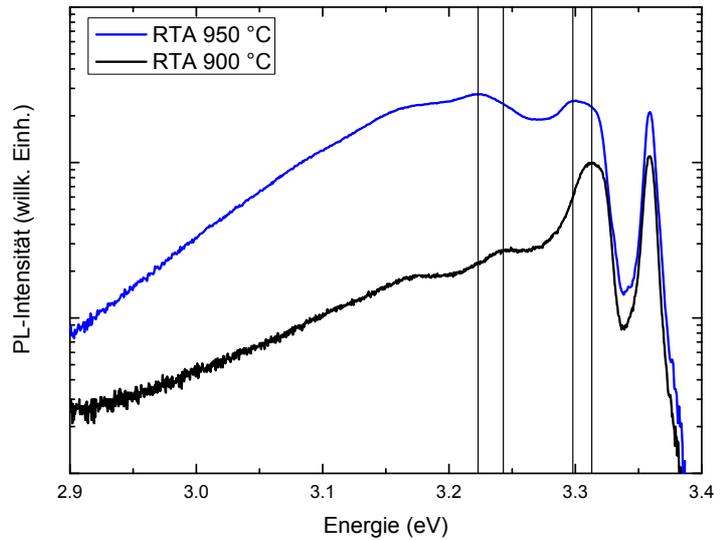
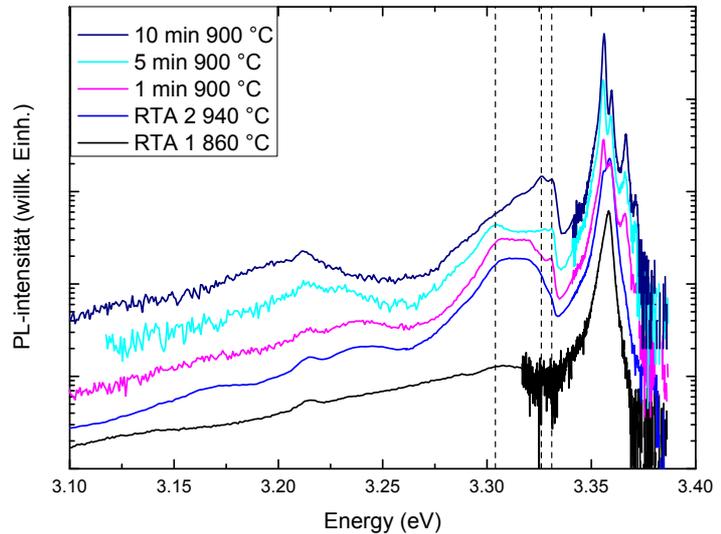


Abbildung A.2.: Photolumineszenzmessungen bei $T = 4,2$ K an einem arsenimplantierten ZnO-Dünnsfilm. Dieser wurde mit einer Serie von Ausheilschritten behandelt: RTA 860 °C (schwarz), RTA 940 °C (blau), 1 min 900 °C (magenta), 5 min 900 °C (cyan) und 10 min 900 °C (dunkelblau).



aufwiesen, und dass diese Verunreinigungen durch Gitterdefekte in der Implantationsregion eingefangen wurden. Daher ist es möglich, dass die zugrunde liegenden Störstellen zwar durch den Strahlenschaden der Arsenimplantation induziert sind, am Defekt aber trotzdem kein Arsen beteiligt ist.

Arsenimplantierte Dünnsfilme Es wurden neben den Einkristallen auch homoepitaktisch abgeschiedene ZnO-Dünnsfilme mit den gleichen Parametern (^{75}As , 200 keV, $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) implantiert. Auf diese Weise sollte die Menge der Fremdverunreinigungen in der Implantationsregion deutlich reduziert werden, bei gleichzeitiger Ausnutzung der hohen optischen Qualität der Dünnsfilme. In Abb. A.2 sind Photolumineszenzspektren eines implantierten ZnO-Dünnsfilms dargestellt (As-11), der einer Abfolge von Ausheilschritten (860 °C RTA, 940 °C

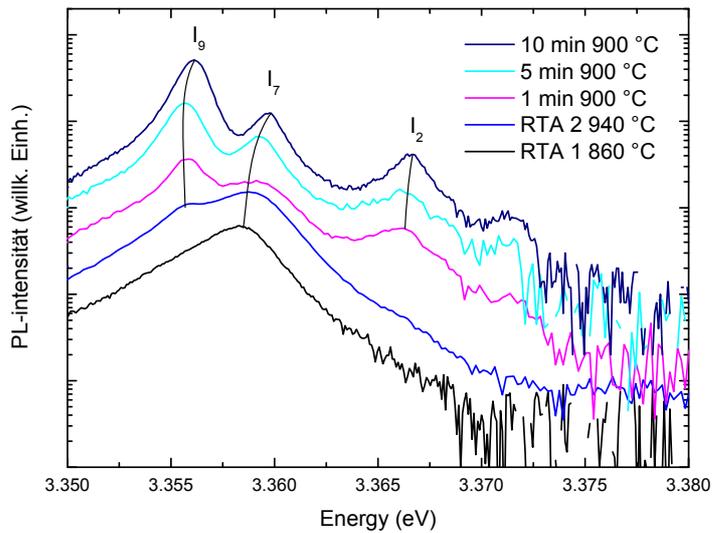


Abbildung A.3.: Photolumineszenzmessungen im exzitonischen Energiebereich bei $T = 4,2$ K an einem arsenimplantierten ZnO-Dünnsfilm. Dieser wurde mit einer Serie von Ausheilschritten behandelt: RTA 860 °C (schwarz), RTA 940 °C (blau), 1 min 900 °C (magenta), 5 min 900 °C (cyan) und 10 min 900 °C (dunkelblau).

