



SCHRIFTENREIHE DES HZB · EXAMENSARBEITEN

Struktur und Gitterdynamik von Gruppe-V-Elementen in ZnO

Felice Friedrich
Dissertation

Institut für Silizium-Photovoltaik E-I1

Februar 2010

HZB–B 6

Berichte des Helmholtz-Zentrums Berlin (HZB-Berichte)

Das Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie gibt eine Serie von Berichten über Forschungs- und Entwicklungsergebnisse oder andere Aktivitäten des Zentrums heraus. Diese Berichte sind auf den Seiten des Zentrums elektronisch erhältlich. Alle Rechte an den Berichten liegen beim Zentrum außer das einfache Nutzungsrecht, das ein Bezieher mit dem Herunterladen erhält.

Reports of the Helmholtz Centre Berlin (HZB-Berichte)

The Helmholtz Centre Berlin for Materials and Energy publishes a series of reports on its research and development or other activities. The reports may be retrieved from the web pages of HZB and used solely for scientific, non-commercial purposes of the downloader. All other rights stay with HZB.

ISSN 1868-5781

Struktur und Gitterdynamik von Gruppe-V-Elementen in ZnO

vorgelegt von
Diplom-Physikerin
Felice Friedrich
aus Berlin

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Christian Thomsen
Gutachter: Prof. Dr. Norbert H. Nickel
Gutachter: Prof. Dr. Michael Lehmann
Gutachter: Prof. Dr. Walther Fuhs

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.02.2010

Berlin, 2010
D 83

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Grundlagen	6
2.1. Strukturelle Eigenschaften von ZnO und Dotierproblematik	6
2.2. Gepulste Laserdeposition	8
2.3. Ramanspektroskopie	9
2.4. Elektronenmikroskopie	12
2.5. Dichtefunktionaltheorie	14
3. Experimentelle Ergebnisse	17
3.1. Abhängigkeit der ZnO-Schichtstruktur vom Substrat	18
3.2. Einfluss des Depositionsdruckes auf die ZnO-Morphologie	27
3.3. Struktur Sb-dotierter ZnO-Schichten	39
3.4. Ramanspektroskopie an N-dotiertem ZnO	52
4. Diskussion	66
4.1. Epitaxie auf Saphir und MgO	67
4.2. Modell für nanostrukturiertes ZnO-Wachstum	75
4.3. Einfluss von Sb auf die ZnO-Schichtstruktur	80
4.4. Defektinduzierte Fröhlich-Wechselwirkung im ZnO	85
4.5. N-induzierte Defekte	90
5. Zusammenfassung und Ausblick	101
A. Beschreibung des hexagonalen Gitters	103

1. Einleitung

Zinkoxid (ZnO) ist ein kristalliner Halbleiter mit einer Bandlücke von $\approx 3,3$ eV bei Raumtemperatur und einer hohen Exzitonenbindungsenergie von 64 meV [1]. Daher ist es, vor allem als effizientere, strukturell besser beherrschte und ungiftige Alternative zu Galliumnitrid (GaN), ein interessantes Material für optoelektronische Anwendungen [2]. Neben der bereits realisierten Verwendung für transparente leitfähige Schichten (engl. transparent conductive oxide – TCO) in z.B. Solarzellen [3], wird vor allem eine Nutzung von ZnO für transparente Elektronik oder UV-Laser angestrebt. Dazu werden sowohl p- als auch n-leitende ZnO-Schichten benötigt.

Bezüglich der Dotierbarkeit liegt im ZnO jedoch eine Asymmetrie vor [4]. Während bereits nominell undotiertes ZnO in der Regel n-leitend ist, konnte eine p-Leitung bisher kaum realisiert werden [5,6]. Akzeptoren werden im ZnO für substitutionell auf einem Zn-Platz eingebaute Gruppe-I-Elemente, wie Lithium (Li_{Zn}), oder aber für substitutionell auf einem Sauerstoff-Platz eingebaute Gruppe-V-Elemente, wie für den in Abb. 1.1 dargestellten Stickstoff (N_{O}), Phosphor (P_{O}) oder Antimon (Sb_{O}) erwartet [7]. Ein erster Bericht von Minegishi et al. im Jahre 1997 über eine erfolgreiche p-Dotierung von ZnO mit Stickstoff [8] führte zu neuem Interesse an dem Material und zahlreichen, ähnlich angelegten Studien, in denen jedoch kein entscheidender Durchbruch gelang. Als Erklärung für die vorherrschende n-Leitung in den Proben schlug Van de Walle im Jahre 2000 eine Verunreinigung mit Wasserstoff vor [9], was in der Folge durch weitere Studien belegt werden konnte [10,11]. Im Jahre 2002 folgte eine Studie zur erfolgreichen p-Dotierung von ZnO mit Antimon von Aoki et al. [12], sowie 2005 die Demonstration einer Leuchtdiode mit einer N-dotierten p-leitenden ZnO-Schicht von Tsukazaki et al. [13]. Allerdings lag hier die Dotiereffizienz nur bei etwa 10^{-4} , und entscheidende Anschlussfolge blieben in beiden Fällen bislang aus. Allgemein zeigt sich, dass eine p-Leitung des ZnO auch weiterhin schwierig zu bestimmen, kaum reproduzierbar und zeitlich nicht stabil ist [6]. Neuere theoretische Defektanalysen weisen auch den intrinsischen Donator-Defekten, wie intersti-

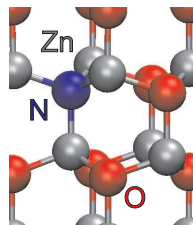


Abbildung 1.1.: Struktur des N_{O} -Defektes in ZnO

tiellen Zinkatomen (Zn_i) und Sauerstoff-Fehlstellen (O_v), die im ZnO eine geringe Bildungsenergie haben, wieder eine entscheidende Rolle bei der Akzeptorkompensation zu [14–16]. Die optoelektronisch motivierte ZnO-Forschung steht also weiterhin vor der Aufgabe, eine verlässliche p-Dotierung von ZnO zu erreichen. Dazu müssen insbesondere die Mechanismen, die zur Kompensation der Akzeptoren führen, grundlegend aufgeklärt werden. In der vorliegenden Arbeit wird diese Problematik umfassend untersucht. Der Fokus liegt dabei auf den Gruppe-V-Elementen, bei denen eine p-Leitung bereits nachgewiesen werden konnte.

Für die Analysen werden im Wesentlichen Zinkoxid-Schichten verwendet, die mit gepulster Laserdeposition (PLD) abgeschieden wurden. Diese Methode hat sich in den letzten Jahren für die Herstellung hochwertiger ZnO-Proben etabliert, da sie fern vom thermischen Gleichgewicht arbeitet und so das Wachstum von epitaktischen ZnO-Schichten unterschiedlichster Dotierung auf verschiedenen Substraten ermöglicht [17].

Zunächst wird in Kapitel 3.1 der Wechsel von den üblichen Saphir-Substraten, aus denen während des Schichtwachstums unerwünscht Al-Donatoren in das ZnO eindiffundieren [18], zu Magnesiumoxid (MgO)-Substraten untersucht. Als Gruppe-II-Element ist Mg isoelektrisch zu Zn, wodurch hier keine Dotiereffekte zu erwarten sind. Dabei wird das Hauptaugenmerk auf die strukturelle Analyse der ZnO-Schichten mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Röntgenbeugung (XRD) und Ramanspektroskopie gelegt, um den Einfluss der kubischen Kristallstruktur des MgO auf das Wachstum der hexagonalen ZnO-Schicht zu bestimmen. In Kapitel 4.1 werden die substratabhängigen Schichteigenschaften dann vergleichend diskutiert.

Einen tieferen Einblick in den Wachstumsmechanismus liefert die Analyse der bei erhöhten Depositionsdrücken abgeschiedenen nanostrukturierten ZnO-Schichten in Kapitel 3.2, vor allem mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Dazu wird in der Diskussion in Kapitel 4.2 ein Modell entwickelt, das die Morphologie der Schicht in Abhängigkeit von den Partikeleigenschaften in der PLD-Plasmawolke beschreibt.

Mechanismen, die speziell die Dotiereffizienz der Gruppe-V-Elemente im ZnO beschränken, werden in Kapitel 3.3 und 3.4 am Beispiel von Sb und N untersucht. Sb-dotierte Proben werden dazu strukturell mit SEM und XRD sowie gitterdynamisch mit Ramanspektroskopie charakterisiert. Die Kombination der Methoden ermöglicht umfassende Aussagen zur Morphologie, Orientierung, Kristallinität und Verspannung der Schichten [19, 20]. Speziell die Ramanspektren der dotierten ZnO-Proben enthalten dabei auch defektinduzierte ramanverbotene Gitter- sowie lokale Moden [21], von denen letztere Aufschluss über die mikroskopische Struktur der verursachenden Defekte geben können.

Bezüglich der Sb-dotierten Proben wird in Kapitel 4.3 gezeigt, dass die geringe Dotiereffizienz vor allem in der grundlegenden Beeinflussung der ZnO-Schichtstruktur durch Sb begründet ist. In Kapitel 4.4 wird dann genauer auf die Beobachtung von ramanverbotenen Gittermoden in den Spektren sowohl Sb- als auch N-dotierter ZnO-Proben eingegangen und auf den Mechanismus der störstellenresonanten Fröhlichwechselwirkung zurückgeführt. Die ramanspektroskopischen Ergebnisse an N-dotiertem ZnO ermöglichen in Kombination mit Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen aber auch direktere Einblicke in die Kompensationsmechanismen von N_O -Akzeptoren.

In Kapitel 4.5 werden sowohl N_2 -Defekte als auch Komplexe mit intrinsischen Zwischengitterdefekten nachgewiesen, die wesentlich zur Verringerung der Dotiereffizienz von N beitragen.

In der vorliegenden Arbeit werden also die kritischen Aspekte beim Einbringen der Gruppe-V-Elemente in das ZnO-Gitter umfassend beleuchtet. Dadurch wird ein komplexes Verständnis der Probleme erzeugt, die eine p-Dotierung von ZnO behindern.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst einige grundlegende und für diese Arbeit relevante Eigenschaften des Zinkoxids zusammengefasst. Anschließend werden die hauptsächlich verwendeten experimentellen und analytischen Methoden erläutert. Dazu gehört die gepulste Laserdeposition (PLD), mit der die meisten der untersuchten Proben hergestellt wurden, sowie die Ramanspektroskopie und die Elektronenmikroskopie. Auch einige grundlegende Aspekte der Dichtefunktionaltheorie sowie deren Anwendung auf die Analyse von Defektstrukturen im ZnO werden erläutert.

2.1. Strukturelle Eigenschaften von ZnO und Dotierproblematik

Zinkoxid kristallisiert unter Normalbedingungen in der hexagonalen Wurtzitstruktur, die zur Punktgruppe $6mm$ gehört und der Raumgruppe C_{6v}^4 bzw. $P6_3mc$ zugeordnet ist. Ein Ausschnitt des Gitters ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Die Gitterkonstanten des ZnO betragen $a = 3,2498 \text{ \AA}$ und $c = 5,2066 \text{ \AA}$ [2]. Analog zur kubischen Zinkblendestruktur ist jedes Zinkatom vierfach koordiniert und befindet sich im Zentrum eines Tetraeders, das von den Sauerstoffatomen gebildet wird, und umgedreht. Im Unterschied zur Zinkblendestruktur ist die Stapelfolge in der Wurtzitstruktur jedoch nicht ABCABC... sondern ABAB.... Dadurch besitzt der Kristall kein Inversionszentrum und ist piezoelektrisch. Bei hohem Druck kommt es zu einer Umwandlung in die sechsfach koordinierte, kubische NaCl-Struktur.

Aus der Wurtzitstruktur des ZnO-Gitters ergeben sich 12 Phononenzweige, wovon 3 akustisch und 9 optisch sind [22–24]. Mit Hilfe der Gruppentheorie lassen sich letztere am Γ -Punkt der Brillouin-Zone in die irreduziblen Darstellungen

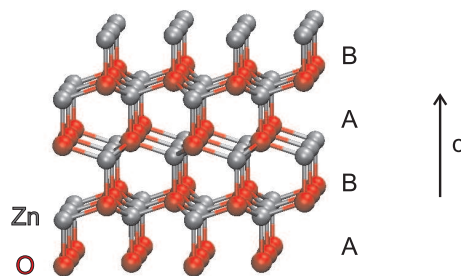


Abbildung 2.1.: Zinkoxid in der Wurtzitstruktur

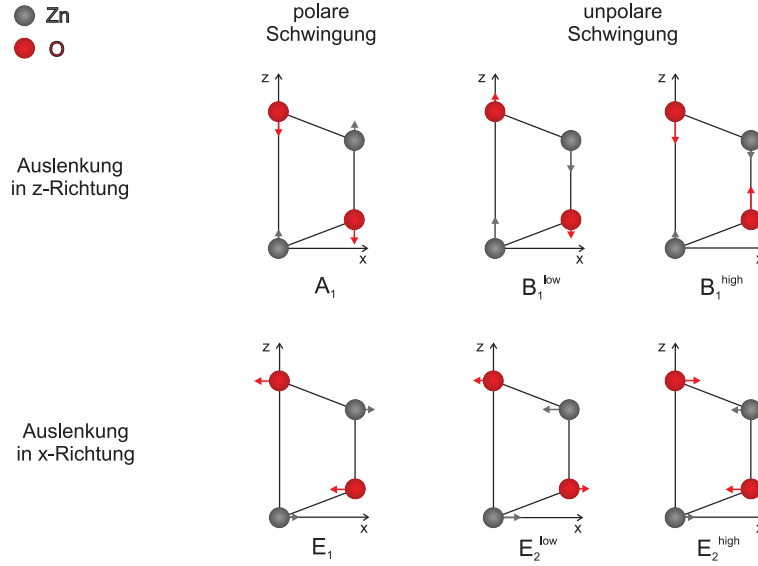


Abbildung 2.2.: Auslenkung der Atome bei den optischen Phononenmoden im ZnO, nach [25, 26].

$A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ zerlegen. Davon sind die E -Moden zweifach entartet. Eine Darstellung der optischen Phononen ist in Abb. 2.2 gezeigt. Bei den polaren A_1 und E_1 -Moden kommt es durch das makroskopische elektrische Feld im Kristall zu einer energetischen Aufspaltung der Schwingungen in longitudinaler und transversaler Schwingungsrichtung. Die B -Moden sind sogenannte stille Moden (englisch: silent modes), also weder raman- noch infrarotaktiv, die E_2 -Moden nur ramanaktiv. Die Frequenzen der optischen Moden am Γ -Punkt der Brillouin-Zone sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Zusätzlich sind die Auswahlregeln, also die Streugeometrie, bei denen die Moden beobachtbar sind, in der Porto-Notation $\mathbf{e}_0(\mathbf{p}_0, \mathbf{p}_s)\mathbf{e}_s$ angegeben. Dabei steht $\mathbf{e}_{0/s}$ für die Richtung des einfallenden bzw. gestreuten Laserstrahls und $\mathbf{p}_{0/s}$ für die Polarisation desselben. Die angegebenen Auswahlregeln beschränken sich auf die hier verwendete Rückstreugeometrie mit $\mathbf{e}_s = -\mathbf{e}_0$ bzw. $\bar{\mathbf{e}}_0$.

Zinkoxid-Einkristalle können heutzutage problemlos durch Wachstum aus der Gasphase, unter Druck aus der Schmelze oder durch hydrothermale Verfahren hergestellt werden. Für Zinkoxid-Schichten wird in der Regel chemische Gasphasenabscheidung, Sputtern, gepulste Laserdeposition oder auch Molekularstrahlepitaxie genutzt. Verfahrensbedingt kommt es zu unterschiedlichen Verunreinigungen im Material. Häufig bestehen diese aus H, C oder metallischen Verunreinigungen, die in dem halbleitenden ZnO als Donatoren wirken [2, 9, 11, 27, 28]. Akzeptoren werden z.B. durch substitutionelle Gruppe-I-Elemente auf dem Zn-Platz oder substitutionelle Gruppe-V-Elemente auf einem O-Platz im ZnO gebildet [2, 6, 29]. Allerdings konnte bisher nur für letztere überzeugend eine p-Dotierung gezeigt werden, die jedoch nicht reproduzierbar und stabil ist [2, 3, 13, 30, 31]. Im Zusammenwirken mit den Verunreinigungen sowie den energetisch bevorzugten intrinsischen Donatordefekten, wie dem Zwischengitter-

Bezeichnung	Frequenz (cm ⁻¹)	Raman-Auswahlregeln
E_2^{low}	101	$y(\text{xx})\bar{y}, z(\text{xy})\bar{z}, z(\text{xx})\bar{z}$
B_1^{low}	260	<i>stille Mode</i>
$A_1(\text{TO})$	380	$y(\text{xx})\bar{y}, y(\text{zz})\bar{y}$
$E_1(\text{TO})$	407	$y(\text{zx})\bar{y}$
E_2^{high}	437	$y(\text{xx})\bar{y}, z(\text{xy})\bar{z}, z(\text{xx})\bar{z}$
B_1^{high}	550	<i>stille Mode</i>
$A_1(\text{LO})$	574	$z(\text{xx})\bar{z}$
$E_1(\text{LO})$	583	<i>nicht in Rückstreugeometrie</i>

Tabelle 2.1.: Frequenz der optischen Phononen von ZnO am Γ -Punkt der Brillouin-Zone sowie die Phononenauswahlregeln für Rückstreuungsprozesse [22–25].

Zinkatomen (Zn_i) [32] und Sauerstoff-Fehlstellen (O_V) [4, 33], führt dies dazu, dass ZnO in der Regel n-leitend ist.

2.2. Gepulste Laserdeposition

Die gepulste Laserdeposition (PLD) ist ein Prozess der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) [34, 35], die charakterisiert wird durch

- feste oder flüssige Materialquellen,
- physikalische Mechanismen, durch die die Atome die Gasphase erreichen,
- eine Umgebung mit reduziertem Druck, durch die sich die Atome bewegen, und
- die Abwesenheit von chemischen Reaktionen in der Gasphase und auf der Substratoberfläche.

Der PLD-Prozess kann in drei wesentlich Schritte unterteilt werden [17]. Im ersten Schritt wird das Targetmaterial durch einen gepulsten Laser ablatiert. Dabei kommt es vereinfacht durch die Absorption der Laserenergie im Target zur Verdampfung von Targetmaterial (thermische Ablation). Im zweiten Schritt findet der Materialtransport zum Substrat durch die Ausbreitung einer Partikelwolke statt. Die weitere Absorption von Energie aus dem gepulsten Laserstrahl führt zur Entstehung einer Plasmawolke. Bei der Deposition von ZnO besteht die Plasmawolke vor allem aus schnellen Zn^{2+} -Ionen mit einer schnellen Elektronenverteilung und aus langsameren Zn^+ - und O^+ -Ionen mit dem Hauptteil der Elektronenverteilung [36]. Im dritten Schritt kommt es zur Kondensation des Materials auf dem Substrat, der Keimbildung und dem Schichtwachstum.

Aufgrund der oben beschriebenen Prozesse sind die Energiedichte des Lasers, die Target-Substrat-Geometrie sowie der Depositionsdruck und die Substrattemperatur die wichtigsten Parameter bei der PLD.

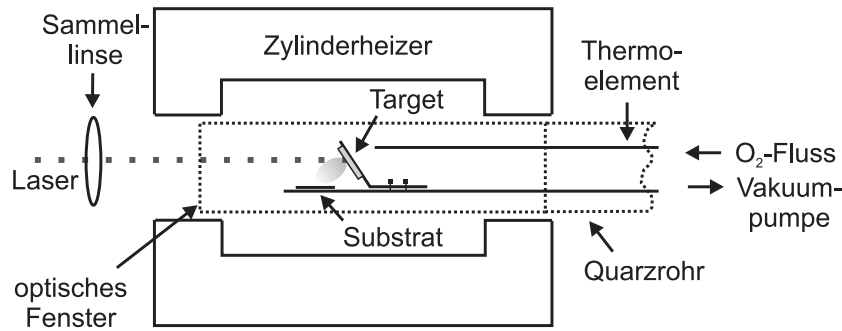


Abbildung 2.3.: Schematischer Aufbau der PLD-Anlage

Der schematische Aufbau der im Rahmen der Doktorarbeit aufgebauten und verwendeten Anlage ist in Abb. 2.3 dargestellt. Als Depositionskammer wird ein gereinigtes Quarzrohr verwendet. Dieses befindet sich in einem Zylinderheizer, wodurch das ganze Innere der Depositionsanlage stabil auf Temperaturen bis zu 900°C geheizt werden kann. Die Temperatur wird mit Hilfe eines integrierten Thermoelementes geregelt. Zur Ablation wird ein XeCl-Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 308 nm, einer Pulslänge von etwa 30 ns und einer Repetitionrate von 10 Hz im Winkel von 30° zur Normalen auf das Target fokussiert. Die Energiedichte am Target beträgt etwa $1 - 1,5 \text{ J/cm}^2$ und der Target-Substrat-Abstand liegt bei 3,5 cm.

Der Basisdruck vor der Deposition liegt bei 10^{-5} mbar. Während der Deposition wird weiterhin gepumpt, allerdings steigt der Druck in der Regel wegen des Teilchenabtrags auf 10^{-4} bis 10^{-3} mbar an. Durch Zufuhr von O_2 kann der Kammerdruck weiter erhöht werden. Der tatsächliche Druck während der Deposition wird im Weiteren mit p_D bezeichnet. Für diese Arbeit wurde p_D zwischen 10^{-4} und 10 mbar variiert.

Zur Targetherstellung wurde pulverförmiges ZnO (99,999 % Reinheit) verwendet. Eine Dotierung kann durch Beimischen anderer Verbindungen erreicht werden. So wurde Antimon in Form von Sb_2O_3 (99,999 % Reinheit) in einer Mischmühle dem ZnO-Pulver beigefügt. Anschließend wird das Pulver in einem Presswerkzeug unter Vakuum zu einer Tablette verpresst und für 4 h bei 900°C an Luft gesintert.

Als Substrate für die ZnO-Schichten wurden hauptsächlich c-Saphir, (100)- und (111)-MgO verwendet. Die Verwendung von MgO soll dabei eine ungewollte Eindiffusion von Al-Atomen in die ZnO-Schichten, wie es beim Saphir beobachtet wird [18], unterbinden.

2.3. Ramanspektroskopie

Als Ramanstreuung wird die unelastischen Streuung von Licht an optischen Phononen in Festkörpern bezeichnet [19, 20, 37]. Die wichtigsten Streumechanismen sind in Abb. 2.4 schematisch dargestellt. Man unterscheidet in den Stokes- (S) und den Anti-Stokes-Prozess (AS). Der Energieunterschied zwischen dem eingestrahlt Licht der

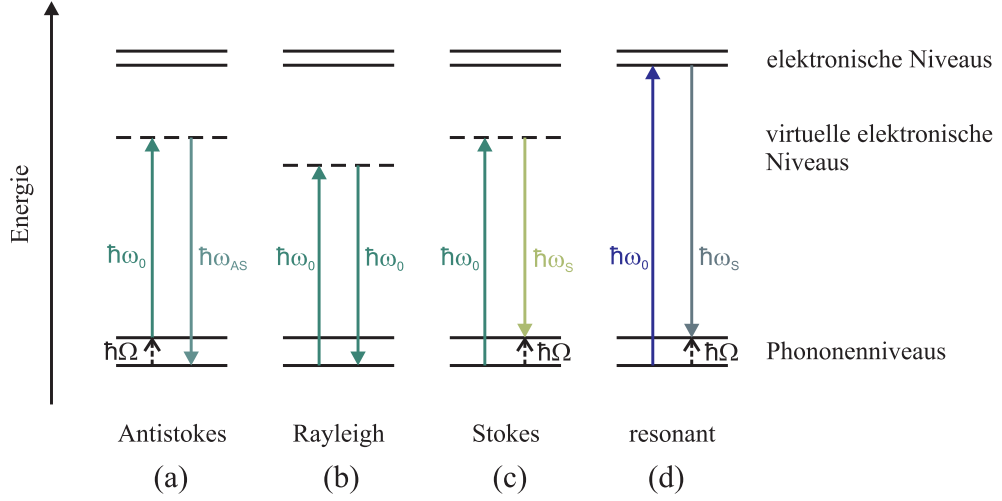


Abbildung 2.4.: Veranschaulichung der verschiedenen Streuprozesse von Licht an Phononen: (a) Anti-Stokes-, (b) Rayleigh-, (c) Stokes-Prozess. (d) zeigt den Fall der resonanten Stokes-Streuung.

Frequenz ω_0 und dem detektierten Licht der Frequenz ω_S bzw. ω_{AS} entspricht dabei im einfachsten Fall der Generation bzw. der Vernichtung eines Phonons der Frequenz Ω . Die elastische Streuung des Lichtes (b) hingegen wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet.

Wie in der Abbildung 2.4 dargestellt, findet der Streuprozess über einen virtuellen elektronischen Zwischenzustand statt. Daher ist die Streuwahrscheinlichkeit sehr gering. Liegt nun die Anregungsenergie bei Halbleitern im Bereich der Bandlücke, so kommt es zur Wechselwirkung mit realen elektronischen Niveaus und somit zu Resonanzeffekten. Die Verstärkung des Ramanstreuquerschnitts nahe einer elektronischen Resonanz wird als resonante Ramanstreuung (d) bezeichnet [19].

Aus Energie- und Impulserhaltung folgt für den Stokes- bzw. den Anti-Stokes-Prozess

$$\omega_S = \omega_0 - \Omega \quad \text{und} \quad \mathbf{k}_S = \mathbf{k}_0 - \mathbf{q} \quad (2.1a)$$

$$\omega_{AS} = \omega_0 + \Omega \quad \text{und} \quad \mathbf{k}_{AS} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{q} \quad , \quad (2.1b)$$

wobei $\mathbf{k}_{0/S/AS}$ die Wellenzahlvektoren der eingestrahnten, und der via Stokes- bzw. Anti-Stokes-Prozess gestreuten Photonen sind, und $\mathbf{q}$ der des beteiligten Phonons ist. Daraus folgt jeweils $|\mathbf{q}| = q < 2k \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$ für sichtbares Licht im Medium. Somit gilt für ein Kristallgitter der Periodizität a

$$q \ll \frac{2\pi}{a} \quad , \quad (2.2)$$

so daß die Ein-Phononen-Ramanstreuung nur an Phononen am Γ -Punkt der Brillouin-Zone stattfindet [19].

Im Weiteren wird der Übersichtlichkeit halber nur die Stokes-Streuung betrachtet, der Formalismus gilt jedoch ebenso für die Anti-Stokes-Streuung. Die Intensität des

ramangestreuten Lichtes I_S ist zum einen abhängig von der Polarisationsrichtung des einfallen und gestreuten Lichtes $\mathbf{e}_0$ bzw. $\mathbf{e}_S$, zum anderen von der Gittersymmetrie des untersuchten Kristalls. Es gilt [19]

$$I_S \sim |\mathbf{e}_0 \cdot \mathcal{R} \cdot \mathbf{e}_S|^2 \quad (2.3)$$

mit den Ramantensoren $\mathcal{R}$. Deren Symmetrie spiegelt die Gittersymmetrie wieder und kann aus den irreduzierbaren Darstellungen der entsprechenden Punktgruppe abgeleitet werden. Dadurch lassen sich gitterspezifische Phononenauswahlregeln für die Ramanspektroskopie ableiten. Für das ZnO-Wurtzit-Gitter sind diese in Tabelle 2.1 auf Seite 8 angegeben. Die Komponenten der Ramantensoren ergeben sich als Tensoren der zweiten Stufe aus

$$\mathcal{R} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{q}} \right)_0 \quad (2.4)$$

mit der elektrischen Suszeptibilität χ und der Auslenkung $\mathbf{q}$ parallel zur entsprechenden Phononenauslenkung [19].

Bei mindestens zweiatomigen, teilweise ionischen oder polaren Kristallen, wie dem ZnO, wird bei entsprechender Gitterstruktur von den longitudinal optischen Phononen ein makroskopisches elektrisches Feld induziert. Die Wechselwirkung zwischen der Ladung e der Elektronen mit diesem Feld der Phononen wird als Fröhlich-Wechselwirkung bezeichnet. Diese führt bei Anregungsenergien nahe der Resonanz zu einer Aufhebung der Auswahlregeln und einer Verstärkung der Streuintensität eben jener longitudinal optischer Phononen [20].

Die in dieser Arbeit gezeigten Daten wurden mit einem Dilor (Horiba) Jobin Yvon LabRam und einem S & I TriVista Ramanspektrometer gemessen. Tabelle 2.2 zeigt eine Übersicht der für die Messungen verwendeten Laserlinien und die jeweiligen instrumentbedingten spektralen Auflösungen. Beide Spektrometer wurden im Mikro-Raman-Modus in Rückstreugeometrie betrieben. Der Laserspot auf der Probenoberfläche hat dabei einen Durchmesser von etwa 1 μm . Für polarisationsabhängige Messungen wurde die Polarisation des rückgestreuten Strahles mit Hilfe eines Analysators gefiltert.

Laser	λ (nm)	E (eV)	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Spektrometer
HeNe	632,8	1,964	1	Dilor LabRam
Ar ⁺	514,5	2,415	0,3	S & I TriVista
Ar ⁺	457,9	2,711	3	Dilor LabRam
HeCd	442	2,808	0,8	S & I TriVista

Tabelle 2.2.: Wellenlänge λ bzw. Energie E der Laserlinien, die für die Ramanmessungen dieser Arbeit verwendet wurden, sowie die spektrale Auflösung $\Delta\nu$ im Spektrometer.

2.4. Elektronenmikroskopie

Elektronen kann nach dem Welle-Teilchen-Dualismus eine Wellenfunktion zugeordnet werden, die mit der Wellenfunktion der Probe wechselwirkt. Ein 100 keV Elektron hat demnach eine Wellenlänge von $\lambda \approx 4 \text{ pm}$ [38]. Im Elektronenmikroskop wird ein in diesem Bereich beschleunigter Elektronenstrahl in einem Hochvakuum durch i.d.R. magnetische Linsen auf die Probe gelenkt. Die beschleunigten Elektronen wechselwirken mit der Probe, wodurch verschiedene Signale detektiert und ausgewertet werden können.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) wird die Objektoberfläche mittels eines feingebündelten Elektronenstrahls abgerastert. Die von den Elektronen des Strahls (Primärelektronen) in Wechselwirkung mit den Atomen des zu untersuchenden Objekts erzeugten Sekundärelektronen haben typischerweise Energien in der Größenordnung von einigen eV. Sie stammen hauptsächlich aus den obersten Nanometern der Objektoberfläche und geben so Aufschluss über die Topografie. In dieser Arbeit werden vor allem Aufnahmen von Bruchkanten der Proben im 30° -Winkel verwendet.

Für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wird die durch den Elektronenbeschuss von der Probe emittierte charakteristische Röntgenstrahlung detektiert. Sie gibt Aufschluss über die Elementzusammensetzung der Probe. Die Genauigkeit liegt etwa bei 0,1 at.% .

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) muß die Probe für den einfallenden Elektronenstrahl transparent, d.h. in der Regel dünner als $\approx 100 \text{ nm}$ sein. Der schematische Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist in Abb. 2.5

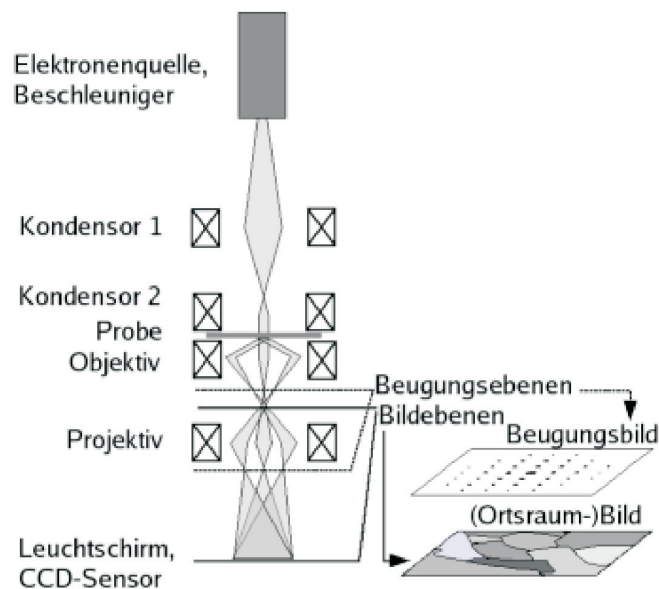


Abbildung 2.5.: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops, aus [39].

gezeigt. Der beschleunigte Elektronenstrahl wird zunächst fokussiert und wechselwirkt mit der Probe. Anschließend tritt der transmittierte Strahl in das mehrstufige Abbildungssystem, bestehend aus Objektiv, Beugungslinse, Zwischenlinsen und Projektiven, ein. Im Abbildungsmodus wird die reelle hochvergrößerte Abbildung mit einer CCD-Kamera detektiert. Im Beugungsmodus wird die Brennweite der Beugungslinse verringert, so dass das Beugungsbild hochvergrößert auf der CCD-Kamera registriert wird. Mit Hilfe einer in der ersten Bildebene befindlichen Blende können auch Beugungsbilder aus einem bestimmten Probenbereich gewonnen werden. Dies wird als Feinbereichsbeugung (engl.: selected area diffraction - SAD) bezeichnet.

Bei der Hellfeldabbildung (HF) wird mit einer Beugungsblende, jetzt in der hinteren Brennebene der Objektivlinse, nur der Nullstrahl, also der Teil des Elektronenstrahls, der nicht oder nur elastisch in Vorwärtsrichtung in der Probe gestreut wurde, zur Abbildung in der Bildebene durchgelassen.

Bei der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) wird aus dem Interferenzbild, das hier wesentlich durch den Phasenkontrast der gebeugten Elektronenwelle bestimmt wird, eine Abbildung von einzelnen Atomen bzw. Atommanordnungen rekonstruiert. Aufgrund von Abbildungsfehlern der Linsen liegt die tatsächliche Auflösung beim TEM jedoch nicht in dem durch die Beugung begrenzten pm-Bereich, sondern bei etwa 1-2 Å.

Durch energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) kann auch die Verteilung bestimmter Elemente in der Probe ermittelt werden. Der Energieverlust der inelastisch gestreuten Elektronen ist u.a. charakteristisch für die Ionisierungsenergie der Atome. Daher kann aus zwei Aufnahmen, bei denen nur Elektronen, deren Energieverlust unmittelbar unterhalb der Ionisierungsenergie eines bestimmten Elements liegt, bzw. dieser genau entspricht, eine lokal verstärkte Konzentration des Elementes ermittelt werden.

Die in dieser Arbeit gezeigten SEM-Aufnahmen entstanden an einem S-4100 Gerät der Firma HITACHI mit kalter Feldemissionskathode und Beschleunigungsspannungen bis 30 kV. Für die Bruchkantenaufnahmen werden die Proben unmittelbar vor der Einschleusung gespalten. Bei schlecht leitenden Proben werden gegebenenfalls Kohlenstoffpads am Rand aufgebracht, um durch ein Abführen der Elektronen die Aufladung der Probe zu verhindern. Für die EDX-Spektren wurde ein Si(Li)-Q Detektor der Firma NORAN verwendet.

Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem Philips CM12/STEM mit 120 kV Beschleunigungsspannung und einem ZEISS LIBRA 200 FE mit 200 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen. Die hier untersuchten Proben wurden im Querschnitt präpariert. Dazu wurden sie zunächst halbiert, gereinigt und unter Vakuum mit Epoxidharzkleber face-to-face verklebt. Mit einer Fadensäge wurden 0,5 mm dicke Scheiben abgeschnitten, quer auf einen Schleifträger aufgebracht und zusammen mit einem Silizium-Kontrollstück auf etwa 5 µm abgeschliffen. Abschließend wurden die Proben auf einen Mo-Ring geklebt und mit einem fokussierten Ar⁺-Ionenstrahl im Winkel von ±6° zur Oberfläche keilförmig auf die benötigte Schichtdicke verdünnt.

2.5. Dichtefunktionaltheorie

Ein System aus n Elektronen an den Orten $\mathbf{r}_i$ und N Atomkernen der Ladung Z_i an den Orten $\mathbf{R}_i$ wird durch die stationäre Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (CGS-System) [40, 41]

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i^n -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i^n \sum_j^N -\frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.5)$$

und der Vielteilchenwellenfunktion

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (2.6)$$

beschrieben. Im Hamiltonoperator sind neben der kinetischen Energie der Elektronen auch die Elektron-Kern-, Elektron-Elektron- und die Kern-Kern-Wechselwirkung enthalten.

Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem existiert zu einem gegebenen Potential im Grundzustand eines Systems von n Elektronen genau eine Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$. In der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird dies genutzt und die obige Beschreibung durch die Kohn-Sham-Gleichungen mit dieser Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ersetzt. [42]

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS}\Phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}[\rho] \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.7a)$$

$$v_{KS}[\rho] = v_{ext} + v_{ee}[\rho] + v_{xc}[\rho] \quad (2.7b)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7c)$$

Dadurch wird das Vielteilchenproblem auf ein Einteilchenproblem in einem effektiven Potential reduziert. Das effektive Kohn-Sham-Potential v_{KS} beinhaltet neben dem Potential der Atomkerne v_{ext} auch die von der Elektronendichte selbst abhängige Elektron-Elektron-Wechselwirkung [42]

$$v_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.8)$$

und das Austausch-Korrelations-Funktional $v_{xc}[\rho]$. In der hier verwendeten Generalisierte-Gradienten-Approximation (GGA) ist v_{xc} neben der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ auch von deren räumlicher Änderung abhängig [43].

Der externe Anteil v_{ext} des effektiven Kohn-Sham-Potentials wird durch die Überlagerung von Pseudopotentialen v_i^{PP} für jedes Atom der Elementarzelle gebildet.

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_i^N v_i^{PP}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.9)$$

In diese Pseudopotentiale werden zum einen die kernnahen Elektronen über ihre, die Kernladung abschirmende, Wirkung eingebunden. Zum anderen wird innerhalb eines gegebenen Radius der tatsächliche Verlauf der Wellenfunktion mit einer glatten, knotenfreien Pseudowellenfunktion angenähert. Außerhalb dieses Radius sind beide Wellenfunktionen identisch und das Pseudopotential entspricht dem einer abgeschirmten Punktladung.

Die Kohn-Sham-Gleichungen werden selbstkonsistent gelöst. Mit einer Modellelektronendichte (z.B. der überlagerten Elektronendichte der Einzelatome) wird mit Gl. 2.7b das effektive Kohn-Sham-Potential v_{KS} berechnet und über Gl. 2.7a die effektiven Einteilchenwellenfunktionen Φ_i als Grundlage für den nächsten Schritt bestimmt. Nach Abbruch der Iterationen bei der geforderten Genauigkeit erhält man die Gesamtenergie des effektiven Einteilchensystems, die nach Hohenberg-Kohn der Grundzustandsenergie des Vielteilchensystems entspricht.

In dieser Arbeit wurden die DFT-Rechnungen mit Hilfe des Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) [44, 45], unter Verwendung der implementierten GGA-Pseudopotentiale, durchgeführt. Diese werden nach dem PAW-Ansatz (engl. projector augmented wave) [44], der einen stetigen Übergang zwischen den kernnahen kugelsymmetrischen Wellenfunktionen und den interatomaren ebenen Wellen ermöglicht, in der von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) vorgeschlagenen Parametrisierung [43] für das Austausch-Korrelations-Funktional bestimmt. Zusätzlich wurde eine lokale Coulomb-Wechselwirkung (GGA+U) [46] angesetzt. Diese verringert die Probleme, die aus der Wechselwirkung der stark lokalisierten Zn-3d-Elektronen mit den Valenzelektronen herrühren.

Die auf die Atome wirkenden Kräfte werden aus der Ableitung der freien Energie nach den Atompositionen gemäß dem Hellmann-Feynman-Theorem

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \Phi_n^*(\lambda) \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_\lambda}{\partial \lambda} \Phi_n(\lambda) d\tau \quad (2.10)$$

berechnet. Dabei ist E_n der n-te Energieeigenwert mit dazugehöriger Eigenfunktion Φ_n , λ ein Parameter, der hier der Auslenkung der Atome aus der Ruhelage entspricht, und $\hat{\mathcal{H}}_\lambda$ der parametrisierte Hamiltonoperator, integriert über den Definitionsbereich der Eigenvektoren.

In der vorliegenden Arbeit werden speziell Gitterdeformationen in Defektumgebungen, defektspezifische Schwingungsmoden und Bindungsenergien von Defektkomplexen untersucht. Dazu wird zunächst eine relaxierte, also energieminierte ZnO-Superzelle mit 96 Atomen erzeugt, die in Abb. 2.1 auf Seite 6 dargestellt ist. Um die Abstand von eingebrachten Defekten zu maximieren, also die gegenseitige Wechselwirkung zu minimieren, wurde hierfür eine rechtwinklige Zelle verwendet. Nach dem Einbringen der Defekte wird das Gitter bei konstantem Volumen erneut relaxiert.

Für die Bestimmung der Schwingungsmoden werden die einzelnen Atome im Potential ausgelenkt. Aus den Ableitungen der jeweiligen Gesamtenergien wird die dynamische Matrix berechnet, aus der sich nach Diagonalisierung die Frequenzen und Richtungen der Eigenschwingungen ergeben. Eine mögliche Isotopenverschiebung der

Frequenzen kann durch eine Änderung der Isotopenmasse bei der Berechnung der dynamischen Matrix untersucht werden. Eine Korrektur der Schwingungsfrequenzen unter Berücksichtigung von anharmonischen Effekten wurde nicht durchgeführt.