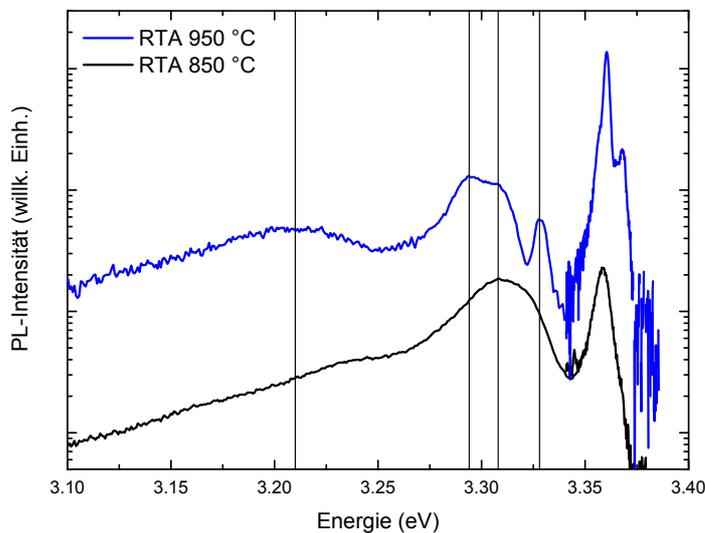
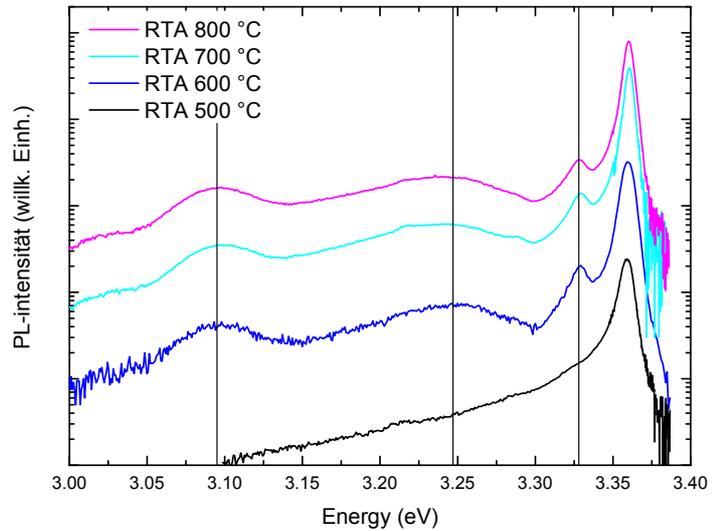


Abbildung A.4.: Photolumineszenzmessungen im exzitonischen Energiebereich bei $T = 4,2$ K an einem arsenimplantierten ZnO-Dünnsfilm. Dieser wurde 2 Ausheilschritten behandelt: RTA 850 °C (schwarz) und RTA 950 °C (blau)

RTA, 900 °C 1 min, 900 °C 5 min und 900 °C 10 min) ausgesetzt und jeweils zwischen den Ausheilschritten charakterisiert wurde. Man erkennt zunächst unterhalb des exzitonischen Energiebereichs eine Zunahme einer Rekombinationslinie bei $3,31$ - $3,32$ eV, sowie nach dem 5 bzw. 10 min-Temperschnitt Rekombinationslinien bei $3,328$ und $3,333$ eV. Außerdem ist auch in dieser Probe das Auftreten einer sehr breiten Lumineszenz um $3,22$ eV zu beobachten. Im exzitonischen Energiebereich, dargestellt in Abb. A.3, treten durch das Ausheilen zwei neue Rekombinationslinien bei $3,356$ und $3,367$ eV auf. An diesen Energiepositionen befinden sich die Rekombinationslinien I_9 bzw. I_2 , die gebundene Exzitonen am neutralen bzw. ionisierten In-Donator hervorgerufen werden. Das bedeutet, dass vermutlich während der Ausheilschritte eine Kontamination mit Indium stattgefunden hat, welches ein häufig verwendetes Material zur Kontaktierung von Proben ist und somit eine erklärbare Verunreinigung darstellt.

Abbildung A.5.: Photolumineszenzmessungen im exzitonischen Energiebereich bei $T = 4,2$ K an einem arsenimplantierten ZnO-Dünnsfilm. Dieser wurde mit einer Serie von Ausheilschritten behandelt: RTA 500 °C (schwarz), RTA 600 °C (blau), RTA 700 °C (cyan), RTA 800 °C (magenta).



In Abb. A.4 sind die Lumineszenzspektren einer weiteren Probe dargestellt (As-12), welche zwei aufeinanderfolgenden RTA-Ausheilschritten bei 850 °C und 950 °C unterzogen wurde. Während nach dem ersten Schritt eine recht breite Lumineszenz um 3,31 eV zu erkennen ist, bilden sich bei 950 °C drei Rekombinationslinien bei 3,29 eV, 3,31 eV und 3,328 eV aus, sowie eine breite Lumineszenzbande um 3,22 eV. Im exzitonischen Energiebereich ist eine deutliche Rekombinationslinie bei für ZnO typischen 3,360 eV zu erkennen.

In Abb. A.5 sind die Photolumineszenzspektren einer dritten Probe (As-13) dargestellt, welche nach aufeinanderfolgenden RTA-Ausheilschritten von 500, 600, 700 sowie 800 °C aufgenommen wurden. In dieser Probe bildet sich die grundlegende Photolumineszenzstruktur mit Rekombinationslinien bei 3,09 eV, 3,24 eV, 3,328 eV und 3,360 eV bereits nach 2 Ausheilschritten bei lediglich 500 und 600 °C aus, die weiteren RTA-Schritte bei höheren Temperaturen erhöhen zwar die Intensität der Lumineszenz (erkennbar am besseren Signal/Rausch-Verhältnis), ändern aber nichts weiter an den sichtbaren Rekombinationslinien.

In-Situ arsendotierte ZnO-Epitaxiefilme Neben den implantierten ZnO-Proben wurden auch Photolumineszenzmessungen an in-situ arsendotierten Epitaxieschichten durchgeführt, eine Auswahl davon ist in Abb. A.6 dargestellt. Die Schichten wurden bei Substrattemperaturen um 700 °C hergestellt, sowohl auf GaN/Saphir-Templaten als auch auf ZnO-Substraten. In den gemessenen Spektren waren neben den üblichen gebundenen Exzitonen Rekombinationslinien zwischen 3,30 und 3,33 eV zu finden, die allerdings keiner ausgeprägten Systematik unterlagen. Insbesondere konnte in keinem solchen Spektrum eine Rekombinationsbande um 3,22 eV gefunden werden, wie sie einige implantierte Kristalle und Schichten zeigten.

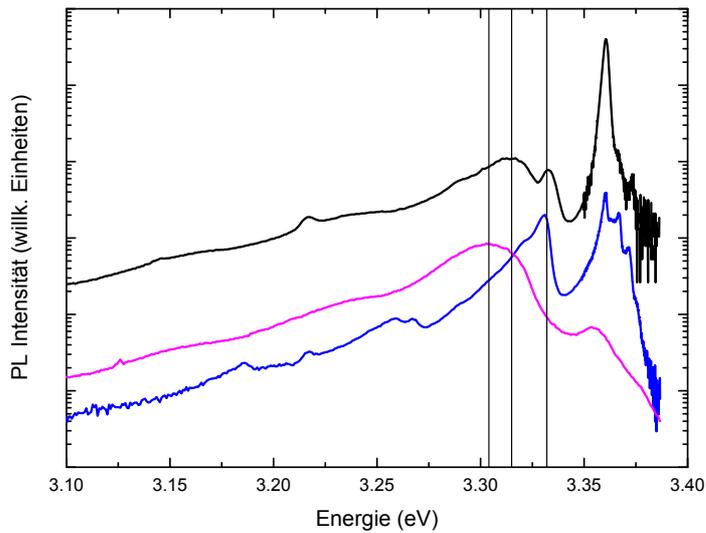


Abbildung A.6.: Photolumineszenzmessungen im exzitonischen Energiebereich bei $T = 4,2$ K an 3 verschiedenen in-situ-dotierten ZnO:As-Dünnschichten, welche homoepitaktisch auf ZnO-Substraten (blau, schwarz) oder heteroepitaktisch auf GaN/Saphir-Templaten (magenta) abgeschieden wurden.