Die Bindungsenergie der Defektkomplexe E_B ergibt sich aus

$$E_B = E_{\text{tot}}^{\text{sep}} - E_{\text{tot}}^{\text{Komplex}} \quad , \quad (2.11)$$

wobei $E_{\text{tot}}^{\text{sep}}$ die Gesamtenergie der relaxierten Superzelle mit den räumlich voneinander separierten Defekten ist, und $E_{\text{tot}}^{\text{Komplex}}$ die Gesamtenergie der um den Defektkomplex relaxierten Superzelle. Nach dieser Definition kann also bei $E_B > 0$ von einer Komplexbildung ausgegangen werden.

Die Standardparameter, die für die Rechnungen in dieser Arbeit verwendet werden, sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Die in dieser Arbeit gezeigten graphischen Darstellungen der Defekte im ZnO-Gitter, bei denen die c-Achse grundsätzlich nach oben zeigt, wurden jeweils aus den Ergebnissen der Relaxationsrechnungen generiert [47].

Parameter	Wert
Größe der Superzelle	96 Atome
cut-off-Energie	520 eV
k-Punkte in der Brillouin-Zone	27
Minimierung der Hellmann-Feynman Kräfte	$< 5 \text{ meV/\AA}$
Stärke der lokalen Coulomb-Wechselwirkung	U-J=4.7 eV [48]

Tabelle 2.3.: Standardparameter, die für die DFT-Rechnungen in dieser Arbeit verwendet wurden.

3. Experimentelle Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit sollen die Ursachen der Probleme bei der p-Dotierung von Zinkoxid grundlegend untersucht werden. Dazu werden sowohl dotierte als auch undotierte ZnO-Proben hergestellt und in Hinblick auf dotierrelevante Erkenntnisse charakterisiert. Die ZnO-Schichten werden mit der vielseitigen, und mittlerweile in Bezug auf kristallin hochwertige ZnO-Schichten stark etablierten Methode der gepulsten Laserdeposition (PLD) abgeschieden.

Als wichtiger Punkt wird zunächst der Wechsel von den üblichen Saphir- zu den bislang weniger verwendeten MgO-Substraten untersucht. Dadurch kann eine für die p-Dotierung problematische Eindiffusion von Al-Donatoren aus dem Saphir-Substrat [18] in die ZnO-Schicht unterbunden werden. Aufgrund der kubischen Gitterstruktur des MgO sind hier jedoch eher strukturelle Defekte in der ZnO-Schicht, die mit hexagonaler Symmetrie wächst, zu erwarten. Ein möglicher Einfluss solcher Defekte auf die Dotierung der Schichten [16, 49] muss beachtet werden. Daher beschäftigt sich das erste Kapitel 3.1 mit der strukturellen Charakterisierung von undotierten ZnO-Schichten auf den beiden Substrattypen.

Anschließend wird in Kapitel 3.2 das Wachstum bei erhöhtem Depositionsdruck, das zu nanostrukturierten ZnO-Schichten führt, untersucht. Die Analyse der Schichtstrukturen ermöglicht Einblicke in die bestimmenden Faktoren beim ZnO-Wachstumsprozess auf den Substraten, die zum gezielten Wachstum defektarmer Schichten genutzt werden kann.

Aufbauend auf diesen Untersuchungen an undotiertem ZnO wird im Folgenden der Einbau der potentiellen Gruppe V-Akzeptoren Antimon (Sb) und Stickstoff (N) in die Schichten analysiert. In der Literatur werden diesbezüglich verschiedene Defektkomplexe diskutiert [14, 50–53]. Klarheit über den Verbleib der Dotanden in der Probe können charakteristische Schwingungsmoden geben, die bei einer entsprechenden Dotierung in den Ramanspektren beobachtet werden [54, 55]. Die Zuordnung dieser Schwingungen zu mikroskopischen Defektstrukturen ist daher ein zentrales Thema der folgenden Kapitel.

In Kapitel 3.3 werden zunächst Sb-dotierte ZnO-Proben, die mit der PLD abgeschieden wurden, untersucht. Insbesondere steht hier der starke Einfluss der Depositionstemperatur und der Sb-Konzentration sowohl auf die Schichtstruktur, als auch auf das Gitterdynamik im Mittelpunkt.

Alternativ zu den PLD-gewachsenen Proben werden für die Untersuchung des N-Einbaus in Kapitel 3.4 auch MOCVD-gewachsene Schichten [56] sowie implantierte ZnO-Proben [57] verwendet, welche Stickstoff in der akzeptorrelevanten atomaren Form in das Gitter einbringen können. Die Analyse konzentriert sich daher auf die Charakterisierung der Gitterdynamik der N-dotierten Proben. Aus der Literatur sind

N-charakteristische Schwingungsmoden bei 275, 510 und 580 und 2306 cm^{-1} in den Ramanspektren bekannt [54, 58], deren Ursprung jedoch bislang umstritten ist. Daher werden in einer detaillierten Studie die Eigenschaften der zusätzlichen Moden charakterisiert, welche zu einer mikroskopischen Identifikation der zugrunde liegenden Defekte genutzt werden können.

3.1. Abhängigkeit der ZnO-Schichtstruktur vom Substrat

Undotierte ZnO-Schichten wurden mit der gepulsten Laserdeposition jeweils gleichzeitig auf c-Saphir, (100)-MgO und (111)-MgO abgeschiedenen. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich des Substrateinflusses auf die Schichtstruktur. In der Regel sind ZnO-Schichten, die in der PLD bei Temperaturen unterhalb von 400°C abgeschieden werden, bräunlich verfärbt. Dies ist auf einen Zn-Überschuss in den Schichten wegen des geringen Dampfdrucks von Zn zurückzuführen [59]. Erst ab ca. 500°C werden stöchiometrische, transparente Schichten gewachsen.

Strukturelle Eigenschaften

Einen ersten Überblick über die Struktur der ZnO-Schichten auf den verschiedenen Substraten geben die in Abb. 3.1 gezeigten SEM-Bruchkantenaufnahmen von Proben, die im Temperaturbereich von 600 bis 860°C gewachsen wurden. Der Depositionsdruck betrug jeweils $1 - 3 \times 10^{-3}$ mbar. Auf Saphir (links) sind die Schichten in der Regel homogen und glatt. Ausnahmen bilden lediglich pyramidenförmige Hügel, die auf sogenannte Tröpfchen (engl.: droplets) zurückzuführen sind, die bei der Laserablation entstehen können [17]. Die bei 860°C abgeschiedene ZnO-Schicht weist außerdem noch flache, hexagonale Vertiefungen mit einem Durchmesser von bis zu 100 nm auf. Da auf Saphir in der Regel ein epitaktisches Wachstum von ZnO vorliegt [17], könnte es sich hierbei um Netzebenenstufen handeln, was jedoch aufgrund der mangelnden Tiefeninformation an dieser Stelle nicht entschieden werden kann.

Die auf (111)-MgO abgeschiedenen Proben (mittig) weisen ebenfalls eine geschlossene Zinkoxid-Schicht auf, deren Oberfläche jedoch strukturiert ist. Zumindest für die bei 600 bzw. 800°C gewachsenen Schichten ist gut zu erkennen, dass diese Strukturen aus hexagonal pyramidalen Vertiefungen von bis zu 1 μm Breite bestehen. Dies legt, aufgrund der hexagonalen Kristallsymmetrie des ZnO, eine c-Orientierung der Schichten nahe, was sich später bei der Ramanuntersuchung und der Röntgenbeugungsanalyse bestätigt.

Die auf (100)-MgO gewachsenen Schichten (rechts) hingegen sind offensichtlich polykristallin. An der Grenze zum Substrat besteht die Schicht jeweils aus vielen kleineren Körnern mit einer Größe ≤ 500 nm. Mit zunehmender Dicke bilden diese bei 600°C eine Schicht mit einzelnen herausragenden Kristallkörnern von etwa 1-2 μm Durchmesser. Bei mittleren Temperaturen von 700 bis 800°C dominieren die nunmehr direkt aneinandergrenzenden Kristallkörner die stark raue Probenoberfläche durch

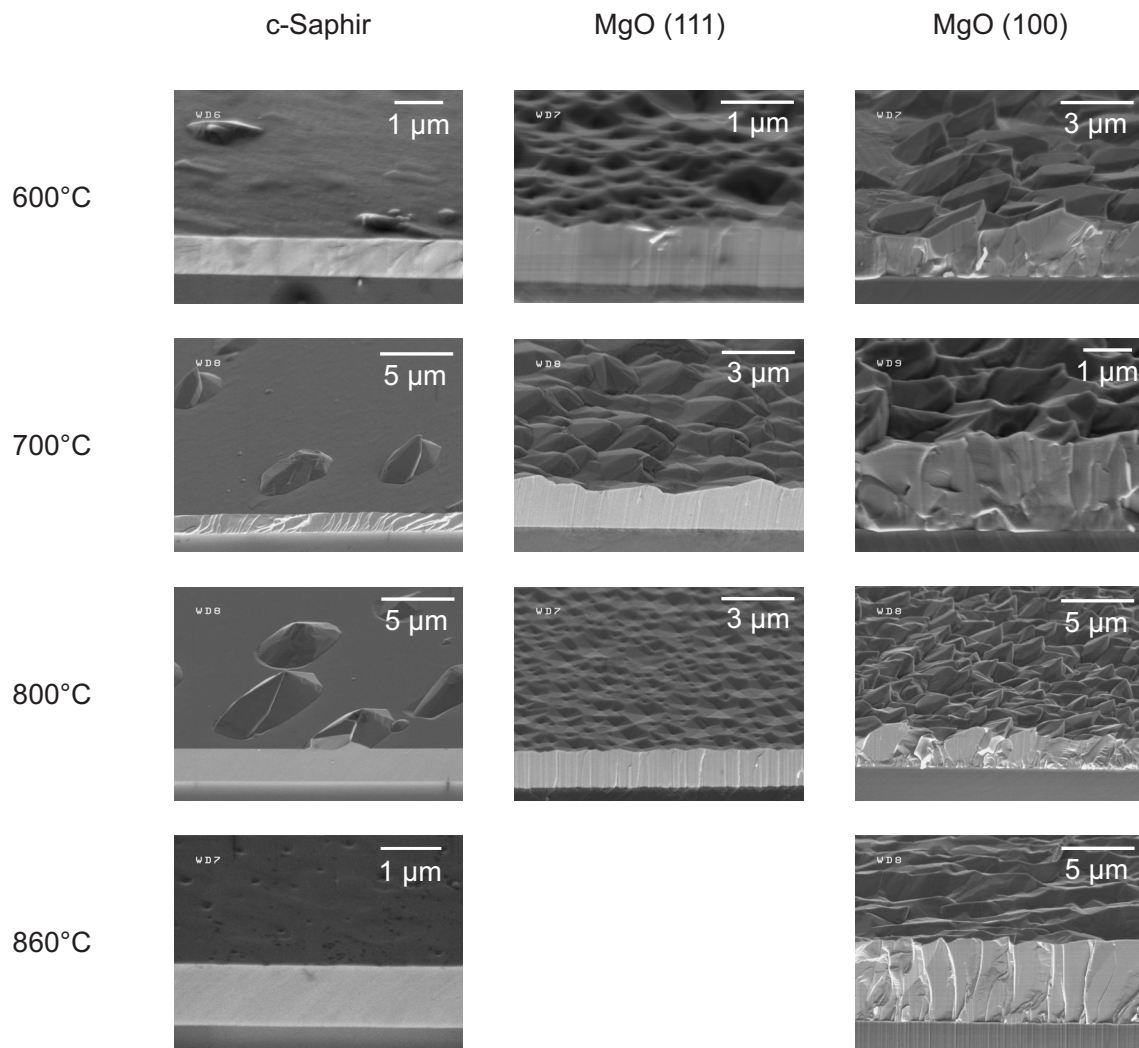


Abbildung 3.1.: Temperatur- und Substratabhängigkeit des Wachstums von undotierten ZnO-Schichten in der PLD bei niedrigen Depositionsdrücken. Gezeigt sind SEM-Bruchkantenaufnahmen von Schichten, die im Temperaturbereich von 600 bis 860°C auf c-Saphir (links), (111)-MgO (mittig) bzw. (100)-MgO (rechts) abgeschieden wurden. Der Depositionsdruck betrug jeweils $1 - 3 \times 10^{-3}$ mbar. Die Dicke der abgeschiedenen Schichten liegt bei 1-5µm.

herausragende Spitzen. Bei noch höheren Depositionstemperaturen von 860°C sind in der SEM-Bruchkantenaufnahme keine einzelnen Kristallkörner mehr zu erkennen und die Oberfläche weist keine Spitzen mehr auf.

Genaueren Aufschluss über die jeweils vorliegende Orientierung und Schichtstruktur kann eine Untersuchung der Gitterphononen mit Ramanspektroskopie geben. Die Spektren der bei 800°C auf c-Saphir und (111)-MgO abgeschiedenen Proben sind in Abb. 3.2 dargestellt. Bei den ZnO-Schichten auf diesen Substraten wurde keine Ab-

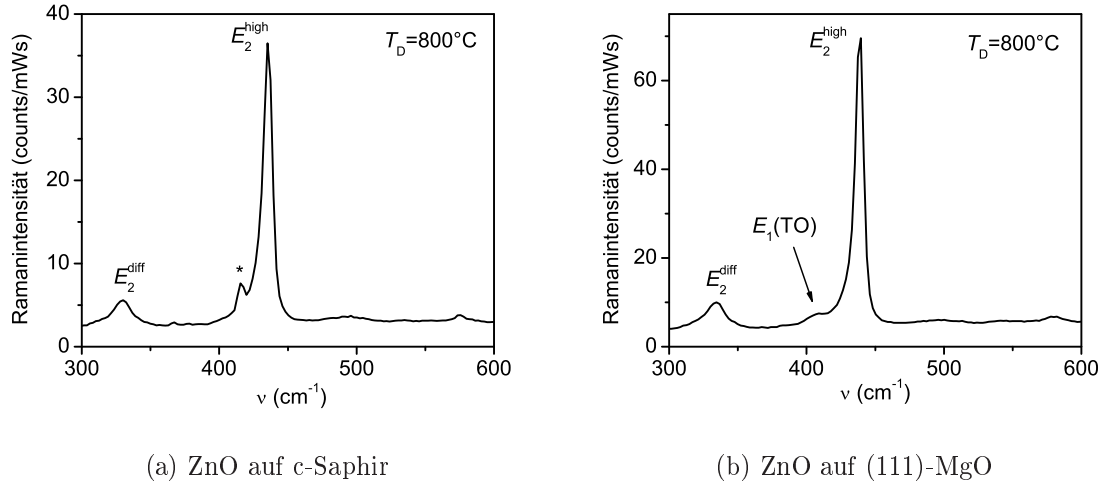


Abbildung 3.2.: Ramanspektrum von ZnO-Schichten auf (a) c-Saphir und (b) (111)-MgO. Der Stern bezeichnet ein Phonon des Saphirsubstrates [60]. Die Schichten wurden bei einem Druck von $1 - 3 \times 10^{-3}$ mbar bei 800°C abgeschieden. Die Anregungswellenlänge betrug $457,9\text{ nm}$.

hängigkeit der Phononenstruktur von der Depositionstemperatur festgestellt. Bei den ZnO-Schichten auf Saphir ist neben der E_2^{high} -Mode lediglich noch die Differenzmode E_2^{diff} bei 330 cm^{-1} im Spektrum enthalten. Wie zu erwarten kann also anhand der Phononenauswahlregeln in Tabelle 2.1 auf Seite 8 für die ZnO-Schichten auf c-Saphir eine c-Achsen-Orientierung festgestellt werden.

Ähnliches gilt für die ZnO-Schichten auf (111)-MgO. Allerdings ist hier in der Schulter der E_2^{high} -Mode zusätzlich noch ein geringer Beitrag der transversal optischen $E_1(\text{TO})$ -Mode zu erkennen. Dieser könnte auf eine von der c-Achse abweichende ZnO-Orientierung hinweisen. Die Phononenauswahlregeln für die verwendete unpolarierte Streukonfiguration würden dann jedoch auch die Streuung an der anderen transversal optischen $A_1(\text{TO})$ -Mode bei 380 cm^{-1} fordern, was allerdings nicht beobachtet wird. Wie an späterer Stelle in Abb. 3.5 mit Röntgenbeugung gezeigt wird, sind die ZnO-Schichten auf (111)-MgO in der Tat c-Achsen-orientiert.

Auch die ZnO-Schichten auf (100)-MgO wurden mit Ramanspektroskopie untersucht. In Abbildung 3.3 sind die Ramanspektren der bei 600 , 800 und 860°C abgeschiedenen ZnO-Schichten in Verbindung mit Lichtmikroskopaufnahmen des untersuchten Probenbereiches gezeigt. Bei der niedrigsten Depositionstemperatur von 600°C (a) können in den Lichtmikroskopaufnahmen die herausragenden Kristallkörner (dunkel) von der eher glatten Schicht (hell) gut unterschieden werden. Daher konnten selektiv Ramanspektren im Bereich der Schicht (Position 1), einem gemischten Bereich (2) und von einer Ansammlung von Kristallkörnern (3) aufgenommen werden. Aus diesen lässt sich eine unterschiedliche Orientierung der Bereiche ableiten. Während für den Bereich der Kristallkörner wiederum nur eine sehr geringe

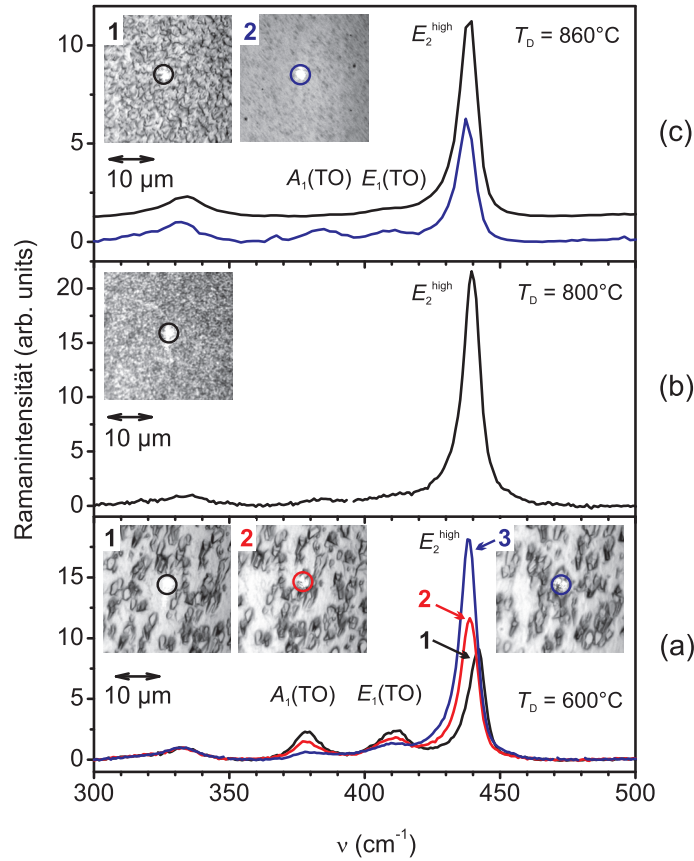


Abbildung 3.3.: Ramanspektren von ZnO-Schichten auf (100)-MgO, die bei verschiedenen Depositionstemperaturen von (a) 600, (b) 800 bzw. (c) 860°C gewachsen wurden. Der Depositionsdruck war jeweils $1 - 3 \times 10^{-3}$ mbar. Die Spektren in (a) und (b) wurden bei 442 nm Anregungswellenlänge mit einer Auflösung von $0,8 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen, während für die Spektren in (c) eine Anregungswellenlänge von 457,9 nm mit einer Auflösung von 3 cm^{-1} verwendet wurde. Die Lichtmikroskopaufnahmen zeigen jeweils einen Teil der Probenoberfläche mit der eingekreisten Position des Laserspots, an dessen Stelle das Spektrum aufgenommen wurde.

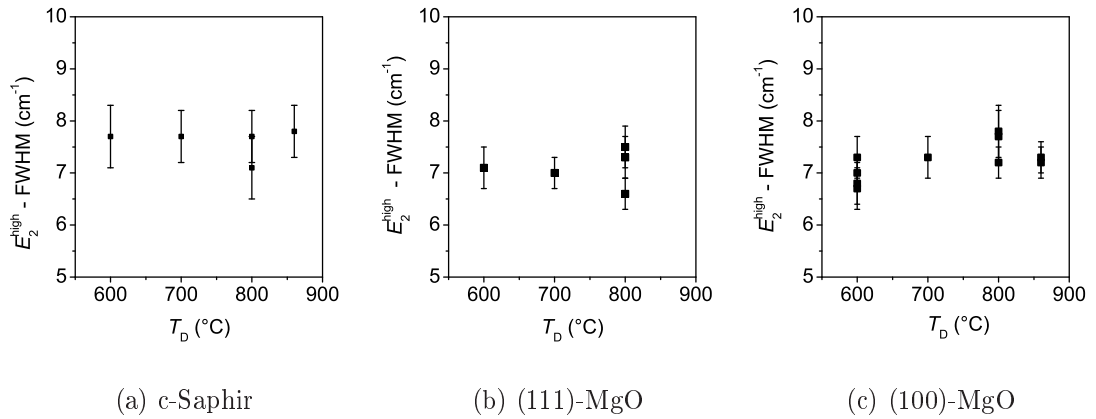
Intensität der transversal optischen Moden beobachtet wird, steigt diese mit zunehmendem Schichtanteil im sondierten Bereich stark an. Gleichzeitig sinkt die Intensität der E_2^{high} -Mode. Anhand der Phononenauswahlregeln ergibt sich also für die Orientierung der Schicht eine starke Verkipfung der c-Achse zur Substratnormalen, während die herausragenden Kristallkörner eine c-Achsen-Vorzugsorientierung aufweisen.

Auch für die bei mittleren Temperaturen gewachsenen Schichten, die von den aneinandergrenzenden Kristallkörnern geprägt sind, wird eine solche c-Achsen-Vorzugsorientierung festgestellt. Das über mehrere Körner gemittelte Ramanspektrum in

Abb. 3.3(b) zeigt eine dominante E_2^{high} -Mode mit sehr geringen Beiträgen von TO-Moden.

Im Fall der bei 860°C abgeschiedenen Probe wurde anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 3.3(c) zunächst festgestellt, dass sich die Oberfläche im Randbereich der Probe (Position 1) von der, auch in der SEM-Aufnahme gezeigten, Probenmitte (2) stark unterscheidet. Als Mitte wird dabei der Bereich bezeichnet, der dem Zentrum der auftreffenden Partikelwolke am nächsten liegt. Wie bereits beschrieben zeigt die Schicht hier eine eher glatte Struktur, während die Oberfläche im Randbereich wiederum sehr rau ist. Dieser Unterschied spiegelt sich auch in den Ramanspektren der beiden Bereiche wider. Im rauen Bereich am Rand der Probe wird lediglich die E_2^{high} -Mode und die Differenzmode E_2^{diff} beobachtet, woraus sich die c-Achsen-Orientierung dieses Bereiches ergibt. In der Mitte der Probe hingegen zeigen die deutlichen Beiträge der transversal optischen Moden die Verkippung der c-Kristall-Achse relativ zur Substratnormalen. Es wird also eine Ortsabhängigkeit der Orientierung und Oberflächenstruktur der ZnO-Schichten auf dem (100)-MgO-Substrat beobachtet. Ursache hierfür ist offensichtlich die ebenfalls ortsabhängige Energieverteilung der ankommenden Partikel bei der Deposition [36]. Im Zusammenhang mit der Abhängigkeit der Schichtstruktur von der Depositionstemperatur deutet sich eine Limitierung der Wachstumsprozesse durch eine geringe Beweglichkeit der Partikel auf dem Substrat bzw. der wachsenden Schicht an. Dies wird in der Diskussion in Kapitel 4.1 genauer betrachtet.

Die Form der E_2^{high} -Mode in den Ramanspektren gibt Auskunft über die Unordnung im Kristallgitter. Je besser die Kristallinität der Schichten ist, desto schmaler



Abbildungung 3.4.: Abhängigkeit der Halbwertsbreite der E_2^{high} -Moden aus den Ramanspektren von ZnO-Schichten von der Depositionstemperatur für die drei Substrate (a) c-Saphir, (b) (111)-MgO und (c) (100)-MgO. Die Halbwertsbreiten wurden jeweils durch einen Fit mit einer Lorentzfunktion ermittelt.

wird die Halbwertsbreite (FWHM). In diesem Zusammenhang wurden die E_2^{high} -Moden mit je einer Lorentzfunktion gefittet und die Halbwertsbreiten für die drei Substrate in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur in Abb. 3.4 dargestellt. Bei allen drei Substraten ist die Halbwertsbreite für den untersuchten Temperaturbereich im Fehlerahmen konstant. Für die ZnO-Schichten auf c-Saphir liegt sie im Mittel bei $7,6 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$, während für die Schichten auf (111) und (100)-MgO im Mittel $7,1 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $7,3 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt wurden. Bezogen auf die Halbwertsbreite ist also (111)-MgO vor (100)-MgO und c-Saphir das bessere Substrat, da es zu weniger Unordnung in der ZnO-Schicht führt. Als defektarme Referenz wurde auch die Halbwertsbreite der E_2^{high} -Mode von ZnO-Einkristallen bestimmt. Diese liegt bei $6,7 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$, also noch deutlich darunter.

Die aus den Ramanspektren nicht eindeutig bestimmbare Orientierung der auf (111)- und (100)-MgO gewachsenen ZnO-Schichten wurde mit Hilfe der Röntgenbeugung nochmals genauer untersucht. Hierbei wird die gesamte Probe bestrahlt. Eine

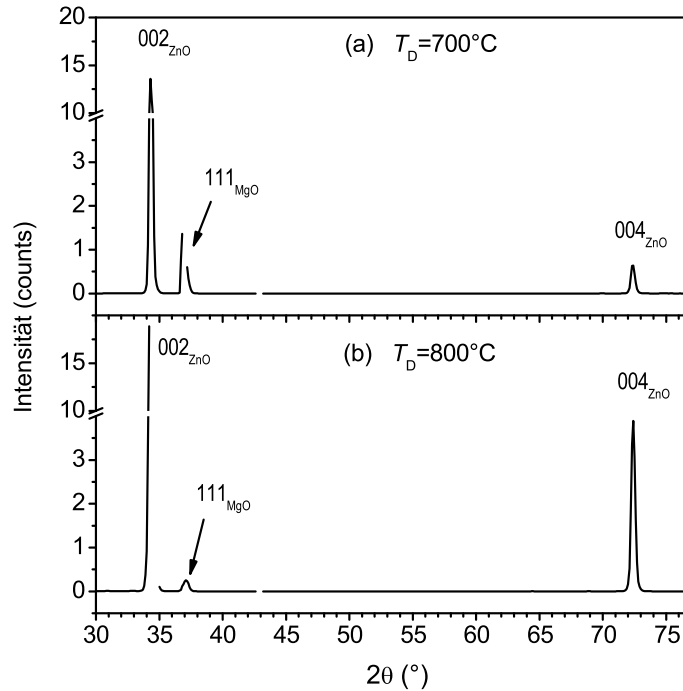


Abbildung 3.5.: Röntgendiffraktogramme von zwei ZnO-Proben auf (111)-MgO zur Bestimmung der Schichtorientierung. Die Depositionstemperatur betrug (a) 700°C bzw. (b) 800°C . Aufgrund der hohen Intensität des 111_{MgO} - bzw. 002_{ZnO} -Ebenenreflexes wurden die Diffraktogramme in Teilstücken aufgenommen. Zur Beugung wurde $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung verwendet

orts aufgelöste Zuordnung der Ebenenreflexe für die ZnO-Schichten auf (100)-MgO ist daher nur in Verbindung mit den Ergebnissen der Raman-Analyse möglich. Abb. 3.5 zeigt zunächst die Röntgendiffraktogramme je einer bei $T_D = 700$ bzw. 800°C abgeschiedenen Schicht auf (111)-MgO. Neben den 111_{MgO} -Substratreflexen sind lediglich die 002_{ZnO} und 004_{ZnO} -Reflexe der ZnO-Schichten zu erkennen. Es bestätigt sich also eine klare c-Orientierung dieser Schichten.

Das Röntgendiffraktogramm der ZnO-Schicht auf (100)-MgO, die bei $T_D = 860^\circ\text{C}$ abgeschiedenen wurde, ist in halblogarithmischer Darstellung in Abbildung 3.6 gezeigt. Hier treten neben dem 200_{MgO} -Substratreflex im Wesentlichen die 002_{ZnO} und 101_{ZnO} -Reflexe mit den höheren Ordnungen 004_{ZnO} und 202_{ZnO} auf. In Verbindung mit den Raman-Ergebnissen dieser Schicht kann also eine c-Achsen-Orientierung für den Rand der Probe und eine $(10\bar{1}1)$ -, also s-Orientierung für die glatte Schicht in der Mitte, also im Bereich der ankommenden Partikel höherer Energie, festgestellt werden.

Weiterhin sind noch der weniger intensive 204_{ZnO} -Reflex bzw. der 100_{ZnO} -Reflex bei $31,6^\circ$ in diesem Spektrum enthalten. Hierbei kann es sich um weitere Randbereiche oder auch überwachsene Nukleationskeime handeln. Mehr Reflexe von Ebenen der Wurtzit-Struktur des ZnO sind jedoch im gewählten Beugungsbereich nicht zu erwarten. In der Tat werden aber noch zwei Reflexe bei $2\theta = 38,6^\circ$ bzw. $41,0^\circ$ beobachtet, die vorerst mit X_1 und X_2 bezeichnet werden, da sie wie gesagt weder der Wurtzit-Struktur der ZnO-Schicht noch dem Substrat zugeordnet werden können.

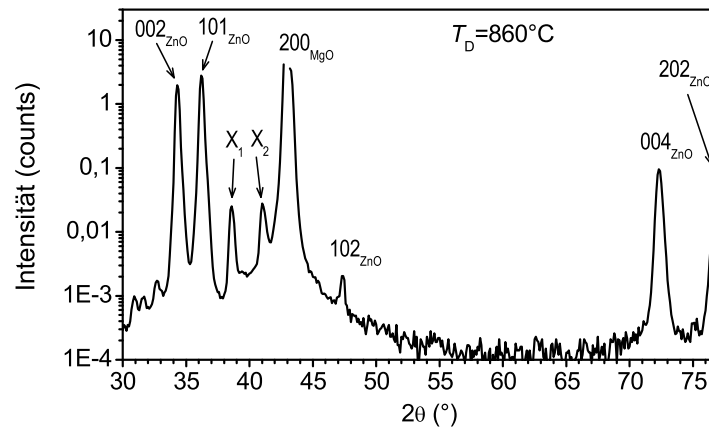


Abbildung 3.6.: Röntgendiffraktogramm der bei 860°C auf (100)-MgO abgeschiedenen ZnO-Schicht zur Bestimmung der Schichtorientierung. Das Diffraktogramm wurde mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, und wegen der hohen Intensität des 100_{MgO} -Ebenenreflexes in zwei Stücken, aufgenommen. Mit X_1 und X_2 sind die zwei Reflexe markiert, die weder Ebenen im Substrat noch der Wurtzit-Struktur des ZnO zugeordnet werden können.

Eine mögliche Ursache ist die Bildung einer kubischen ZnO-Schicht in der vom MgO vorgegebenen NaCl-Struktur [61] bzw. einer intermediären ZnO-Schicht, die tetragonaler oder hexagonaler Symmetrie sein kann [62]. Die entsprechenden Modelle werden in Kapitel 4.1 diskutiert.

Elektrischer Transport

Abschließend wurden je eine undotierte ZnO-Schicht auf c-Saphir und (111)-MgO elektrisch charakterisiert, um die Substratabhängigkeit der technologisch wichtigen Beweglichkeit sowie mögliche Unterschiede durch die vorhandene bzw. verhinderte Eindiffusion von Al-Atomen zu untersuchen. Dazu wurden Hall-Effekt-Messungen an jeweils einer der bei $T_D = 800^\circ\text{C}$ abgeschiedenen ZnO-Schichten in van-der-Pauw-Konfiguration durchgeführt. Die bei Raumtemperatur bestimmten Hall-Parameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Zunächst kann man feststellen, dass das Verhältnis des spezifischen Widerstandes ρ und der Ladungsträgerkonzentration n bei der Schichten im Rahmen anderer PLD-gewachsener ZnO-Schichten auf c-Saphir liegt [17], wie Abb. 3.7 zeigt. (111)-MgO stellt in dieser Hinsicht also ein gleichwertiges Substrat dar. Allerdings ist die Beweglichkeit in der ZnO-Schicht auf (111)-MgO nur etwa halb so groß wie in den Schichten auf c-Saphir.

Bezüglich der Eindiffusion von Al-Atomen kann in der Tat festgestellt werden, dass n bei der ZnO-Schicht auf Saphir mit $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ im Vergleich zu der auf (111)-MgO mit $n = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ deutlich erhöht ist. Wie bereits erwähnt, führt die Eindiffusion von Al-Atomen zur Bildung von Al_{Zn} in der ZnO-Schicht, welche als Donatoren wirken. Mg hingegen ist als Element der II. Hauptgruppe isoelektrisch zu Zn.

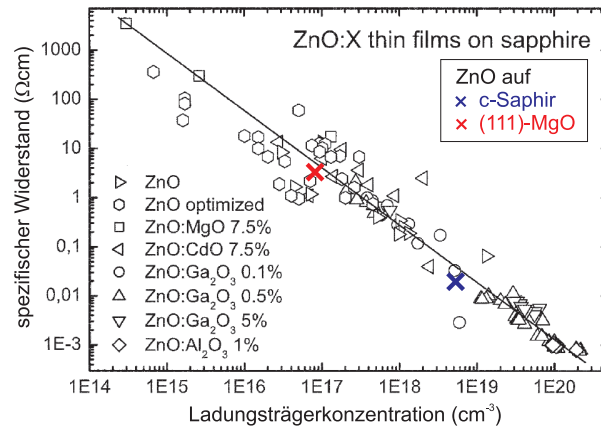


Abbildung 3.7.: Einordnung der elektrischen Eigenschaften von ZnO-Schichten dieser Arbeit im Vergleich zu Literaturdaten. Die Graphik wurde aus [17] entnommen und um die Daten der Proben auf c-Saphir (blau) und (111)-MgO (rot) in Tabelle 3.1 ergänzt.

	ZnO auf c-Saphir	ZnO auf (111)-MgO
ρ (Ωcm)	0,02	3,5
μ (cm^2/Vs)	60	27
n (cm^{-3})	5×10^{18}	7×10^{16}

Tabelle 3.1.: Spezifischer Widerstand ρ , Mobilität μ und Majoritätsladungsträgerkonzentration n aus Halleffekt-Messungen von zwei ZnO-Schichten, die bei $T_D = 800^\circ\text{C}$ auf c-Saphir bzw. auf (111)-MgO abgeschieden wurden.

Insgesamt zeigt sich also, dass (111)-MgO als Alternative zu c-Saphir ein sehr gutes Substrat für die Deposition von c-orientierten ZnO-Schichten darstellt. Für andere, z.B. unpolare Orientierungen des ZnO bieten sich hingegen (100)-MgO-Substrate an, für die das Schichtwachstum jedoch sensibel von Parametern wie der Depositionstemperatur, der Laserenergiedichte und dem Target-Substrat-Abstand abhängt. Ansätze für ein entsprechendes Orientierungsdiagramm werden in Kapitel 4.1 diskutiert.

3.2. Einfluss des Depositionsdruckes auf die ZnO-Morphologie

Bei der Abscheidung von Zinkoxid mittels PLD kann durch eine Erhöhung des Depositionsdruckes p_D ein Wachstum von Nanostrukturen erreicht werden [63–65]. Diese sind in der Regel defektarm und eignen sich daher z.B. als Basis für die Abscheidung von defektreduzierten ZnO-Schichten [66]. Im Gegensatz zu dem üblicherweise katalytischen Wachstum von ZnO-Nanostrukturen [67,68] werden die Strukturen hier lediglich durch eine Kammerdruckerhöhung, also ohne Katalysator erzeugt.

Druckabhängigkeit

Als Überblick zeigt Abb. 3.8 SEM-Bruchkantenaufnahmen von Zinkoxid-Schichten, die bei unterschiedlichen Drücken von 10^{-3} bis 10 mbar auf c-Saphir (links) bzw. (100)-MgO (rechts) abgeschieden wurden. Die Depositionstemperatur lag jeweils bei 700°C. Bei niedrigen Depositionsdrücken von $p_D = 10^{-3}$ mbar kommt es zu einem

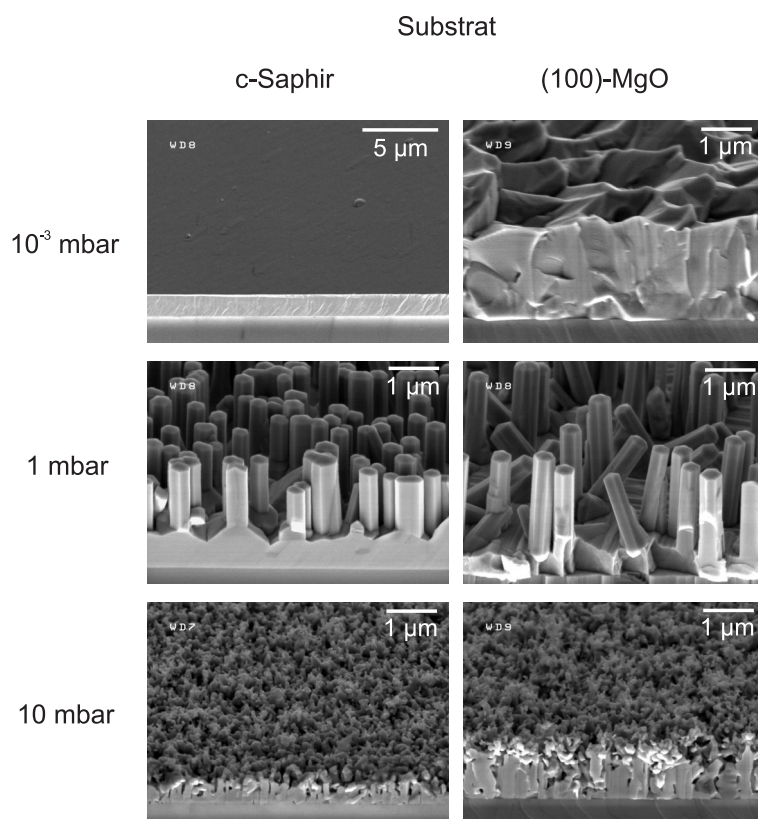


Abbildung 3.8.: Einfluss des Depositionsdruckes auf die Schichtstruktur von ZnO-Proben auf c-Saphir (links) und (100)-MgO (rechts). Gezeigt sind SEM-Bruchkantenaufnahmen von Proben, die bei Depositionsdrücken von 10^{-3} , 1 und 10 mbar bei 700°C abgeschieden wurden.

Wachstum von geschlossenen Zinkoxidschichten wie es bereits in Kapitel 3.1 untersucht wurde. Wird der Druck auf 1 mbar erhöht, wächst auf beiden Substraten eine geschlossene ZnO-Schicht, die knapp $1\text{ }\mu\text{m}$ dick ist. Aus dieser ragen jeweils mehr oder weniger senkrecht stehende, hexagonale ZnO-Säulen von 2-3 μm Höhe. Der Durchmesser dieser Säulen liegt hier über die gesamte Länge konstant bei 200-300 nm. Tendenziell nimmt der Säulendurchmesser von der Probenmitte, also dicht am Zentrum der Partikelwolke, zum Probenrand hin ab, wie dies auch aus der Literatur bekannt ist [67]. Die Oberfläche der ZnO-Schicht auf dem MgO-Substrat weist außerdem gerade, horizontal verlaufende Strukturen auf. In der senkrechten SEM-Aufnahme, die in Abb. 3.9 gezeigt ist, erkennt man weiterhin, dass diese in domänenartigen Bereichen jeweils parallel verlaufen. Die Domänen untereinander haben Winkel von 30, 60 oder 90°. Unter Berücksichtigung der Kristallsymmetrien weisen diese Strukturen also zum einen darauf hin, dass die Kristall-c-Achse des ZnO in dieser Schicht horizontal liegt. Zum anderen ist die Beobachtung der domänenartigen Bereiche ein starkes Indiz für epitaktisches Wachstum.

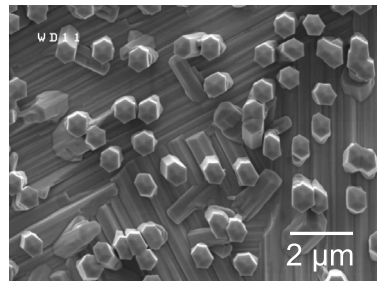


Abbildung 3.9.: SEM-Aufnahme der aufrechten hexagonalen ZnO-Säulen und horizontalen Strukturen in der Oberfläche der ZnO-Schicht auf dem (100)-MgO-Substrat. Die Probe wurde bei einem Depositionsdruck von 1 mbar und einer Depositionstemperatur von 700°C hergestellt.

Bei noch höheren Drücken von $p_D = 10$ mbar geht das gerichtete Säulen-Wachstum in ein nanostrukturiertes Wachstum ohne klar erkennbare Vorzugsorientierung über. Auch die ZnO-Schicht auf dem Substrat ist stark kolumnar strukturiert und nicht mehr geschlossen. Interessanterweise zeigen zusätzlich untersuchte ZnO-Schichten auf amorphen Quarz- und (111)-Si-Substraten die gleichen Strukturcharakteristiken, so dass der Einfluss des Substrates auf das Schichtwachstum bei diesen Drücken als gering einzustufen ist.