Diskussion Die gemessenen Photolumineszenzspektren arsen-dotierter ZnO-Proben können zur Diskussion grob in 3 Energiebereiche eingeteilt werden: den exzitonischen Energiebereich um $3,360$ eV, den Energiebereich von $3,3$ bis $3,33$ eV sowie den Energiebereich von 3 bis $3,3$ eV.

Im exzitonischen Energiebereich konnte keine Rekombinationslinie auf die gezielte Dotierung mit Arsen zurückgeführt werden. Die meisten Proben zeigten typische Rekombinationsenergien von etwa $3,360$ eV, wie sie auch undotierte Proben zeigen, und die übrigen Rekombinationslinien konnten auf Fremdverunreinigungen während der Ausheilprozesse zurückgeführt werden.

Im Energiebereich von $3,3$ bis $3,33$ eV finden sich über die Proben verteilt eine Vielzahl von Rekombinationslinien, die aber mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf As-Akzeptoren im ZnO zurückgeführt werden können. Ähnliche Rekombinationslinien in P-dotiertem ZnO [All08] und N-dotiertem ZnO [Sch08] konnten auf Störstellen an Versetzungslinien und anderen strukturellen Defekten zurückgeführt werden, und unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Niklas Volbers [Vol07], der in XPS- und XRD-Untersuchungen an diesen Proben zwar mögliche Fremdphasen, aber keine As-Störstellen auf O-Gitterplätzen nachweisen konnte, handelt es sich auch bei den hier gemessenen Rekombinationslinien mit hoher Wahrscheinlichkeit um durch Gitterdefekte hervorgerufene Störstellenrekombinationen.

Im Energiebereich von $3,0$ bis $3,3$ eV finden sich hauptsächlich 2 Lumineszenzbanden bei etwa $3,22$ eV sowie bei $3,09$ eV. Eine Lumineszenzbande um $3,09$ eV konnte bereits in Li-dotierten ZnO-Proben gefunden werden [San06], und die SIMS-Ergebnisse von N. Volbers zeigen, dass in den ZnO-Proben vorhandenes Li sich in der Implantationsregion anreichert. Daher ist zu vermuten, dass es sich hierbei um die gleiche durch Lithium verursach-

te Lumineszenz handelt. Die Lumineszenzbande um 3,22 eV hingegen ähnelt einer DAP-Rekombinationsbande, wie sie bereits in N-dotiertem ZnO [Zeu02] und P-dotiertem ZnO [vW07] gefunden wurde. Möglicherweise handelt es sich hierbei also tatsächlich um eine durch As als Akzeptor hervorgerufene Rekombinationsbande, wobei der As-Akzeptor dann eine Akzeptorbindungsenergie von etwa 170 meV ähnlich dem Stickstoff aufweisen würde. Leider konnte diese Bande nur in einer Probe durch einen RTA-Ausheilschritt bei 950 °C deutlich aktiviert werden, und insbesondere in den in-situ-dotierten Epitaxieproben, welche bei 700 °C Substrattemperatur hergestellt wurden, konnte sie nicht gefunden werden. Es wäre wünschenswert gewesen, diese Experimente mit geeigneteren Substraten mit niedrigeren Konzentrationen an Verunreinigungen zu wiederholen, leider standen diese im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

Literaturverzeichnis

- [All08] ALLENIC, A., W. GUO, Y. B. CHEN, Y. CHE, Z. D. HU, B. LIU, und X. Q. PAN. *Microstructure and electrical properties of p-type phosphorus-doped ZnO films*. Journal of Physics D: Applied Physics, 41(2):025103–, 2008. ISSN 0022-3727.
- [Alv03a] ALVES, H. *Defects, Doping and Compensation in Wide Bandgap Semiconductors*. Doktorarbeit, Justus-Liebig-Universität Giessen, 2003.
- [Alv03b] ALVES, H., D. PFISTERER, A. ZEUNER, T. RIEMANN, J. CHRISTEN, D. M. HOFMANN, und B. K. MEYER. *Optical investigations on excitons bound to impurities and dislocations in ZnO*. Optical Materials, 23(1-2):33–37, 2003. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXP-48BM57B-5/2/f9fb22ca816d1151db5734272c29060b>.
- [Atz79] ATZMÜLLER, H., F. FRÖSCHL, und U. SCHRÖDER. *Theory of excitons bound to neutral impurities in polar semiconductors*. Phys. Rev. B, 19(6):3118–, März 1979. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v19/p3118>.
- [Ave67] AVEN, M. und J. S. PRENER, Herausgeber. *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*. North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [Bir59] BIRMAN, J. L. *Simplified LCAO Method for Zincblende, Wurtzite, and Mixed Crystal Structures*. Phys. Rev., 115(6):1493–, September 1959. URL <http://link.aps.org/abstract/PR/v115/p1493>.
- [Che06] CHEVTCHENKO, S. A., J. C. MOORE, U. OZGUR, X. GU, A. A. BASKI, H. MOR-KOC, B. NEMETH, und J. E. NAUSE. *Comparative study of the (0001) and (000 $\overline{1}$) surfaces of ZnO*. Applied Physics Letters, 89(18):182111, 2006. doi:10.1063/1.2378589. URL <http://link.aip.org/link/?APL/89/182111/1>.
- [Chi03] CHICHIBU, S. F., T. SOTA, G. CANTWELL, D. B. EASON, und C. W. LITTON. *Polarized photoreflectance spectra of excitonic polaritons in a ZnO single crystal*. Journal of Applied Physics, 93(1):756–758, 2003. doi:10.1063/1.1527707. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/93/756/1>.