Um mehr Informationen über die Schichteigenschaften zu bekommen, wurden die bei erhöhtem Kammerdruck abgeschiedenen Proben mit Ramanspektroskopie untersucht. Da der Durchmesser des Laserspots auf der Probe etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ beträgt, wird bei der Messung über Signale aus den Strukturen und aus der Schicht gemittelt. Für die Untersuchung wurden daher Probenbereiche mit einer hohen Konzentration an Säulen ausgewählt. Die Spektren sind in Abb. 3.8 dargestellt. Unabhängig von Substrat oder Druck werden diese von der E_2^{high} -Mode dominiert. Die breite Schulter im Bereich der TO-Moden weist darauf hin, dass neben der c-Vorzugsorientierung

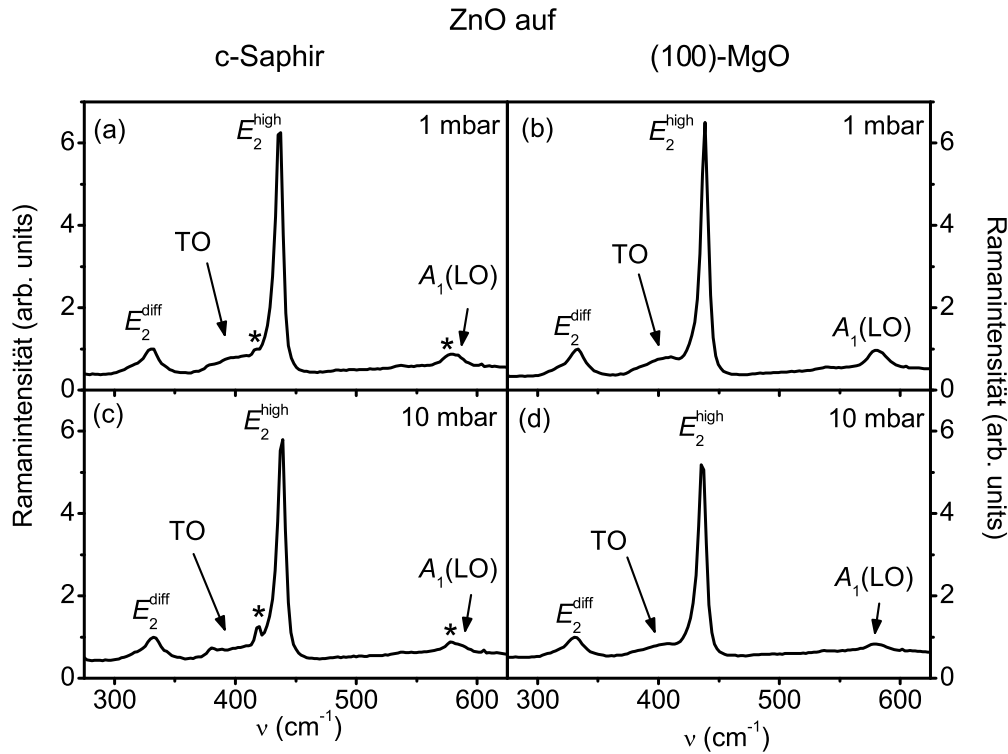


Abbildung 3.10.: Ramanspektren der bei erhöhten Depositionsdrücken abgeschiedenen ZnO-Proben. Links sind die Spektren der Proben auf c-Saphir gezeigt, rechts die der Proben auf (100)-MgO. Der Depositionsdruck betrug 1 mbar (a,b) bzw. 10 mbar (c,d). Alle Spektren wurden bei $\lambda_{\text{Laser}} = 457,9$ nm gemessen und auf die Intensität der E_2^{Diff} -Mode normiert. Die Moden des Saphir-Substrates sind mit einem Stern gekennzeichnet.

auch ein Anteil an nicht-c-orientiert gewachsenem ZnO vorliegt. Ursache hierfür können z.B. nicht horizontal wachsende Säulen sein. Die Position der E_2^{high} -Mode liegt jeweils bei 437 cm^{-1} , was auf ein unverspanntes Kristallgitter hinweist [69, 70]. Die Halbwertsbreiten der E_2^{high} -Moden liegen für die auf Saphir gewachsenen Proben bei $7,6 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$. Die kristalline Struktur der nanostrukturierten Proben auf c-Saphir ist also ähnlich gut wie die der geschlossenen ZnO-Schichten, die bei niedrigeren Depositionsdrücken gewachsen wurden. Auf (100)-MgO gilt dies mit einer Halbwertsbreite von $7,1 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$ auch für die bei 1 mbar gewachsene Probe, während die bei 10 mbar abgeschiedene Probe mit $8,0 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$ eine gestörtere Kristallstruktur aufweist.

TEM-Untersuchung der ZnO-Strukturen auf Saphir

Um die strukturellen Unterschiede in den Proben genauer zu charakterisieren, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden die bei 1 mbar gewachsenen

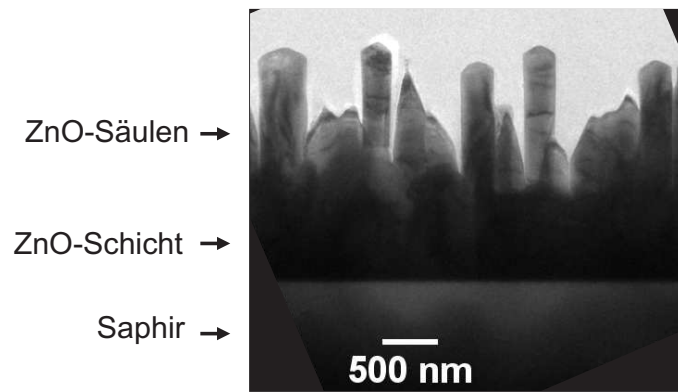
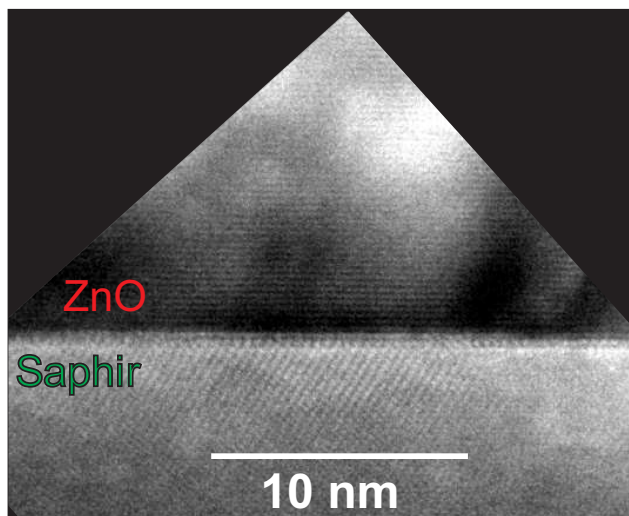


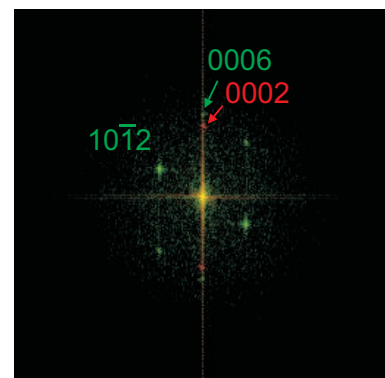
Abbildung 3.11.: TEM-Hellfeldaufnahme einer ZnO-Schicht mit aufstehenden Säulen auf c-Saphir

Proben für Querschnittsaufnahmen präpariert. Abb. 3.11 zeigt zunächst eine Übersichtsaufnahme der Probe auf c-Saphir im Hellfeldmodus.

Wie bereits in der SEM-Aufnahme zu sehen war, folgt auf das Saphir-Substrat die ca. 800 nm dicke ZnO-Schicht, an die sich die ZnO-Säulenstrukturen anschließen. In dem hier untersuchten Teil der Probe sind diese ca. 300 nm dick und bis zu $1,2\ \mu\text{m}$ hoch. Sie enden in der Regel leicht spitz mit einem Winkel der Schrägflächen von



(a) TEM-Hellfeldaufnahme

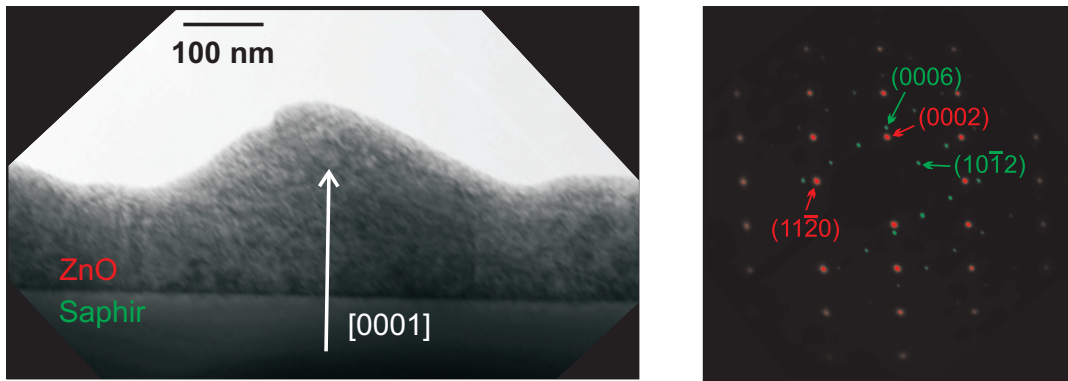


(b) FFT

Abbildung 3.12.: Struktur und Orientierung der ZnO-Schicht auf dem c-Saphir-Substrat. (a) zeigt eine hochauflösende TEM-Hellfeldaufnahme und (b) die aus der jeweiligen Fouriertransformation des Saphir- (grün) bzw. des ZnO-Bereiches (rot) abgeleiteten Netzebenen

120 bis 140° zur Säulennormalen. Die horizontalen Biegekontraste in den Säulen sind auf die Probenpräparation zurückzuführen [71]. Im weiteren werden die Schicht, der Übergang zu den Säulen und die Säulen selbst nacheinander genauer untersucht.

Die Grenzfläche zwischen dem c-Saphir-Substrat und der ZnO-Schicht ist in Abb. 3.12(a) gezeigt. Hier weisen die Kontraste in der ZnO-Schicht auf ein kolumnares Schichtwachstum hin. An den übergeordneten Netzebenenlinien kann man jedoch erkennen, dass hier symmetrische bzw. Zwillingskorngrenzen vorliegen. Um die Netzebenen-Indices zu ermitteln, wurde je eine Fouriertransformation der Abbildung im Substrat- bzw. Schichtbereich durchgeführt [72]. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.12(b) farbkodiert überlagert gezeigt. Für die ZnO-Schicht (rot) ergibt sich ein Netzebenenabstand von 0,26 nm, was dem Abstand der (0002)-Ebenen, also einer c-Orientierung der Schicht entspricht. Die verschiedenen Ebenenabstände des ZnO in der Wurtzitstruktur sind in Anhang A zusammengefasst. Auch bei erhöhtem Depositionsdruck bleibt also die $[0001]_{\text{Saphir}} \parallel [0001]_{\text{ZnO}}$ -Orientierung erhalten. Eine Aussage über die relative Orientierung der Basalebenen zueinander ist hier jedoch nicht möglich. Deshalb wurden im Weiteren SAD-Messungen durchgeführt.



(a) Hellfeldaufnahme des Probenbereiches

(b) SAD-Aufnahmen

Abbildung 3.13.: Bestimmung der Gitterkonfiguration von ZnO auf c-Saphir. (a) zeigt eine Hellfeldaufnahme des Bereiches, an dem die in (b) gezeigten SAD-Beugungsbilder aufgenommen wurden. Die Beugungsbilder und die daraus abgeleiteten Ebenenindices sind farbkodiert in rot für die ZnO-Schicht und grün für das Saphir-Substrat dargestellt.

Abb. 3.13(a) zeigt eine Hellfeldaufnahme des Probenbereiches, an der die SAD-Beugungsbilder der ZnO-Schicht und des Saphir-Substrates aufgenommen wurden, die farbkodiert zusammengefasst in (b) dargestellt sind. Die Mittelreflexe sind für eine bessere Sichtbarkeit der anderen Reflexe ausgeblendet. Die Indizierung der Ebenenreflexe wurde anhand der bekannten Ebenenabstände und Winkelrelationen vorgenommen, die in Anhang A zusammengestellt sind. Aus der Lage der Reflexe ergibt

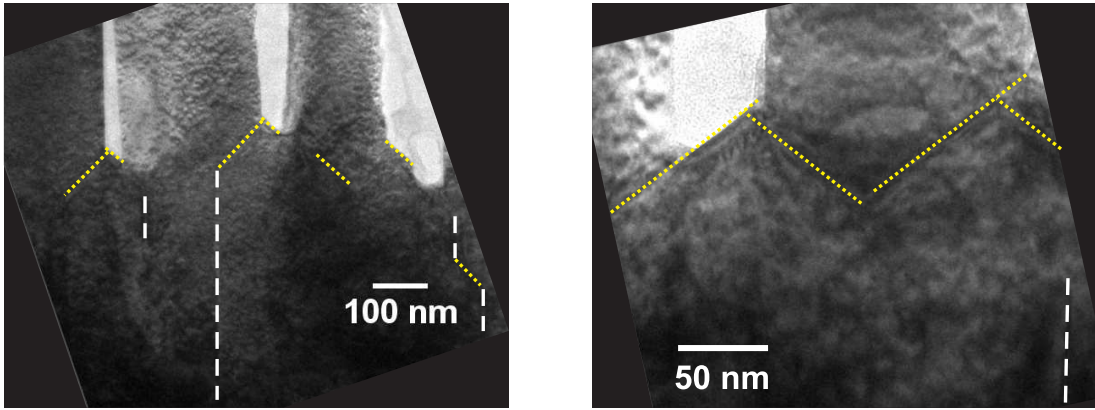
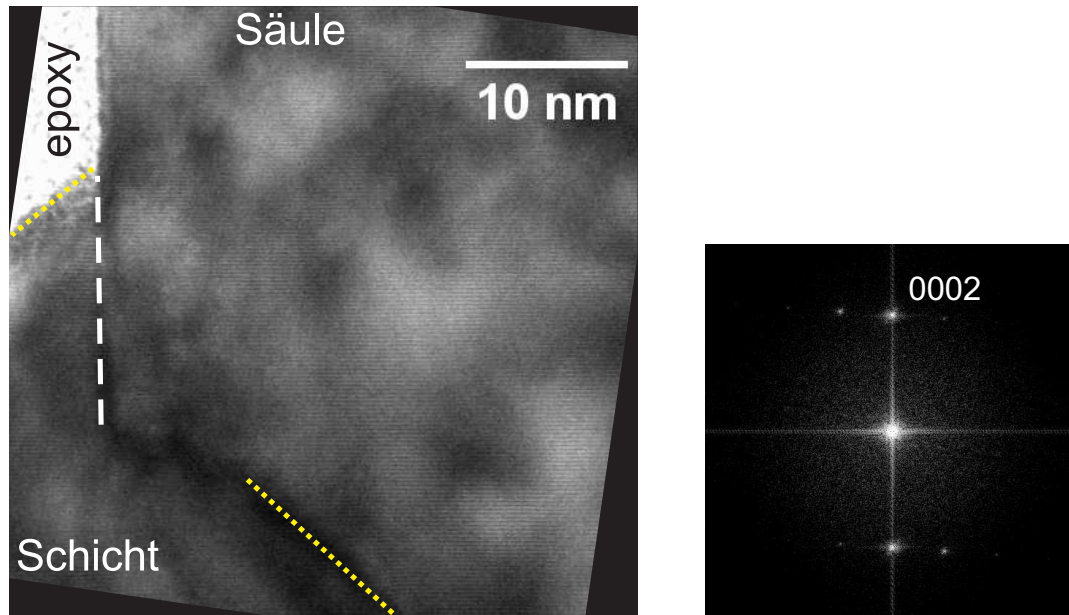


Abbildung 3.14.: TEM-Hellfeldaufnahmen von der Basis der ZnO-Säulen auf der ZnO-Schicht, die bei $p_D = 1$ mbar auf c-Saphir gewachsen wurde. Senkrechte Kontrastlinien in der Schicht sind weiß markiert, Kontrastlinien mit einem Winkel von ca. 130° zur Substratnormalen sind gelb gepunktet.

sich eine Orientierung von ZnO zu Saphir mit den Beziehungen $[0001] \parallel [0001]$ und $[\bar{1}100] \parallel [\bar{4}5\bar{1}0]$. Letzteres entspricht einer relativen Verdrehung der Basalebenen von ca. 11° . Diese ist bislang aus der Literatur nicht bekannt. Am häufigsten tritt die Konfiguration $[10\bar{1}0] \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]$ von c-ZnO zu c-Saphir auf, also eine relative Verdrehung der Basalebenen um 30° [17]. Allerdings kann diese Orientierung für die hier untersuchte Probe keinesfalls ausgeschlossen werden, da nur ein sehr kleiner Bereich der Probe mit SAD untersucht wird. Die bereits festgestellte kolumnare Struktur der ZnO-Schicht bedingt, in Verbindung mit den Zwillingskorngrenzen, das Vorhandensein von Kristallkörnern mit relativ zueinander verdrehten Basalebenen.

Nachdem die Eigenschaften der unterliegenden ZnO-Schicht auf dem Saphir-Substrat geklärt ist, wird nun der Übergang zu den ZnO-Säulen untersucht. Abb. 3.14 zeigt zwei TEM-Hellfeld-Aufnahmen dieses Bereiches. Darin zeigen sich sowohl an der Basis der Säulen als auch in der ZnO-Schicht Kontrastlinien, die zur besseren Sichtbarkeit mit gestrichelten bzw. gepunkteten Linien markiert wurden. Diese Linien weisen auf ausgedehnte Versetzungen in der Schicht hin. Senkrecht zur Substratnormalen verlaufende Kontrastlinien wurden weiß nachgezeichnet. Entsprechend der Winkel handelt es sich hier um Zwillingskorngrenzen entlang der a- bzw. m-Ebenen. Eine zweite Gruppe solcher Linien (gelb) erscheint in einem Winkel von 130 bis 137° , vor allem entlang der Basis der Säulen. Dies entspricht den Facetten von n- oder r-Ebenen (siehe Tabelle 1.2 im Anhang) und korrespondiert mit den Facetten der Säulenspitzen.

Der experimentelle Nachweis der c-Orientierung der hexagonalen ZnO-Säulen ergibt sich aus der hochaufgelösten TEM-Aufnahme in Abb. 3.15(a), die den Fuß einer Säule aus einem stark abgedünnten Probenbereich zeigt. Neben den wiederum farbig markierten Kontrastlinien sind hier Netzebenen parallel zur Substratoberfläche aufgelöst. Diese zeigen sich sowohl in dem Fuß der Säule als auch in dem sichtbaren



(a) TEM-Hellfeldaufnahme

(b) FFT

Abbildung 3.15.: Struktur einer ZnO-Säule und der angrenzenden ZnO-Schicht in einer HRTEM-Hellfeldaufnahme (a). Die c-Achsen-Orientierung ergibt sich aus dem durch Fouriertransformation des gesamten Bildbereiches bestimmten Netzebenenabstand (b)

Teil der ZnO-Schicht. Die Fouriertransformation des gesamten Bildes (b) liefert einen einheitlichen Ebenenabstand von 0,26 nm [72], was wie bereits erwähnt, charakteristisch für (0002)-Ebenen in ZnO ist. Auf Saphir sind also sowohl die ZnO-Schicht als auch die ZnO-Säulen c-Achsen-orientiert. Am Übergang Schicht-Säule mehrten sich Korngrenzen in der Ausrichtung von n- oder r-Ebenen. Einen genauen Hinweis auf den Anfangspunkt des Säulenwachstums gibt es jedoch nicht.

TEM-Untersuchung der ZnO-Strukturen auf MgO

Anders sieht es bei der Probe auf (100)-MgO aus. Zunächst ist in Abb. 3.16 links eine TEM-Übersichtsaufnahme der Probenstruktur dargestellt. Wie auch in der SEM-Aufnahme zu sehen, ragen etwa 300 nm dicke und 1,5 μm hohe Säulen aus einer hier etwa 500 nm dicken ZnO-Schicht. Ebenfalls zeigen sich hier die präparationsbedingten Biegekontraste horizontal in den Säulen [71]. In der rechten Ausschnittsvergrößerung sieht man jedoch eine Vielzahl von senkrechten Kontrastlinien in der Schicht, die auf durchgehende Versetzungen bzw. Korngrenzen hinweisen [66, 71]. Außerdem ist hier deutlich erkennbar, dass das Wachstum der Säule innerhalb der etwa 500 nm dicken ZnO-Schicht beginnt.

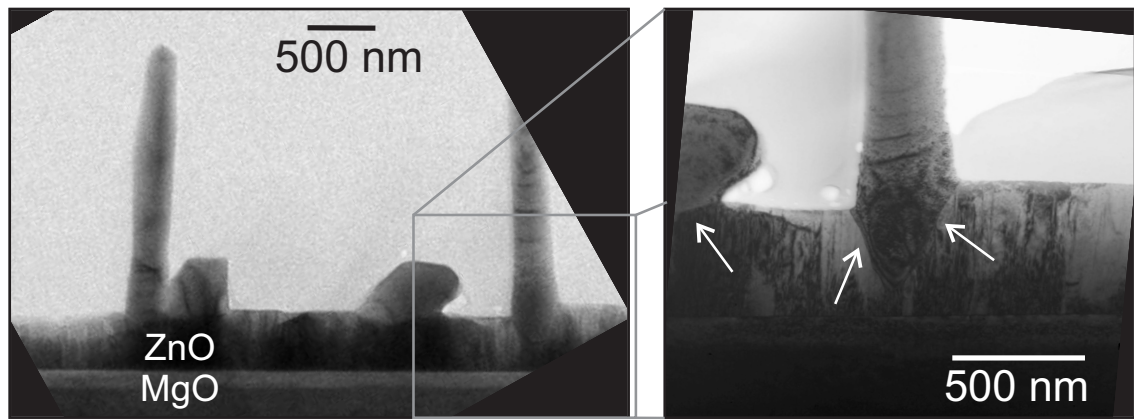
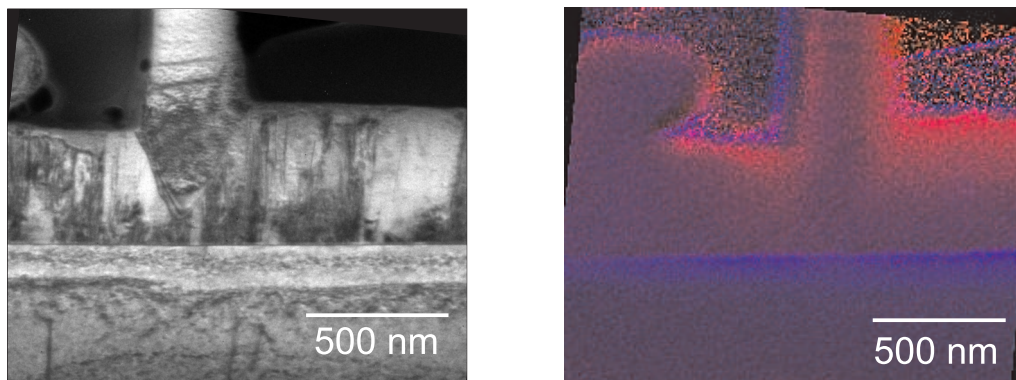


Abbildung 3.16.: TEM-Hellfeldaufnahme einer ZnO-Schicht auf (100)-MgO, die bei $p_D = 1$ mbar abgeschieden wurde

Zwischen dem MgO-Substrat und der ZnO-Schicht erkennt man noch eine Zwischenschicht. Deutlicher ist diese in einer energiegefilterten TEM-Aufnahme zu sehen, die in Abb. 3.17(a) gezeigt ist. Für die Aufnahme wurden inelastisch gestreute Elektronen mit einem Energieverlust von 100 eV bei einer Breite von 10 eV verwendet. Hier erkennt man, dass die ausgedehnten Defekte der ZnO-Schicht oberhalb der Zwischenschicht beginnen. Um zu klären, ob die letztere einer Veränderung des MgO-Substrates oder einer weiteren unterliegenden ZnO-Schicht zuzuordnen ist, wurde jeweils eine energiegefilterte TEM-Aufnahme (EFTEM) an der Ionisationskante von Zn bzw. Mg durchgeführt. Die Aufnahmen sind farbkodiert in Abb. 3.17(b) ge-



(a) Schichtstruktur

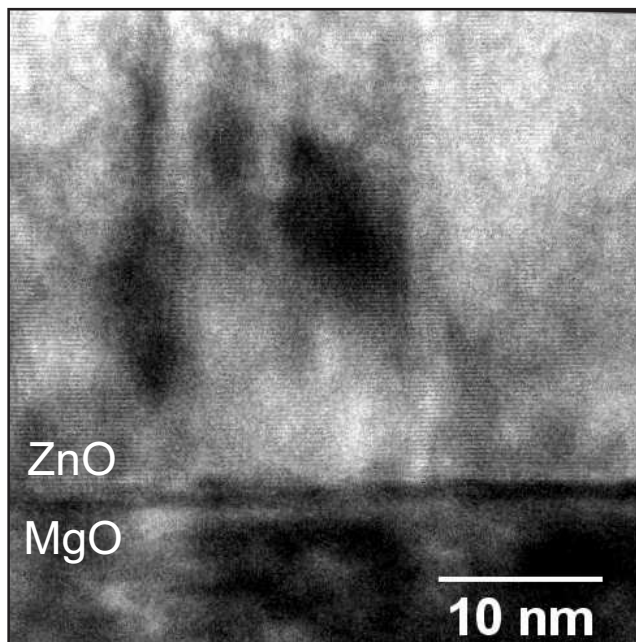
(b) Elementverteilung

Abbildung 3.17.: Untersuchung der Zwischenschicht beim Wachstum von ZnO auf (100)-MgO. (a) zeigt eine bei 100 eV Energieverlust gefilterte TEM-Aufnahme und (b) eine Überlagerung von je einer EFTEM-Aufnahme an der Ionisationskante von Zn (rot) und Mg (blau).

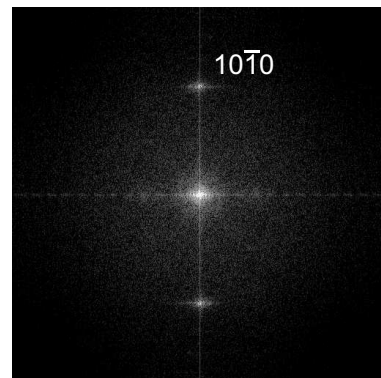
zeigt. Dabei ist die Zn-Verteilung in rot und die Mg-Verteilung in blau dargestellt. Aus der überlagerten Aufnahme kann man schließen, dass die Zwischenschicht keinen messbaren Zn-Anteil enthält, aber eine erhöhte Mg-Konzentration aufweist.

Vermutlich ist dies auf das stark hygroskopische Verhalten von MgO zurückzuführen, wodurch sich vor der Deposition zumindest vorübergehend $\text{Mg}(\text{OH})_2$ an der Oberfläche bilden kann [73]. Bei den verwendeten Depositionstemperaturen von $T_D > 600^\circ\text{C}$ liegt das Gleichgewicht während der Deposition zwar wieder bei MgO, allerdings wird in der Literatur für die (100)-MgO-Oberfläche nach einer Adsorption von H_2O beim Heizen im Vakuum eine bleibende Beeinträchtigung der Struktur des Oberflächenbereiches [74] beobachtet. Dies führt wiederum zu einer Desorption von O_2 [75], was die höhere Mg-Konzentration in der gestörten Schicht erklärt.

Die Grenzfläche des Substrates zur eigentlichen ZnO-Schicht ist in Abb. 3.18(a) in höherer Auflösung dargestellt. Die ZnO-Schicht wächst dabei direkt auf dem MgO-Substrat auf. Hinweise auf eine kubische ZnO-Übergangsphase, wie es sich in den XRD-Messungen an geschlossenen Schichten auf (100)-MgO angedeutet hatte, sind hier nicht zu finden. Jedoch zeigen sich, ähnlich wie bei der auf Saphir gewachsenen



(a) TEM-Hellfeldaufnahme

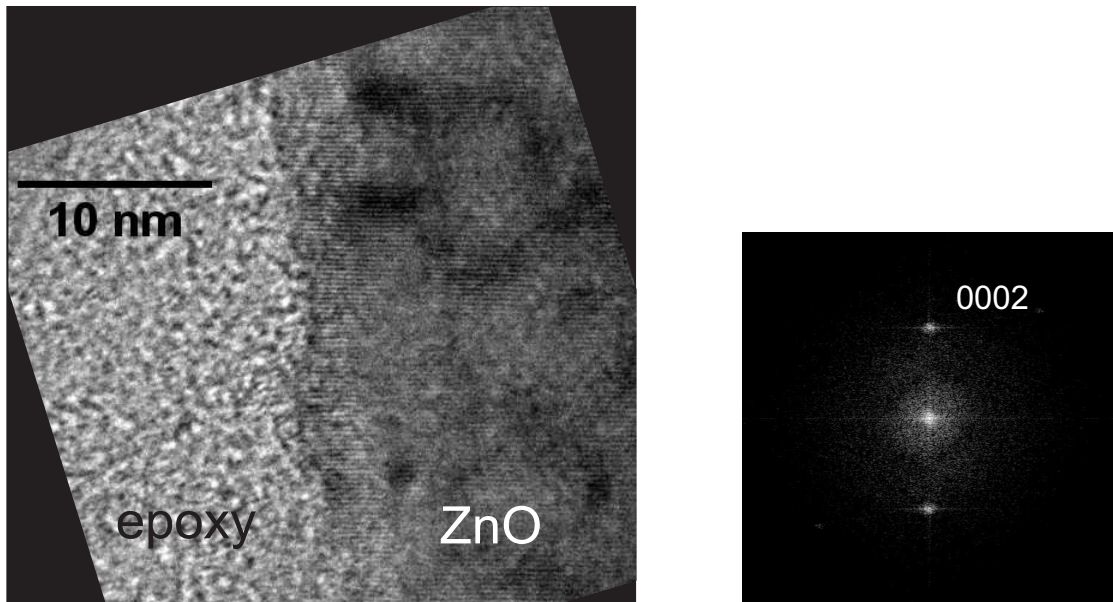


(b) FFT

Abbildung 3.18.: Struktur und Orientierung einer ZnO-Schicht an der Grenzfläche zum (100)-orientierten MgO-Substrat. Die Abstände der Netzebenen in der TEM-Hellfeldaufnahme (a) wurden über die Fouriertransformation des Bildes (b) ermittelt und ergeben eine $(10\bar{1}0)$ -, also m-Orientierung der ZnO-Schicht.

Probe, deutliche Kontrastbereiche, die auf Versetzungen bzw. Korngrenzen hinweisen. Trotzdem findet sich eine übergeordnete Struktur anhand der durchgehenden horizontalen Netzebenenlinien. Die in Abb. 3.18(b) gezeigte Fouriertransformation des Bildes liefert einen Abstand dieser Netzebenen von 0,28 nm [72]. Im ZnO-Wurtzit-Kristall entspricht das dem Abstand von $(10\bar{1}0)$ -Ebenen (siehe Tabelle 1.1 im Anhang). Die Schicht wächst also m-orientiert. Dies bestätigt die anhand der SEM-Aufnahmen getroffene Aussage, dass die c-Achse der unterliegenden ZnO-Schicht auf (100) -MgO in der Schichtebene verläuft.

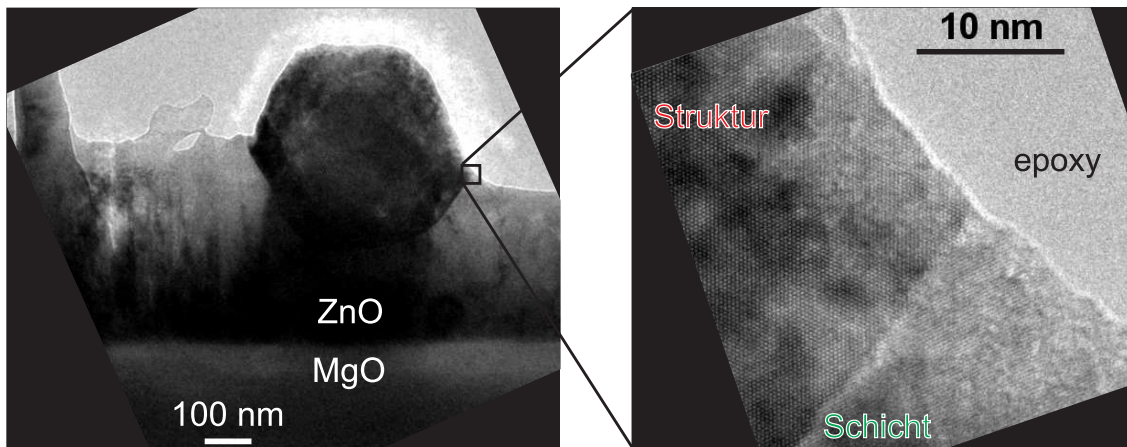
Die Säulen hingegen sind in der Tat c-Achsen-orientiert, wie aus der in Abb. 3.19(a) gezeigten hochaufgelösten TEM-Aufnahme vom Rand einer Säule hervorgeht. Horizontal zur Substratnormalen verlaufen hier Netzebenen, deren Ebenenabstand wiederum durch die, in Abb. 3.19(b) dargestellte, Fouriertransformation des Bildes ermittelt wurde [72]. Die Netzebenen können demnach eindeutig den (0002) -Ebenen der ZnO-Wurtzit-Struktur zugeordnet werden, woraus sich eine Ausrichtung der aufrechten Säulen in $[0001]$ -Richtung ergibt.



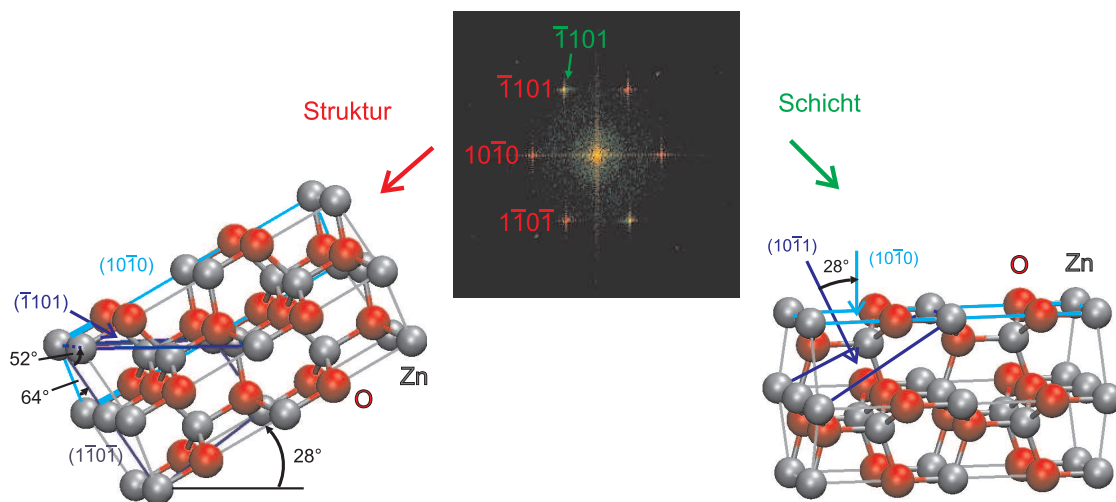
(a) TEM-Hellfeldaufnahme

(b) FFT

Abbildung 3.19.: Orientierung der ZnO-Säulen der bei einem Depositionsdruck von 1 mbar abgeschiedenen ZnO-Proben auf (100) -MgO. (a) zeigt eine HRTEM-Aufnahme vom Rand einer Säule. Anhand einer Fouriertransformation des Bildes (b) können die horizontalen Netzebenen den (0002) -Ebenen zugeordnet werden, was einer c-Achsen-Orientierung der Säulen entspricht.



(a) Hellfeldaufnahme mit Ausschnittsvergrößerung



(b) FFT

Abbildung 3.20.: Orientierung einer der ZnO-Schicht im Oberflächenbereich sowie einer eingebetteten ZnO-Struktur. In den beiden Bereichen der hochauflösenden Hellfeldaufnahme (a) wurden mit Fouriertransformation die erkennbaren Netzebenen ausgewertet (b). Dabei ist die Analyse der ZnO-Struktur in rot und die der ZnO-Schicht in grün dargestellt. Zusätzlich zeigt (b) eine Veranschaulichung der Orientierung der beiden Bereiche mit den relevanten m- und s-Ebenen.

Neben diesen aufrechten Säulen sind in der Übersichtsaufnahme in Abb. 3.16 allerdings auch niedrigere Strukturen zu erkennen. Diese scheinen sich eher auf der Schicht zu befinden bzw. in der oberen Hälfte der Schicht zu beginnen, wie die höher aufgelöste TEM-Aufnahme in Abb. 3.20(a) links zeigt.

Eine HRTEM-Ausschnittsvergrößerung der Struktur mit der angrenzenden Schicht ist in der rechten Abbildung dargestellt. In der Schicht sind nun wiederum Netzebenen erkennbar, die allerdings im Winkel von 28° zur Substratoberfläche verlaufen. In der Struktur sind mehrere Netzebenenengruppen sichtbar. Die überlagerten Fouriertransformationen [72] der beiden Bereiche sind farbkodiert in Abb. 3.20(b) gezeigt. Anhand der aus den Winkel und Abständen ermittelten Ebenen kann die Struktur somit einer nach hinten schräg durch die Schicht verlaufenden Säule zugeordnet werden, wie sie links in der Abbildung dargestellt ist.

Die Orientierung der Schicht kann an dieser Stelle nicht eindeutig bestimmt werden. Sinnvoll ist jedoch, unter Berücksichtigung des ermittelten Winkels und der bevorzugten Facettenbildung von Ebenen mit niedrigen Indices, lediglich die in Abb. 3.20(b) rechts abgebildete m-Orientierung, die auch an der Grenze zum Substrat ermittelt wurde. Daraus lässt sich also schließen, dass die ZnO-Schicht, die bei einem Depositionsdruck von 1 mbar auf (100)-MgO abgeschieden wurde, in großen Bereichen m-orientiert ist. Analog zu der Probe auf Saphir wachsen jedoch c-orientierte Säulen senkrecht oder schräg aus der Schicht heraus.

3.3. Struktur Sb-dotierter ZnO-Schichten

Nachdem in den letzten beiden Kapiteln die Eignung der verschiedenen Substrate anhand der jeweiligen strukturellen Eigenschaften der undotierten ZnO-Schichten untersucht wurden, stehen nun die durch eine Dotierung des ZnO hervorgerufenen Veränderungen der Schichtstruktur im Mittelpunkt. Dabei sollen in erster Linie die aktuellen Probleme bei der p-Dotierung von ZnO erörtert werden. Interessant sind daher Elemente der fünften Hauptgruppe, wie Stickstoff (N) oder Antimon (Sb), die substitutionell auf dem Sauerstoffplatz Akzeptordefekte bilden.

In diesem Kapitel wird zunächst der Einfluss einer Dotierung mit Antimon (Sb) auf die ZnO-Schichtstruktur betrachtet. Dazu wurden Sb-dotierte ZnO-Schichten mit der PLD von keramischen Targets aus ZnO und Sb_2O_3 auf MgO-Substrate abgeschieden und strukturell mit Hilfe von SEM, Ramanspektroskopie und XRD charakterisiert. Für die Herstellung der Targets werden die pulverförmigen Substanzen vermischt, zu Tabletten verpresst und anschließend einem Sinterprozess bei 900°C unterzogen. Aus der Varistorforschung ist bekannt, dass sich dabei bereits verschiedene Zn-Sb-O-Mischphasen bilden. Eine Übersicht der in diesem Temperaturbereich zu erwartenden kristallinen Phasen ist in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Weiterhin ist bekannt, dass sich neben den kristallinen Phasen eine amorphe Zn-Sb-O-Phase bildet, die die ZnO-Kristallite umschließt. Dadurch wird die Beweglichkeit der Zn-Atome herabgesetzt und der Sinterprozess verzögert [76]. Auch bei den hier verwendeten Targets wurde eine verringerte Verdichtung beobachtet.

Um zunächst die Zusammensetzung der gesinterten Targets zu überprüfen, wurde von diesen ein Ramanspektrum aufgenommen und mit dem von Sb_2O_3 -Pulver sowie dem eines undotierten gesinterten Targets verglichen. Die Spektren sind in Abb. 3.21 dargestellt. In der Tat ist in dem Spektrum des gesinterten, Sb-dotierten-Targets keine Sb_2O_3 -Signatur mehr vorhanden. Dafür wird eine zusätzliche Mode bei 710 cm^{-1} beobachtet, die der Streckschwingung von Sb-O-Sb zugeordnet wird [86–88]. Es ist also davon auszugehen, dass nicht nur der Sinterprozess, sondern auch das Wachstum der ZnO-Schicht vom Beisein des Sb stark beeinflusst wird.

Name	Formel	Temperaturbereich
Valentinit, Antimon(III)-Oxid	Sb_2O_3	bis 600°C
Senarmontit, Antimon(III)-Oxid	Sb_2O_3 bzw. Sb_4O_6	oberhalb 600°C
Cervantit, Antimon(III-V)-Oxid	$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$	ab 500 bis 800°C
Zink-Antimonat	ZnSb_2O_4	
Ordoñezit	ZnSb_2O_6	bei 900°C
Zn-Sb-O Spinell	$\alpha\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	ab 900°C

Tabelle 3.2.: Übersicht der kristallinen $\text{Zn}_x\text{Sb}_y\text{O}_z$ -Phasen, die beim Sintern von Varistoren aus ZnO und Sb_2O_3 bei 900°C entstehen [76–85].