- [Cho76] CHOI, J. S. und C. H. YO. *Study of the nonstoichiometric composition of zinc oxide*. J. Phys. Chem. Sol., 37(12):1149–1151, 1976.
- [Col01] COLI, G. und K. K. BAJAJ. *Excitonic transitions in ZnO/MgZnO quantum well heterostructures*. Appl. Phys. Lett., 78(19):2861–2863, Mai 2001. URL <http://link.aip.org/link/?APL/78/2861/1>.
- [Dea79] DEAN, P. J. und D. C. HERBERT. *Excitons*. Springer, Berlin, 1979.
- [Dea84] DEAN, P. J., D. G. THOMAS, und C. J. FROSC. *New isoelectronic trap luminescence in gallium phosphide*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 17(4):747–762, 1984. ISSN 0022-3719.
- [Fre08] FRENZEL, H., A. LAJN, M. BRANDT, H. VON WENCKSTERN, G. BIEHNE, H. HOCHMUTH, M. LORENZ, und M. GRUNDMANN. *ZnO metal-semiconductor field-effect transistors with Ag-Schottky gates*. Appl. Phys. Lett., 92(19):192108–3, Mai 2008. URL <http://link.aip.org/link/?APL/92/192108/1>.
- [Gut88] GUTOWSKI, J., N. PRESSER, und I. BROSER. *Acceptor-exciton complexes in ZnO: A comprehensive analysis of their electronic states by high-resolution magneto-optics and excitation spectroscopy*. Phys. Rev. B, 38(14):9746–, November 1988. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v38/p9746>.
- [Hag76] HAGEMARK, K. I. *Defect structure of Zn-doped ZnO*. J. Sol. Stat. Chem., 16(3-4):293–299, 1976.
- [Hah98] HAHN, B., G. HEINDEL, E. PSCHORR-SCHOBENER, und W. GEBHARDT. *MOCVD layer growth of ZnO using DMZn and tertiary butanol*. Semiconductor Science and Technology, 13(7):788–791, 1998. ISSN 0268-1242.
- [Hak55] HAKEN, H. *Halbleiterprobleme*, Band IV. 1955.
- [Hay60] HAYNES, J. R. Phys. Rev. Lett., 4:361, 1960.
- [Hei75] HEINE, V. und C. H. HENRY. *Theory of the isotope shift for zero-phonon optical transitions at traps in semiconductors*. Phys. Rev. B, 11(10):3795–, Mai 1975. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v11/p3795>.
- [Hen69] HENRY, C. H., R. A. FAULKNER, und K. NASSAU. *Donor-Acceptor Pair Lines in Cadmium Sulfide*. Phys. Rev., 183(3):798–, Juli 1969. URL <http://link.aps.org/abstract/PR/v183/p798>.

-
- [Hen70] HENRY, C. H., K. NASSAU, und J. W. SHIEVER. *Double-Donor-Acceptor Pair Lines and the Chemical Identification of the I1 Lines in CdS*. Phys. Rev. Lett., 24(15):820–, April 1970. URL <http://link.aps.org/abstract/PRL/v24/p820>.
- [Her77] HERBERT, D. C. *Electron correlation and bound excitons in semiconductors*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 10(17):3327–3344, 1977. ISSN 0022-3719.
- [Hüm73] HÜMMER, K. *Interband Magnetoreflexion of ZnO*. Physica Status Solidi (b), 56(1):249–260, 1973. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2220560124>.
- [Hof02] HOFMANN, D. M., A. HOFSTAETTER, F. LEITER, H. ZHOU, F. HENECKER, B. K. MEYER, S. B. ORLINSKII, J. SCHMIDT, und P. G. BARANOV. *Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide*. Phys. Rev. Lett., 88(4):045504–, Januar 2002. URL <http://link.aps.org/abstract/PRL/v88/e045504>.
- [Hop59] HOPFIELD, J. J. J. Phys. Chem. Solids, 10:109, 1959.
- [Hop60] HOPFIELD, J. J. *Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals*. J. Phys. Chem. Sol., 15(1-2):97–107, 1960.
- [Hop64] HOPFIELD, J. J. In *Proceedings of the Seventh International Conference Physics of Semiconductors*, Seite p.725. Dunod, Paris, 1964.
- [Hop66] HOPFIELD, J. J., D. G. THOMAS, und R. T. LYNCH. *Isoelectronic Donors and Acceptors*. Phys. Rev. Lett., 17(6):312–, August 1966. URL <http://link.aps.org/abstract/PRL/v17/p312>.
- [Hwa05] HWANG, D.-K., H.-S. KIM, J.-H. LIM, J.-Y. OH, J.-H. YANG, S.-J. PARK, K.-K. KIM, D. C. LOOK, und Y. S. PARK. *Study of the photoluminescence of phosphorus-doped p-type ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering*. Appl. Phys. Lett., 86(15):151917–3, April 2005. URL <http://link.aip.org/link/?APL/86/151917/1>.
- [Jan07] JANOTTI, A. und C. G. VAN DE WALLE. *Native point defects in ZnO*. Phys. Rev. B, 76(16):165202–22, Oktober 2007. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v76/e165202>.
- [Koh00] KOHAN, A. F., G. CEDER, D. MORGAN, und C. G. VAN DE WALLE. *First-principles study of native point defects in ZnO*. Phys. Rev B, 61(22):15019–15027, 2000.

- [Kra20] KRATZER, A. *Die ultraroten Rotationsspektren der Halogenwasserstoffe*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 3(5):289–307, September 1920. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01327754>.
- [Lam02] LAMBRECHT, W. R. L., A. V. RODINA, S. LIMPIJUMNONG, B. SEGALL, und B. K. MEYER. *Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO*. Phys. Rev. B, 65(7):075207–, Januar 2002. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v65/e075207>.
- [Lei03a] LEITER, F., H. ALVES, D. PFISTERER, N. G. ROMANOV, D. M. HOFMANN, und B. K. MEYER. *Oxygen vacancies in ZnO*. Physica B: Condensed Matter, 340-342:201–204, Dezember 2003. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVH-49Y9DS8-4/2/315bf41ae752056999a237b5194d439e>.
- [Lei03b] LEITER, F. H. *Optisch detektierte magnetische Resonanz an intrinsischen Defekten und Akzeptoren in ZnO und GaN*. Doktorarbeit, Justus-Liebig-Universität, 2003.
- [Lia68] LIANG, W. Y. und A. D. YOFFE. *Transmission Spectra of ZnO Single Crystals*. Phys. Rev. Lett., 20(2):59–, Januar 1968. URL <http://link.aps.org/abstract/PRL/v20/p59>.
- [Loo02] LOOK, D. C., D. C. REYNOLDS, C. W. LITTON, R. L. JONES, D. B. EASON, und G. CANTWELL. *Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett., 81(10):1830–1832, 2002.
- [Loo05] LOOK, D. C., G. C. FARLOW, P. REUNCHAN, S. LIMPIJUMNONG, S. B. ZHANG, und K. NORDLUND. *Evidence for Native-Defect Donors in n-Type ZnO*. Phys. Rev. Lett., 95(22):225502–4, November 2005. URL <http://link.aps.org/abstract/PRL/v95/e225502>.
- [Mah83] MAHAN, G. D. *Intrinsic defects in ZnO varistors*. J. Appl. Phys., 54:3825, 1983.
- [Mer72] MERZ, J. L., H. KUKIMOTO, K. NASSAU, und J. W. SHIEVER. *Optical Properties of Substitutional Donors in ZnSe*. Phys. Rev. B, 6(2):545–, Juli 1972. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v6/p545>.
- [Mey04] MEYER, B. K., H. ALVES, D. M. HOFMANN, W. KRIEGSEIS, D. FORSTER, F. BERTRAM, J. CHRISTEN, A. HOFFMANN, M. STRASSBURG, M. DWORZAK, U. HABOEK, und A. V. RODINA. *Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO*. phys. stat. sol. (b), 241(2):231–260, 2004.