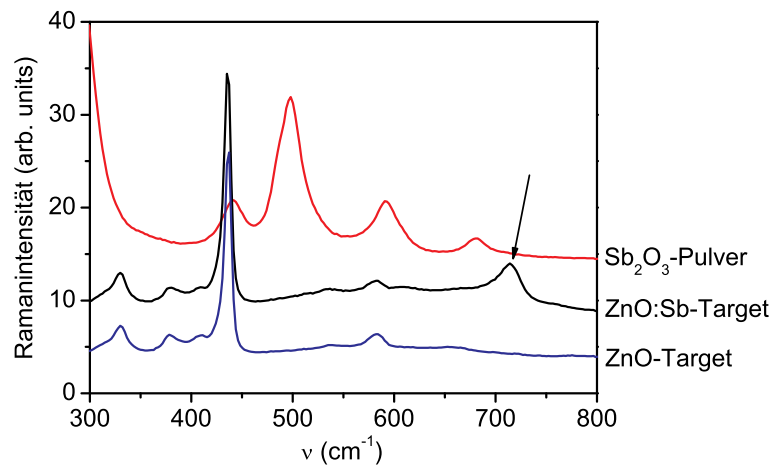


Abbildung 3.21.: Ramananalyse des Sb-dotierten Targets. Gezeigt sind die Spektren eines gesinterten ZnO-Targets, eines gesinterten, Sb-dotierten Targets mit 1 at.% Sb, sowie des zur Dotierung verwendeten Sb_2O_3 -Pulvers (Valentinit). Zur besseren Sichtbarkeit sind die Spektren vertikal verschoben. Die Anregungswellenlänge betrug 457,9 nm.

Einfluss der Depositionstemperatur

Aufgrund der temperaturabhängigen Umwandlung der verschiedenen Zn-Sb-O-Phasen ineinander [76, 84], wurde zunächst die Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Depositionstemperatur untersucht. Abb. 3.22 zeigt als ersten Überblick SEM-Bruchkantenaufnahmen von zwei Sb-dotierten ZnO-Schichten, die bei 450°C und 750°C auf (100)-MgO abgeschieden wurden. Die Aufnahmen anderer Schichten, die in diesem Temperaturbereich abgeschieden wurden, sind vergleichbar. Die Sb-

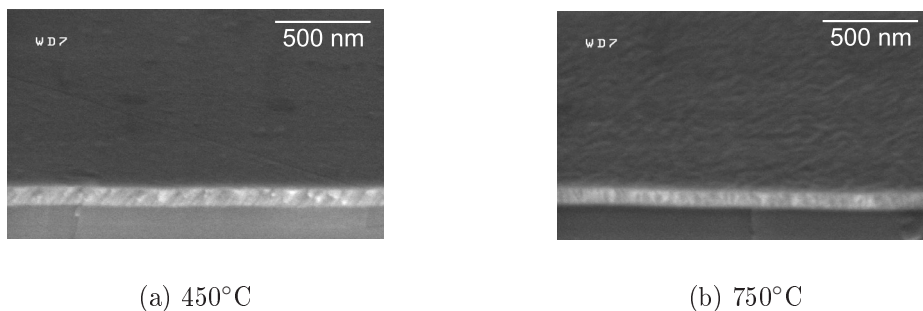


Abbildung 3.22.: Überblick der Sb-dotierten ZnO-Schichten auf (100)-MgO, die mit einer Sb-Konzentration von 1 at.% im Target abgeschieden wurden. Gezeigt sind die SEM-Bruchkantenaufnahmen je einer Probe, die bei Depositionstemperaturen von (a) 450°C und (b) 750°C abgeschieden wurden.

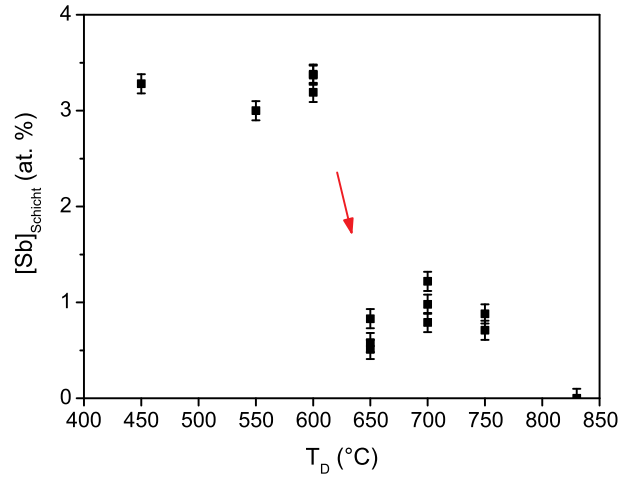


Abbildung 3.23.: Antimonkonzentration in Sb-dotierten ZnO-Schichten abgeschieden auf (100)-MgO ermittelt durch EDX in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur T_D ; $[Sb]_{\text{Target}} = 1 \text{ at.}\%$

Konzentration im Target betrug jeweils 1 at.%. Man sieht jeweils eine glatte, etwa 100 nm dünne Schicht. Die Schichtdicke ist also deutlich geringer als bei vergleichbar abgeschiedenen undotierten ZnO-Schichten.

Die Sb-Konzentration wurde in verschiedenen Bereichen der Probe mit Hilfe von EDX bestimmt. In Abbildung 3.23 ist die Sb-Konzentration in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur aufgetragen. Bei niedrigen Temperaturen von 450 bis 600°C liegt die Konzentration bei 3,2 at.%, der Sb-Übertrag also bei 3,2:1. Dies ist deutlich höher als vergleichbare Literaturwerte, die bei 1,3 bis 1,8:1 liegen [89]. Zu beachten ist hierbei, dass aufgrund der geringen Schichtdicken bei den EDX-Auswertungen auch Sauerstoffsignale aus dem Substrat zur Bestimmung der Elementverteilung miteingerechnet werden. Dies führt dazu, dass EDX die Sb-Konzentration in der Schicht tendenziell sogar noch unterschätzt. Oberhalb von 600°C kommt es zu einer abrupten Abnahme der Sb-Konzentration auf im Mittel 0,8 at.%. Die Ursache hierfür wird in Kapitel 4.3 diskutiert. In der Probe, die bei $T_D = 830^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde, lag die Sb-Konzentration schließlich unterhalb der Nachweisgrenze der EDX von 0,1 at. %.

Um mehr Informationen über den Einbau von Sb in die Schicht zu erhalten, wurden Ramanspektren der Proben aufgenommen. Diese sind in Abb. 3.24 gezeigt. Sie unterscheiden sich deutlich von denen der undotierten ZnO-Proben in Kapitel 3.1. Bei keiner der Sb-dotierten Proben sind die charakteristische E_2^{high} -Mode bei 437 cm^{-1} , die E_2^{diff} -Mode bei 330 cm^{-1} oder die TO-Moden erkennbar. Das deutet auf eine stark veränderte Kristallstruktur hin. Stattdessen weisen die Spektren eine breite Mode bei 700 cm^{-1} auf, wie sie bereits in den gesinterten ZnO:Sb₂O₃-Targets gefunden und der Sb-O-Sb-Streckschwingung zugeordnet wurde. Die Form der Spektren weist ebenfalls eine abrupte Änderung der Charakteristiken bei einer Erhöhung der Depositionstem-

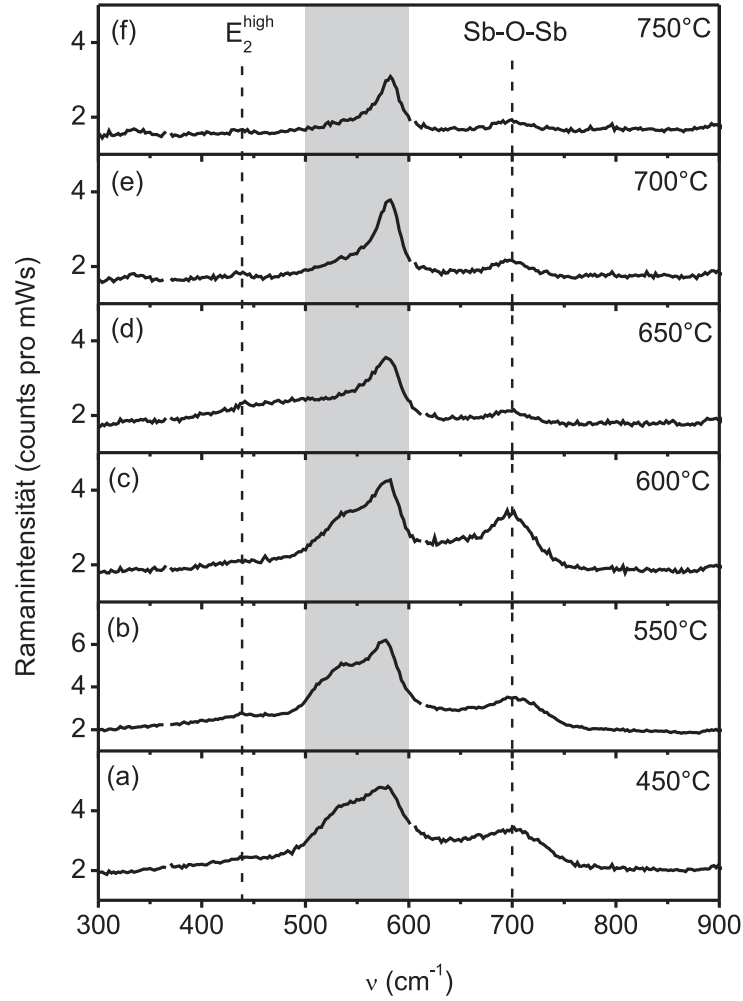


Abbildung 3.24.: Ramanspektren von Sb-dotierten ZnO-Schichten, die bei Temperaturen von 450 bis 750°C von 1 at.% Sb-dotierten ZnO-Targets auf (100)-MgO abgeschieden wurden. Die Anregungswellenlänge war $\lambda_{\text{Laser}} = 457,9 \text{ nm}$.

peratur auf über 600°C auf. Die Proben in Abb. 3.24(a-c), die bei niedrigeren Temperaturen abgeschieden wurden, weisen eine Dreifachstruktur im Bereich von 500 bis 600 cm^{-1} auf. Diese besteht aus je einer Mode bei 511, 531 und 575 cm^{-1} [55], deren Ursprung jedoch bislang unklar ist. Bei höheren Depositionstemperaturen in Abb. 3.24(d-f), verschwinden die beiden Moden bei 511 und 531 cm^{-1} und auch die Intensität der Mode bei 700 cm^{-1} ist hier geringer. Lediglich die Mode bei 575 cm^{-1} , die

in Kapitel 4.4 einer resonanten Verstärkung der LO-Moden zugeordnet wird, bleibt erhalten.

Die Intensität und die Halbwertsbreite der Sb-O-Sb-Mode wurden mit einer Gaußfunktion gefittet und in Abhängigkeit von den verschiedenen Depositionstemperaturen in Abb. 4.11 dargestellt. Die Intensität der Mode korreliert sinnvollerweise mit der Sb-Konzentration in den Proben. Die Halbwertsbreite hingegen sinkt mit steigender Depositionstemperatur kontinuierlich von 70 cm^{-1} auf 40 cm^{-1} ab. Die Struktur, die diese Schwingungen verursacht, wird mit steigenden Depositionstemperaturen also regelmäßiger.

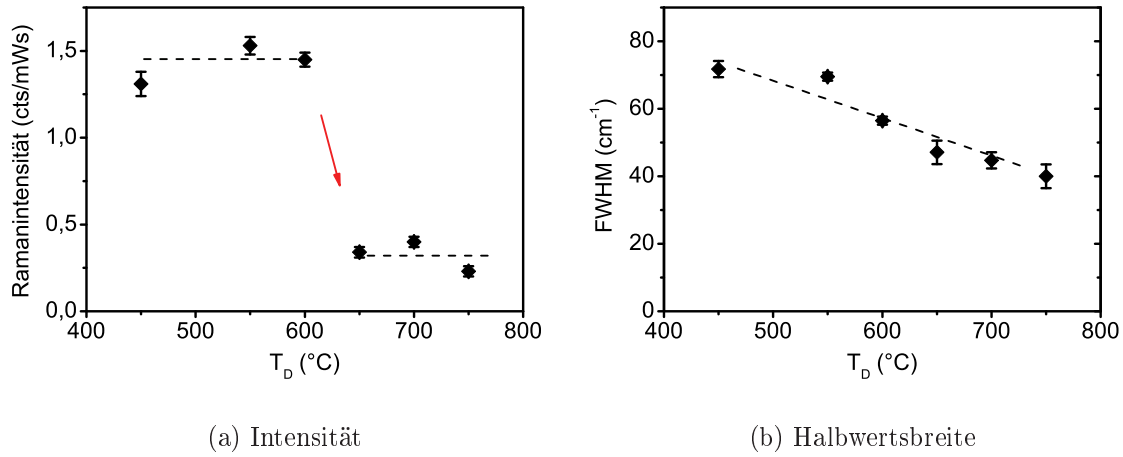


Abbildung 3.25.: Intensität und Halbwertsbreite der Mode bei 700 cm^{-1} in den Spektren in Abb. 3.24 aus dem Fit mit einer Gaußkurve. Die Ergebnisse wurden in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur aufgetragen.

Um weiteren Aufschluss über die vorhandenen Zn-Sb-O-Phasen in den Proben, sowie über Störungen der Kristallstruktur zu bekommen, wurden von den bei 450°C und 750°C abgeschiedenen Proben Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Diese sind in Abb. 3.26 gezeigt. Interessanterweise wird kein dem ZnO-Wurtzit-Gitter zuordenbarer Reflex beobachtet. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen der Ramanspektroskopie. Stattdessen werden in beiden Diffraktogrammen Ebenenreflexe von Sb_2O_4 und $\alpha\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ beobachtet [76, 82, 90]. Es liegen also kristalline Mischphasen des Zn-Sb-O-Systems in den Schichten vor. Dominiert werden die Spektren jedoch von den 200_{MgO} und 400_{MgO} -Ebenenreflexe des Substrates. Diese weisen jeweils in der Flanke zu kleineren Winkeln einen weiteren, breiten Reflex auf, der durch einen Pfeil markiert ist. Für die bei 450°C abgeschiedene Schicht liegt dieser Reflex bei $41,1^\circ$. Bei der höheren Depositionstemperatur ist er etwa dreimal intensiver und liegt noch etwas entfernter bei $2\theta = 39,0^\circ$. Auch im Röntgendiffraktogramm der undotierten ZnO-Probe auf (100)-MgO wurden bei ähnlichen Winkeln von $38,6^\circ$ und $41,0^\circ$ Ebenenreflexe gefunden. Sie wurden dort mit X_1 und X_2 bezeichnet. Da bei den Sb-dotierten

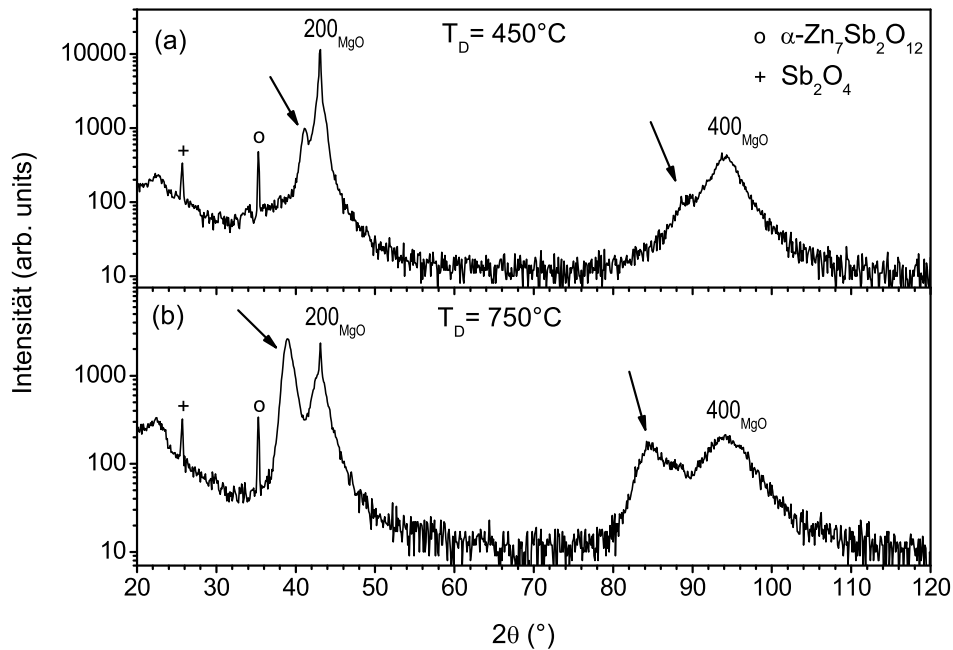
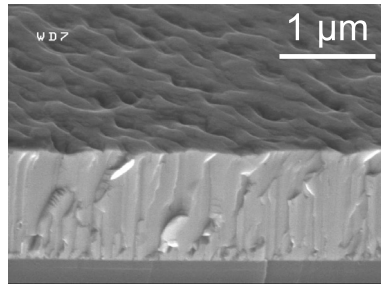


Abbildung 3.26.: Untersuchung der Orientierung und Phasenpräzipitation von Sb-dotierten ZnO-Schichten auf (100)-MgO in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur. Die Röntgendiffraktogramme zeigen je eine Probe, die bei (a) 450°C und (b) 750°C abgeschieden wurden. Die Sb-Konzentration im Target betrug jeweils 1 at.%. Zur Beugung wurden Cu- K_α -Strahlen verwendet.

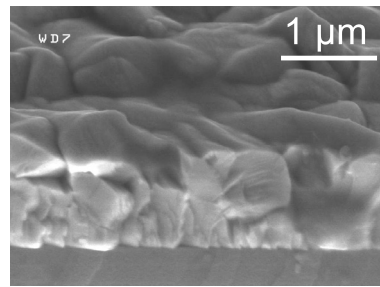
Proben das gleiche Substrat verwendet wird, kann auch hier eine kubische ZnO-Phase bzw. eine tetragonale oder hexagonale intermediäre Schicht vorliegen. Bei einer kubischen Phase wären, wie experimentell beobachtet, aufgrund der Gittersymmetrie keine Gitterphononenmoden in den Ramanspektren zu erwarten.

Einfluss der Sb-Konzentration im Target

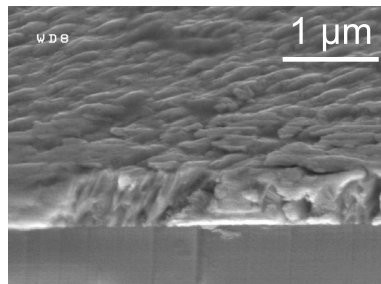
Wegen der beobachteten temperaturabhängigen Sb-Konzentration in den ZnO-Schichten wurde im weiteren der Einfluss der während des Schichtwachstums angebotenen Menge an Sb, gegeben durch die Antimonkonzentration im Target, untersucht. Dazu wurden Sb-dotierte ZnO-Schichten in der PLD von Targets mit einer Sb-Konzentration von 0,015 bis 1 at.% auf (100)-MgO abgeschieden. Die Depositionstemperatur lag jeweils bei 550°C , also im Bereich des hohen Übertrags. Abb. 3.27 zeigt zunächst wiederum SEM-Aufnahmen von Bruchkanten dieser Proben. Bei der geringsten Sb-Konzentration im Target wächst eine etwa $1,4\ \mu\text{m}$ dicke, geschlossene Schicht mit leicht rauer Oberfläche. Mit steigender Sb-Konzentration wird diese erst



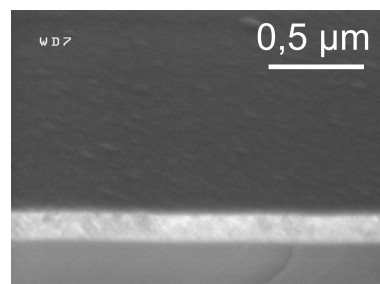
(a) 0.015%



(b) 0.05%



(c) 0.15%



(d) 1%

Abbildung 3.27.: Abhängigkeit der Schichtstruktur von der Sb-Konzentration im Target. Gezeigt sind SEM-Bruchkantenaufnahmen von Sb-dotierten ZnO-Schichten, die bei 550°C auf (100)-MgO-Substraten abgeschieden wurden.