- [Mey05a] MEYER, B., J. SANN, und A. ZEUNER. *Lithium and sodium acceptors in ZnO*. Superlattices and Microstructures, 38(4-6):344–348, 2005. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WXB-4H45GXS-2/2/c26372ad7a81c0bc097641fdf0e2d0c7>.
- [Mey05b] MEYER, B. K., J. SANN, D. M. HOFMANN, C. NEUMANN, und A. ZEUNER. *Shallow donors and acceptors in ZnO*. Semiconductor Science and Technology, 20:62–66, 2005.
- [Mey06] MEYER, B. K., S. LAUTENSCHLÄGER, S. GRAUBNER, C. NEUMANN, und J. SANN. *Photoluminescence investigations on a native donor in ZnO*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 891(E08):02.1–02.5, 2006.
- [Mül08] MÜLLER, S., D. STICHENTOTH, M. UHRMACHER, H. HOFSSÄSS, J. RÖDER, A. KULINSKA, und C. RONNING. *Unambiguous identification of the PL-I₉-line in zinc oxide*. 02 2008.
- [Mül07] MULLER, S., D. STICHENTOTH, M. UHRMACHER, H. HOFSSASS, C. RONNING, und J. RÖDER. *Unambiguous identification of the PL-I₉-line in zinc oxide*. Appl. Phys. Lett., 90(1):012107–3, Januar 2007. URL <http://link.aip.org/link/?APL/90/012107/1>.
- [Mun72] MUNCHY, G. phys. stat. sol. (b), 53:377, 1972.
- [Nas70] NASSAU, K., C. H. HENRY, und J. W. SHIEVER. In *Proceedings of the Tenth International Conference of Physics of Semiconductors*, Seite p.629. (NBS, Springfield, VA 1970), Cambridge, Massachusetts, 1970.
- [Neu06] NEUMANN, C. *Homoepitaxie von ZnO*. Doktorarbeit, 1. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2006.
- [Neu07] NEUMANN, C., S. LAUTENSCHLÄGER, S. GRAUBNER, J. SANN, N. VOLBERS, B. K. MEYER, J. BLÄSING, A. KROST, F. BERTRAM, und J. CHRISTEN. *Homoepitaxy of ZnO: from the substrates to doping*. physica status solidi (b), 244(5):1451–1457, 2007. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200675102>.
- [Nic79] NICHOLLS, J. E., J. J. DAVIES, B. C. CAVENETT, J. R. JAMES, und D. J. DUNSTAN. *Spin-dependent donor-acceptor pair recombination in ZnS crystals showing the self-activated emission*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 12(2):361–379, 1979. ISSN 0022-3719.

- [Pan75] PANKOVE, J. I. *Optical Properties in Semiconductors*. Dover Publications, Inc., 1975.
- [Pan76] PAN, D. S., D. L. SMITH, und T. C. MCGILL. *Binding of an exciton to a neutral acceptor*. Solid State Communications, 18(11-12):1557–1560, Mai 1976. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVW-46MF63C-26/2/bcd77f313a55d1cffe14f21dcb85b4eb>.
- [Pfi02] PFISTERER, D. R. *Elektrische Charakterisierung von ZnO-Volumenkristallen und Dünnschichten*. Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität, 2002.
- [Poh94] POHL, U., G. KUDLEK, A. KLIMAKOW, und A. HOFFMANN. *Shallow impurity- and defect-related complexes in undoped ZnSe crystals*. Journal of Crystal Growth, 138(1-4):385–390, April 1994. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJ6-46MD5FT-YN/2/8257e8cd8e8a65de9d073a2d0f834e7c>.
- [Pul83] PULS, J., F. HENNEBERGER, und J. VOIGT. *Excited states of bound excitons in wurtzite-type semiconductors*. physica status solidi (b), 119(1):291–298, 1983. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2221190133>.
- [Rey98] REYNOLDS, D. C., D. C. LOOK, B. JOGAI, C. W. LITTON, T. C. COLLINS, W. HARSCH, und G. CANTWELL. *Neutral-donor-bound-exciton complexes in ZnO crystals*. Phys. Rev. B, 57(19):12151–, Mai 1998. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v57/p12151>.
- [Rey99] REYNOLDS, D. C., D. C. LOOK, B. JOGAI, C. W. LITTON, G. CANTWELL, und W. C. HARSCH. *Valence-band ordering in ZnO*. Phys. Rev. B, 60(4):2340–, Juli 1999. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v60/p2340>.
- [Rey04] REYNOLDS, D. C., C. W. LITTON, D. C. LOOK, J. E. HOELSCHER, B. CLAF-LIN, T. C. COLLINS, J. NAUSE, und B. NEMETH. *High-quality, melt-grown ZnO single crystals*. J. Appl. Phys., 95(9):4802–4805, Mai 2004. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/95/4802/1>.
- [Rüh78] RÜHLE, W. und W. KLINGENSTEIN. *Excitons bound to neutral donors in InP*. Phys. Rev. B, 18(12):7011–, Dezember 1978. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v18/p7011>.
- [RK05] RATHEESH KUMAR, P., C. SUDHA KARTHA, K. VIJAYAKUMAR, F. SINGH, und D. AVASTHI. *Effect of fluorine doping on structural, electrical and optical properties*

- of ZnO thin films. *Materials Science and Engineering B*, 117(3):307–312, März 2005. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXF-4F94YKY-6/2/903e3141a2782e7348a5636562ecdbbb>.
- [Rod04] RODINA, A. V., M. STRASSBURG, M. DWORZAK, U. HABOECK, A. HOFFMANN, A. ZEUNER, H. R. ALVES, D. M. HOFMANN, und B. K. MEYER. *Magneto-optical properties of bound excitons in ZnO*. *Phys. Rev. B*, 69(12):125206–, März 2004. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v69/e125206>.
- [Rom03] ROMMELUÈRE, J. F., L. SVOB, F. JOMARD, J. MIMILA-ARROYO, A. LUSSON, V. SALLET, , und Y. MARFAING. *Electrical activity of nitrogen acceptors in ZnO films grown by metalorganic vapor phase epitaxy*. *Applied Physics Letters*, 83(2):287–289, 2003.
- [Rom04] ROMMELUÈRE, J. F., L. SVOB, J. MIMILA-ARROYO, S. HASSANI, F. JOMARD, G. AMIRI, A. LUSSON, V. SALLET, P. GALTIER, und Y. MARFAING. *Nitrogen doping and p type conductivity of ZnO films grown by vapor phase epitaxy*. *Proc of SPIE*, 5359:279–283, 2004.
- [Rot69] ROTENBERG, M. und J. STEIN. *Phys. Rev.*, 182:7, 1969.
- [Ryu03] RYU, Y. R., T. S. LEE, und H. W. WHITE. *Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition*. *Appl. Phys. Lett.*, 83(1):87–89, Juli 2003. URL <http://link.aip.org/link/?APL/83/87/1>.
- [San97] SANTIC, B., C. MERZ, U. KAUFMANN, R. NIEBUHR, H. OBLOH, und K. BACHEM. *Ionized donor bound excitons in GaN*. *Appl. Phys. Lett.*, 71(13):1837–1839, September 1997. URL <http://link.aip.org/link/?APL/71/1837/1>.
- [San06] SANN, J., A. HOFSTAETTER, D. PFISTERER, J. STEHR, und B. K. MEYER. *Acceptor doping in ZnO with group-I elements*. *physica status solidi (c)*, 3(4):952–955, 2006. URL <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.200564635>.
- [San07] SANN, J., J. STEHR, A. HOFSTAETTER, D. M. HOFMANN, A. NEUMANN, M. LERCH, U. HABOECK, A. HOFFMANN, und C. THOMSEN. *Zn interstitial related donors in ammonia-treated ZnO powders*. *Phys. Rev. B*, 76(19):195203–6, November 2007. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v76/e195203>.
- [Sch63] SCHNEIDER, J. und O. SCHIRMER. *Z. Naturforschung*, 18a:20, 1963.
- [Sch68] SCHIRMER, O. F. *J. Phys. Chem. Solids*, 29:1407, 1968.

- [Sch03] SCHILDKNECHT, A., R. SAUER, und K. THONKE. *Donor-related defect states in ZnO substrate material*. Physica B: Condensed Matter, 340-342:205–209, Dezember 2003. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVH-49W36BV-7/2/ebaa8006130b509e2c3105cd6fcb8dd8>.
- [Sch08] SCHIRRA, M., R. SCHNEIDER, A. REISER, G. M. PRINZ, M. FENEBERG, J. BISKUPEK, U. KAISER, C. E. KRILL, K. THONKE, und R. SAUER. *Stacking fault related 3.31-eV luminescence at 130-meV acceptors in zinc oxide*. Phys. Rev. B, 77(12):125215–10, März 2008. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v77/e125215>.
- [She00] SHERRIFF, R. E., D. C. REYNOLDS, D. C. LOOK, B. JOGAI, J. E. HOELSCHER, T. C. COLLINS, G. CANTWELL, und W. C. HARSCH. *Photoluminescence measurements from the two polar faces of ZnO*. Journal of Applied Physics, 88(6):3454–3457, 2000. doi:10.1063/1.1288159. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/88/3454/1>.
- [Ske71] SKETTRUP, T., M. SUFFCZYNSKI, und W. GORZKOWSKI. *Properties of Excitons Bound to Ionized Donors*. Phys. Rev. B, 4(2):512–, Juli 1971. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v4/p512>.
- [Smi78] SMITH, V. H. und P. PETELENZ. *Effective electron-hole interaction potentials and the binding energies of exciton-ionized-donor complexes*. Phys. Rev. B, 17(8):3253–, April 1978. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v17/p3253>.
- [Sta91] STADLER, W. *Photolumineszenzuntersuchungen an CdTe-Volumenkristallen*. Diplomarbeit, Technische Universität München, 1991.
- [Str04] STRASSBURG, M., A. RODINA, M. DWORZAK, U. HABOEK, I. L. KRESTNIKOV, A. HOFFMANN, O. GELHAUSEN, M. R. PHILLIPS, H. R. ALVES, A. ZEUNER, D. M. HOFMANN, und B. K. MEYER. *Identification of bound exciton complexes in ZnO*. Phys. stat. sol. (b), 241(3):607–611, 2004.
- [Sum00] SUMIYA, M., K. YOSHIMURA, K. OHTSUKA, und S. FUKU. *Dependence of impurity incorporation on the polar direction of GaN film growth*. Appl. Phys. Lett., 76(15):2098–2100, April 2000. URL <http://link.aip.org/link/?APL/76/2098/1>.
- [Tek04] TEKE, A., . ÖZGÜR, S. DOGAN, X. GU, H. MORKOÇ, B. NEMETH, J. NAUSE, und H. O. EVERITT. *Excitonic fine structure and recombination dynamics*

- in single-crystalline ZnO*. Phys. Rev. B, 70(19):195207–, November 2004. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v70/e195207>.
- [Tho60] THOMAS, D. G. *The exciton spectrum of zinc oxide*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 15(1-2):86–96, August 1960. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TXR-46TYP01-5D/1/43c0dc0fa77e40bd57c7c424c42f64a9>.
- [Tsu05] TSUKAZAKI, A., A. OHTOMO, T. ONUMA, M. OHTANI, T. MAKINO, M. SUMIYA, K. OHTANI, S. F. CHICHIBU, S. FUKU, Y. SEGAWA, H. OHNO, H. KOINUMA, und M. KAWASAKI. *Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO*. Nat Mater, 4(1):42–46, Januar 2005. ISSN 1476-1122. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1284>.
- [Tuo05a] TUOMISTO, F., K. SAARINEN, D. C. LOOK, und G. C. FARLOW. *Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO*. Phys. Rev. B, 72(8):085206–11, August 2005. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v72/e085206>.
- [Tuo05b] TUOMISTO, F., K. SAARINEN, B. LUCZNIK, I. GRZEGORY, H. TEISSEYRE, T. SUSKI, S. POROWSKI, P. R. HAGEMAN, und J. LIKONEN. *Effect of growth polarity on vacancy defect and impurity incorporation in dislocation-free GaN*. Appl. Phys. Lett., 86(3):031915–3, Januar 2005. URL <http://link.aip.org/link/?APL/86/031915/1>.
- [vdW01] VAN DE WALLE, C. G. *Defect analysis and engineering in ZnO*. Physica B, 308-310:899, 2001.
- [Vol07] VOLBERS, N. *Sekundärionenmassenspektrometrie an Zinkoxid*. Dissertation, 1. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, November 2007.
- [vW07] VON WENCKSTERN, H., G. BENNDORF, S. HEITSCH, J. SANN, M. BRANDT, H. SCHMIDT, J. LENZNER, M. LORENZ, A. KUZNETSOV, B. MEYER, und M. GRUNDMANN. *Properties of phosphorus doped ZnO*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 88(1):125–128, Juli 2007. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-007-3965-1>.
- [Wag07] WAGNER, M. R., U. HABOECK, P. ZIMMER, A. HOFFMANN, S. LAUTENSCHLAGER, C. NEUMANN, J. SANN, und B. MEYER. *Photonic properties of ZnO epilayers*. In *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, Band 6474, Seiten 64740X–13. SPIE, Februar 2007. URL <http://link.aip.org/link/?PSI/6474/64740X/1>.

- [War05] WARDLE, M. G., J. P. GOSS, und P. R. BRIDDON. *Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based p-type doping*. Phys. Rev. B, 71(15):155205–10, April 2005. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v71/e155205>.
- [Xiu05] XIU, F. X., Z. YANG, L. J. MANDALAPU, D. T. ZHAO, J. L. LIU, und W. P. BEYERMANN. *High-mobility Sb-doped p-type ZnO by molecular-beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett., 87(15):152101–3, Oktober 2005. URL <http://link.aip.org/link/?APL/87/152101/1>.
- [Zeu02] ZEUNER, A., H. ALVES, D. M. HOFMANN, B. K. MEYER, A. HOFFMANN, U. HANBOEK, M. STRASSBURG, und M. DWORZAK. *Optical Properties of the Nitrogen Acceptor in Epitaxial ZnO*. phys. stat. sol. (b), 234(3):R7–R9, 2002.
- [Zie81] ZIEGLER, E., A. HEINRICH, H. OPPERMANN, und G. STOVER. phys.stat.sol.a, 66:635, 1981.
- [Zwi74] ZWINGEL, D. und F. GÄRTNER. *Paramagnetic and optical properties of Na-doped ZnO single crystals*. Solid State Communications, 14(1):45–49, Januar 1974. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVW-46Y3BK3-F9/2/6008f00d4b7874ca07da06f991877373>.

Publikationsliste

- [1] T. P. Bartel, M. R. Wagner, U. Haboeck, A. Hoffmann, C. Neumann, S. Lautenschlager, J. Sann, and B. K. Meyer. Optical and structural properties of homoepitaxial ZnO. In *Proc. SPIE*, volume 6895, pages 689502–7, San Jose, CA, USA, February 2008. SPIE.
- [2] T. Frank, G. Pensl, R. Tena-Zaera, J. Zúniga-Pérez, C. Martínez-Tomás, V. Muñoz-Sanjosé, T. Ohshima, H. Itoh, D. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, and B. Meyer. Energetically deep defect centers in vapor-phase grown zinc oxide. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 88(1):141–145, July 2007.
- [3] Detlev M. Hofmann, Joachim Sann, Daniel Pfisterer, Angelika Polity, Valentin Laguta, Albrecht Hofstaetter, Bruno K. Meyer, Thomas Frank, Gerhard Pensl, R. Tena-Zaera, J. Zuninga-Perez, and Vincente Munioz Sanjose. Characterisation of vapor transport grown ZnO bulk crystals. In *DPG Frühjahrstagung*, 2005.
- [4] D.M. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, B.K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Muñoz-Sanjose, T. Frank, and G. Pensl. Properties of the oxygen vacancy in ZnO. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 88(1):147–151, July 2007.
- [5] S. Lautenschlaeger, J. Sann, P. J. Klar, M. Piechotka, and B. K. Meyer. Combinatorial growth of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ epilayers by chemical vapor deposition. *physica status solidi (b)*, accepted, 2008.
- [6] S. Lautenschlaeger, J. Sann, N. Volbers, B. K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboeck, and M. R. Wagner. Asymmetry in the excitonic recombinations and impurity incorporation of the two polar faces of homoepitaxially grown ZnO films. *Phys. Rev. B*, 77(14):144108–5, April 2008.
- [7] S. Lautenschläger, C. Neumann, S. Graubner, J. Sann, F. Eylert, N. Volbers, B. K. Meyer, J. Bläsing, A. Krost, F. Bertram, and J. Christen. Thin film growth of ZnO and its relation to substrate properties. 6474, March 2007.
- [8] T. Loewenstein, J. Sann, C. Neumann, B. K. Meyer, and D. Schlettwein. Influence of

- molecular adsorbates on the structure of electrodeposited nanocrystalline ZnO. *physica status solidi (a)*, 205(10):2382–2387, 2008.
- [9] B. K. Meyer, S. Lautenschläger, S. Graubner, C. Neumann, and J. Sann. Photoluminescence investigations on a native donor in ZnO. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 891(EE08):02.1–02.5, 2006.
- [10] B. K. Meyer, J. Sann, S. Lautenschläger, M. R. Wagner, and A. Hoffmann. Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO. *Phys. Rev. B*, 76(18):184120–4, November 2007.
- [11] B. K. Meyer, J. Sann, and A. Zeuner. Incorporation of acceptors in ZnO. *Advances in Solid State Physics*, pages 289–299, 2005.
- [12] B.K. Meyer, J. Sann, D.M. Hofmann, C. Neumann, , and A. Zeuner. Shallow donors and acceptors in ZnO. *Semiconductor Science and Technology*, 19:1–5, 2004.
- [13] B.K. Meyer, J. Sann, and A. Zeuner. Lithium and sodium acceptors in ZnO. *Superlattices and Microstructures*, 38(4-6):344–348, 2005.
- [14] B.K. Meyer, J. Stehr, A. Hofstaetter, N. Volbers, A. Zeuner, and J. Sann. On the role of group I elements in ZnO. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 88(1):119–123, July 2007.
- [15] B.K. Meyer, N. Volbers, A. Zeuner, S. Lautenschläger, J. Sann, A. Hoffmann, and U. Haboek. Group I elements in ZnO. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 891(EE08):24.1–24.5, 2006.
- [16] Bruno K. Meyer, Joachim Sann, Detlev M. Hofmann, Christian Neumann, and Arndt Zeuner. Bound exciton recombinations in ZnO. In *DPG Frühjahrstagung*, 2005.
- [17] C. Neumann, S. Lautenschläger, S. Graubner, J. Sann, N. Volbers, B. K. Meyer, J. Bläsing, A. Krost, F. Bertram, and J. Christen. Homoepitaxy of ZnO: from the substrates to doping. *physica status solidi (b)*, 244(5):1451–1457, 2007.
- [18] Christian Neumann, Joachim Sann, Ute Haboek, and Bruno K. Meyer. Phosphordotierung in ZnO. In *DPG Frühjahrstagung*, 2005.
- [19] Christian Neumann, Joachim Sann, Stefan Lautenschläger, Frank Bertram, Jürgen Christen, Jürgen Bläsing, Alois Krost, and Bruno K. Meyer. Growth and Characterization of Homoepitaxial ZnO Thin Films Grown by CVD.

- [20] D. Pfisterer, D.M. Hofmann, J. Sann, B.K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Munoz-Sanjose, Th. Frank, and G. Pensl. Intrinsic and extrinsic point-defects in vapor transport grown ZnO bulk crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 376-377:767–770, April 2006.
- [21] D. Pfisterer, J. Sann, D. M. Hofmann, M. Plana, A. Neumann, M. Lerch, and B. K. Meyer. Incorporation of nitrogen acceptors in ZnO powder. *physica status solidi (b)*, 243(1):R1–R3, 2006.
- [22] Daniel Pfisterer, Joachim Sann, Detlev M. Hofmann, Bruno Meyer, Thomas Frank, Gerhard Pensl, R. Tena-Zaera, J. Zúñiga-Pérez, C. Martinez-Tomas, and V. Muñoz-Sanjosé. Negative U-properties of the oxygen-vacancy in ZnO. *physica status solidi (c)*, 3(4):997–1000, 2006.
- [23] Daniel Pfisterer, Joachim Sann, Frank Leiter, Arndt Zeuner, Christian Neumann, Bruno K. Meyer, Detlev M. Hofmann, and Nikolaj Romanov. Luminescence bands in acceptor doped ZnO. In *DPG Frühjahrstagung*, 2005.
- [24] J. Sann, B. Farangis, B.K. Meyer, and G. Pensl. Stickstoffdotierung in ZnO. In *DPG Frühjahrstagung*, 2004.
- [25] J. Sann, D. Pfisterer, J. Stehr, A. Zeuner, and B. K. Meyer. Acceptor doping in ZnO. In *II-VI Conference Warsaw*, 2005.
- [26] J. Sann, J. Stehr, A. Hofstaetter, D. M. Hofmann, A. Neumann, M. Lerch, U. Haboek, A. Hoffmann, and C. Thomsen. Zn interstitial related donors in ammonia-treated ZnO powders. *Phys. Rev. B*, 76(19):195203–6, November 2007.
- [27] Joachim Sann, Albrecht Hofstaetter, Daniel Pfisterer, Jan Stehr, and Bruno K. Meyer. Acceptor doping in ZnO with group-I elements. *physica status solidi (c)*, 3(4):952–955, 2006.
- [28] Joachim Sann, Arndt Zeuner, Niklas Volbers, and Bruno K. Meyer. Doping of group I acceptors in ZnO. In *DPG Frühjahrstagung*, 2005.
- [29] N. Volbers, H. Zhou, C. Knies, D. Pfisterer, J. Sann, D.M. Hofmann, and B.K. Meyer. Synthesis and characterization of ZnO:Co²⁺ nanoparticles. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 88(1):153–155, July 2007.
- [30] Niklas Volbers, Daniel Pfisterer, Joachim Sann, Bruno K. Meyer, and Detlev Hofmann. Synthesis and Characterization of Co-doped ZnO Nanocrystals. In *DPG Frühjahrstagung*, 2005.

- [31] H. von Wenckstern, G. Benndorf, S. Heitsch, J. Sann, M. Brandt, H. Schmidt, J. Lenzner, M. Lorenz, A.Y. Kuznetsov, B.K. Meyer, and M. Grundmann. Properties of phosphorus doped ZnO. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 88(1):125–128, July 2007.
- [32] M. R. Wagner, U. Haboeck, P. Zimmer, A. Hoffmann, S. Lautenschlager, C. Neumann, J. Sann, and B.K. Meyer. Photonic properties of ZnO epilayers. In *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, volume 6474, pages 64740X–13. SPIE, February 2007.
- [33] T. Waitz, M. Tiemann, P. J. Klar, J. Sann, J. Stehr, and B. K. Meyer. Crystalline ZnO with an enhanced surface area obtained by nanocasting. *Appl. Phys. Lett.*, 90(12):123108–3, March 2007.
- [34] A. Zeuner, H. Alves, J. Sann, W. Kriegseis, C. Neumann, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboeck, M. Straßburg, and A. Kaschner. Nitrogen doping in bulk and epitaxial ZnO. *physica status solidi (c)*, 1(4):731–734, 2004.
- [35] Arndt Zeuner, Christian Neumann, Joachim Sann, and Bruno K. Meyer. Epitaxie von ZnO auf ZnO Substraten. In *DPG Frühjahrstagung*, 2004.

Danksagung

Auf der letzten Seite dieser Arbeit möchte ich allen Personen Danken, die direkt oder indirekt zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Bruno K. Meyer für die Betreuung der Arbeit.
- Prof. Dr. Peter Klar für die Begutachtung der Arbeit.
- Prof. Dr. Detlev Hofmann für die Beantwortung vieler Fragen und Hilfe bei Problemen.
- Dr. Arndt Zeuner, Dr. Christian Neumann, Stefan Lautenschläger und Felicitas Eylert für die vielen Epitaxie-Proben.
- Dr. Niklas Volbers für aufschlussreiche SIMS-Messungen und die Zusammenarbeit beim Tempern.
- Melanie Pinnisch für die Hilfe bei den PL-Messungen.
- Markus Wagner und Christian Rauch für die Magneto-PL-Messungen.
- Dr. Kay Potzger für die implantierten Proben.
- Friedel Nern und Andreas Katzer für viele Liter verflüssigten Heliums.
- Allen Mitarbeitern des 1. Physikalischen Instituts für die freundliche Arbeitsatmosphäre und viele kleine Dinge, die die Arbeit leichter gemacht haben.
- Meiner Familie, die es mir ermöglicht hat, mich immer auf mein Studium konzentrieren zu können.

Und schließlich gilt mein besonderer Dank meiner Freundin Sabrina für das gelegentliche Ansticheln und die fortwährende Unterstützung während der Promotionszeit.