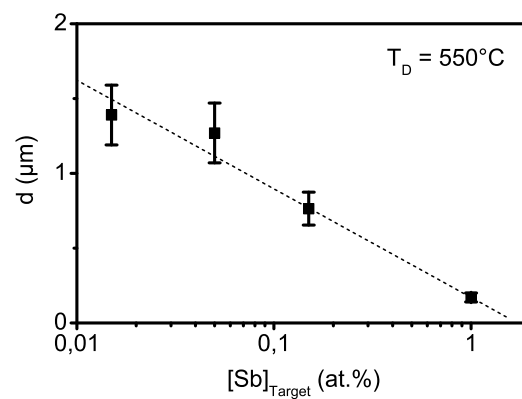


Abbildung 3.28.: Dicke der Sb-dotierten ZnO-Schichten, die aus den SEM-Bruchkantenaufnahmen in Abb. 3.27 bestimmt wurde, in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration im Target

grobkörnig, dann feinkörniger und immer dünner. Schließlich wächst bei 1 at.% Sb im Target die bereits beschriebene glatte, dünne Schicht. Aus den Aufnahmen wurde die Schichtdicke abgelesen und in Abb. 3.28 in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration im Target aufgetragen. Hierbei wurde ein Fehler von 15 % angenommen, der auf der systembedingten Schichtdickenverteilung bei der PLD beruht.

Wie zu sehen ist, nimmt die Schichtdicke mit steigendem Sb-Angebot während der Deposition exponentiell ab. Die resultierende Sb-Konzentration in der Schicht wurde wiederum mit EDX ermittelt und ist in Abb. 3.29 dargestellt. Für die beiden niedrigsten Konzentrationen im Target liegt diese allerdings noch unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 at.%. In den beiden anderen Proben wurde im Mittel eine Sb-Konzentration von 0,2 bzw. 3,1 at.% gefunden. Ein höheres Angebot von Sb während der Deposition führt also offensichtlich zu einem verstärkten Einbau von Sb in die Schichten. Berücksichtigt man, dass in gleichem Maße die Schichtdicke abnimmt, kann daraus geschlossen werden, dass Sb tatsächlich die Anlagerung von Zn an die wachsende Schicht behindert.

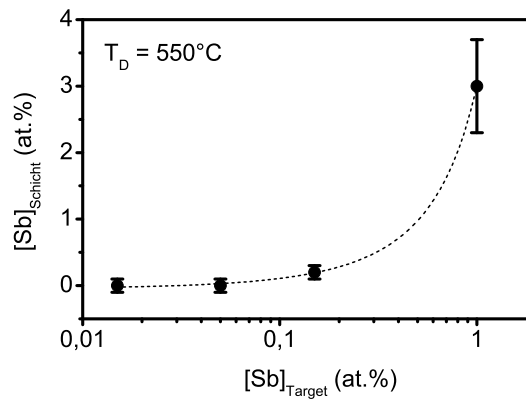


Abbildung 3.29.: Abhängigkeit der Sb-Konzentration in den abgeschiedenen ZnO-Schichten, die in Abb. 3.27 gezeigt sind, von der Sb-Konzentration im Target. Die EDX-Messungen wurden jeweils an verschiedenen Stellen der Proben durchgeführt.

Die strukturellen Eigenschaften der Schichten wurde nun wiederum mit Raman-spektroskopie untersucht. Die Spektren sind in Abb. 3.30(b-e) dargestellt. Zum Vergleich zeigt Abb. 3.30(a) das Spektrum einer undotierten ZnO-Probe auf (100)-orientiertem MgO, die bei $T_D = 600^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde. Bei den Schichten, die von Targets mit einer Sb-Konzentration unterhalb von 1 at.% abgeschieden wurden, zeigt sich in der Tat wieder die bekannte ZnO-Wurtzit-Phononenmode E_2^{high} bei 437 cm^{-1} . Die Halbwertsbreite und Frequenz dieser Mode wurde für die verschiedenen Sb-Konzentrationen durch einen Fit mit einer Lorentzfunktion bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.31 dargestellt. Die Halbwertsbreite, die ein Maß für die Regelmäßigkeit der Kristallstruktur bzw. der Umgebung der schwingenden Atome ist, verschlechtert sich mit steigendem Sb-Angebot während der Deposition von 7

auf 20 cm^{-1} . Bei der undotierten Probe wurde zum Vergleich eine Halbwertsbreite von $6,8 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Mit zunehmender Sb-Konzentration verschiebt sich auch die Frequenz der E_2^{high} -Mode von $437,7 \text{ cm}^{-1}$, wie es auch für die undotierte Probe beobachtet wird, zunächst auf im Mittel 441 cm^{-1} , was ein deutlicher Hinweis auf eine starke Druckspannung in der Probe ist [69, 70]. Bei der höchsten Sb-Konzentration von 1 at.% sinkt die Frequenz wieder leicht auf im Mittel $439,6 \text{ cm}^{-1}$. Hier wurde allerdings auch anhand der Halbwertsbreite die stärkste Strukturstörung festgestellt. Aus diesen Daten lässt sich schließen, dass Sb also zunächst substitutionell in die

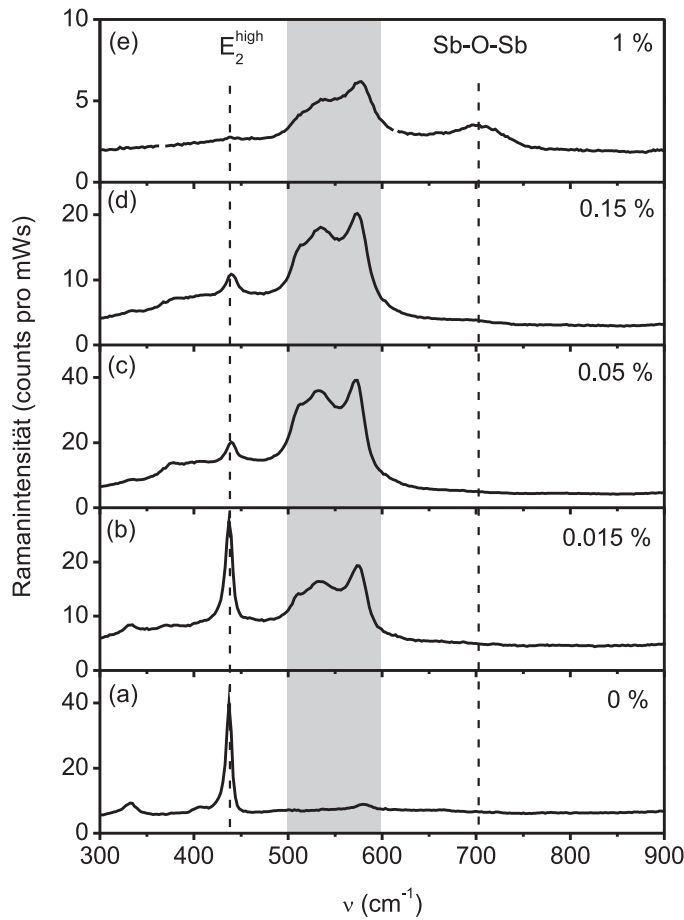


Abbildung 3.30.: Abhängigkeit der Ramanspektren von Sb-dotierten ZnO-Proben von der Sb-Konzentration. Die Schichten wurden jeweils bei 550°C von ZnO-Targets mit steigender Sb-Konzentration auf (100)-MgO abgeschieden. Bei der undotierten ZnO-Schicht war $T_D = 600^\circ\text{C}$. Die Anregungswellenlänge betrug $\lambda_{\text{Laser}} = 457,9 \text{ nm}$.

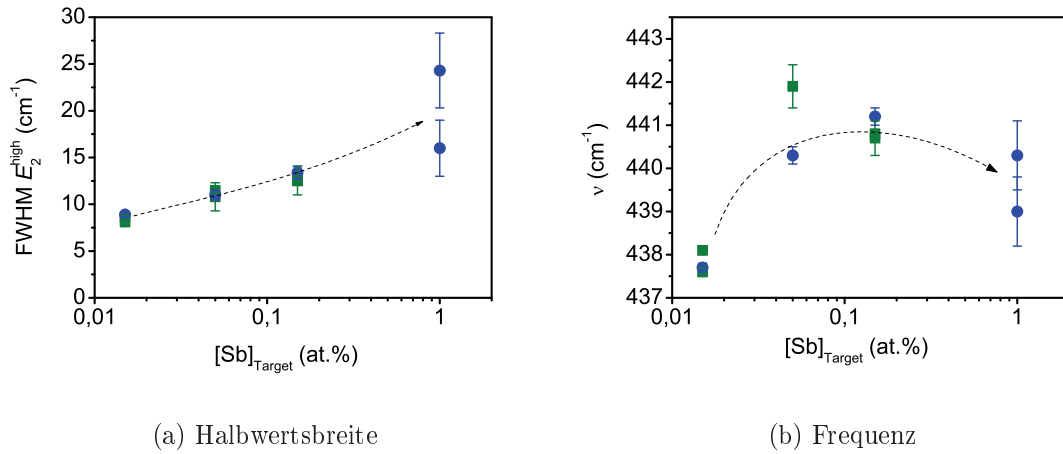


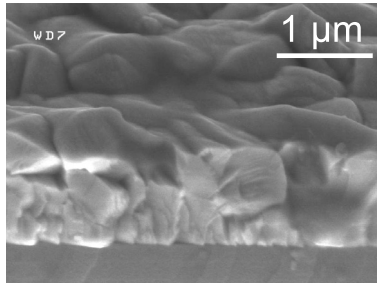
Abbildung 3.31.: Änderung der Halbwertsbreite (a) und der Frequenz (b) der E_2^{high} -Mode von Sb-dotierten ZnO-Schichten auf (100)-MgO in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration im Target. Die Ramanspektren wurden mit zwei verschiedenen Anregungswellenlängen, 457,9 nm (blau) und 514,5 nm (grün), aufgenommen und die Datenpunkte durch einen Fit der Mode mit einer Lorentzfunktion ermittelt. Die gestrichelten Linien sind Trendlinien.

ZnO-Schicht eingebaut wird. Wegen des größeren Atomradius kommt es hierbei zu Verspannungen. Bei Sb-Konzentrationen von 1 at.% kommt es dann zu einer partiellen Relaxation der Schicht durch den Einbau von Defekten oder Phasenausscheidungen. Letzteres wird durch das Erscheinen der Sb-O-Sb-Schwingungen bei 700 cm^{-1} bestätigt, die in den Spektren der Proben mit einer geringeren Sb-Konzentration nicht erkennbar sind. Der Bereich der Dreifachstruktur bei 500 bis 600 cm^{-1} weist eine weitgehend konzentrationsunabhängige Form auf. Lediglich bei der Probe mit der höchsten Sb-Konzentration nimmt die Intensität der Moden bei 510 und 530 cm^{-1} deutlich ab.

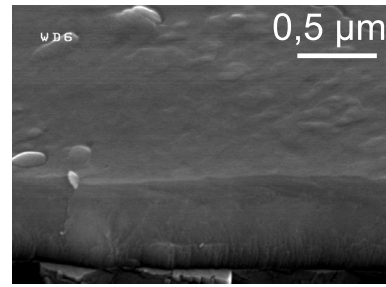
Einfluss einer Temperbehandlung

Mit steigender Sb-Konzentration wird eine zunehmende Verfärbung der Proben ins Bräunliche beobachtet. Interessanterweise kann diese Verfärbung durch einen Tempereschritt unterbunden werden. Dazu werden die Proben nach der Deposition für 10 min. bei 840°C in der Depositionskammer getempert. Hierbei findet eine Änderung der Schichtstruktur statt, wie die SEM-Bruchkantenaufnahmen in Abb. 3.32 zeigen.

Beide Proben wurden bei 550°C von einem mit 0,05 at. % Sb-dotierten ZnO-Target auf ein (100)-orientiertes MgO-Substrat abgeschieden. Die Probe in (b) wurde anschließend in der Depositionskammer bei 840°C für 10 min. getempert. Im Vergleich



(a) ohne Tempersschritt



(b) mit Tempersschritt

Abbildung 3.32.: Einfluss eines Temperschlittes auf die Schichtstruktur von Sb-dotierten ZnO-Schichten. (a) zeigt die SEM-Bruchkantenaufnahme einer Probe, die bei 550°C von einem Target mit 0,05 at. % Sb auf (100)-MgO abgeschieden wurde. Die Probe in (b) wurde anschließend einer Temperbehandlung von 10 min. bei 840°C unterzogen.

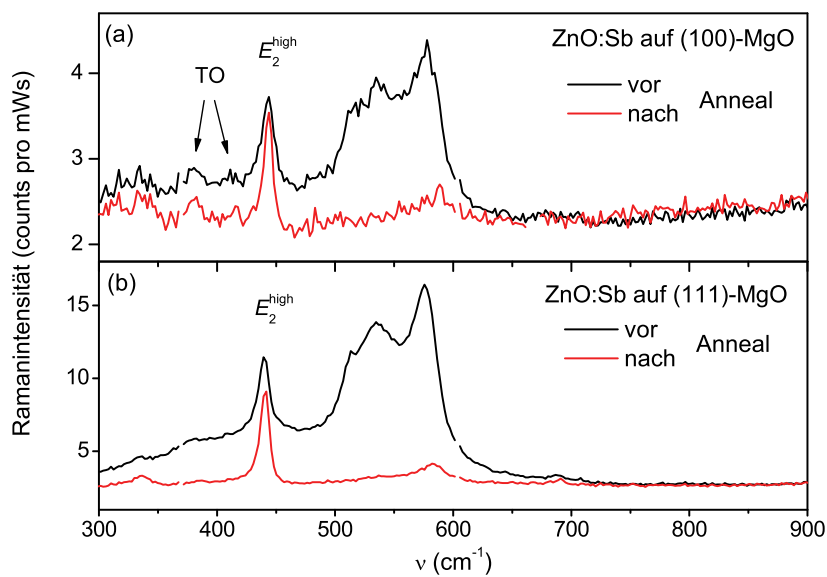


Abbildung 3.33.: Einfluss des Temperschlittes auf die Ramanspektren von Sb-dotierten ZnO-Schichten. Die Proben in (a) und (b) wurden jeweils bei 550°C von einem mit 0,05 at. % Sb-dotierten Target auf (100)- und (111)-MgO-Substrate abgeschieden. Die schwarzen Spektren wurden vor dem Temperschlitt, die roten danach aufgenommen. Die Anregungswellenlänge betrug jeweils 457,9 nm.

zur grobkörnigen, ungetemperten Probe (a) zeigt die getemperte Probe eine glatte, geschlossene Schichtstruktur.

Auch die Ramanspektren der Probe in (b) vor und nach dem Tempersschritt, die in Abb. 3.33(a) dargestellt sind, unterscheiden sich stark. Zwar ähneln sich die Bereiche der Gitterphononen vor und nach der Temperung, so dass aufgrund der Beobachtung der TO-Moden auf eine Beibehaltung zur Substratnormalen verkippten c-Achse geschlossen werden kann. Durch den Fit mit einer Lorentzfunktion wurde auch festgestellt, dass sich die Frequenz der E_2^{high} -Mode durch den Tempersschritt nicht verschiebt, während sich die Halbwertsbreite etwas verringert. Die Schicht strukturiert sich also nicht deutlich um. Allerdings wird die für Sb in ZnO beobachtete Dreifachstruktur bei 500 bis 600 cm^{-1} ausschließlich in der ungetemperten Probe beobachtet. Gleiches gilt für Sb-dotierte ZnO-Schichten auf (111)-MgO, deren Spektren in Abb. 3.33(b) gezeigt sind. Ähnlich wie die undotierten Schichten auf (111)-MgO zeigen diese jeweils eine c-Orientierung. Auch hier verschwindet die Dreifachstruktur nach dem Tempersschritt.

Nun stellt sich die Frage, ob das Sb durch den Tempersschritt schlicht aus der ZnO-Schicht ausdampft. Dies kann jedoch anhand von Abb. 3.34 widerlegt werden. Dort ist das Röntgendiffraktogramm einer getemperten Probe gezeigt, die von einem Target mit 0,5 at.% Sb auf ein (100)-MgO-Substrat abgeschieden wurde. Zunächst zeigen

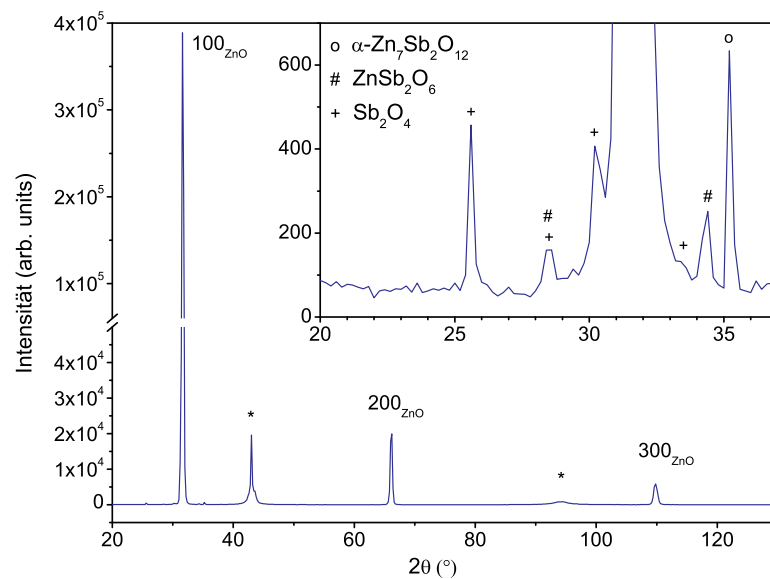


Abbildung 3.34.: Struktur einer Sb-dotierten ZnO-Probe auf (100)-MgO nach dem Tempersschritt. Das Röntgendiffraktogramm wurde mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung von einer Probe aufgenommen, die bei 550°C von einem mit 0,5 at.% Sb-dotierten Target abgeschieden und anschließend einer Temperbehandlung von 10 min. bei 840°C in der Depositionskammer unterzogen wurde. Der Stern kennzeichnet die Reflexe der Substratebenen.

sich, im Gegensatz zu den Diffraktogrammen der hochdotierten, ungetemperten Proben in Abb. 3.26, die 100_{ZnO} , 200_{ZnO} und 300_{ZnO} -Ebenenreflexe ZnO-Wurtzitgitters. Das ZnO weist also eine klare Wurtzit-Struktur auf und wächst m-orientiert. Interessanterweise wurde diese Orientierung auch bei den undotierten ZnO-Schichten beobachtet, die bei höherem Depositionsdruck auf (100)-MgO abgeschieden wurden. Daneben erscheinen die mit je einem Stern gekennzeichneten Reflexe der Substratebenen. In der Vergrößerung zeigt sich allerdings auch, dass kristalline Phasen von Sb_2O_4 , ZnSb_2O_6 und $\alpha\text{-ZnSb}_2\text{O}_{12}$ [76,82,90] in der Probe vorhanden sind. Dies entspricht der in der Literatur bekannten Zusammensetzung des Zn-Sb-O-Mischsystems bei den verwendeten Temperaturen [76,84,91].

Das Sb dampft also nicht oder nicht vollständig aus der Schicht ab. Offensichtlich ist es nach dem Tempersschritt allerdings in der Form von lokalen kristallinen Mischphasen und Präzipitaten in die Probe eingebaut. Ein umfassender Einbau von Sb substitutionell auf O-Plätzen, wie er für p-Dotierung zu wünschen wäre, findet jedenfalls nicht statt.

Elektrischer Transport

An je einer ungetemperten Sb-dotierten ZnO-Schicht auf (100)-MgO und (111)-MgO wurden Hall-Effekt-Messungen durchgeführt. Die in Tabelle 3.3 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass beide Schichten n-leitend sind. Im Vergleich zu den undotierten Schichten weisen sie hohe Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von 10^{18} bzw. 10^{19} pro cm^{-3} . Die Beweglichkeit ist mit 7 bis $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ hingegen deutlich geringer, was ebenfalls auf einer schlechteren Schichtstruktur schließen lässt. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit denen von Sb-dotierten ZnO-Schichten auf c-Saphir [92], was zeigt, dass bei der Sb-Dotierung nicht das Substrat, sondern der unzureichende substitutionelle Einbau des Sb in das ZnO-Gitter selbst äußerst problematisch ist. Die Implikationen für eine angestrebte p-Dotierung werden in Kapitel 4.3 betrachtet.

	ZnO:Sb auf (100)-MgO	ZnO:Sb auf (111)-MgO
ρ (Ωcm)	0,30	0,032
μ (cm^2/Vs)	8	7
n (cm^{-3})	$2,6 \times 10^{18}$	$2,9 \times 10^{19}$
	n-leitend	n-leitend

Tabelle 3.3.: Elektrische Eigenschaften von Sb-dotierten ZnO-Schichten. Die Messungen zur Bestimmung von spezifischem Widerstand ρ , Majoritätsladungsträgerkonzentration n und Mobilität μ erfolgten in Van-der-Pauw-Konfiguration. Es wurde je eine Sb-dotierte ZnO-Schicht untersucht, die bei $T_D = 550^\circ\text{C}$ von einem mit 0,05 at.% Sb-dotierten Target auf (100)- bzw. (111)-MgO abgeschieden wurde. Der Fehler liegt bei ca. 20%.

3.4. Ramanspektroskopie an N-dotiertem ZnO

Neben dem im letzten Kapitel diskutierten Gruppe-V-Element Antimon (Sb) gilt vor allem Stickstoff (N) als aussichtsreichster Kandidat für eine p-Dotierung von ZnO [7]. Substitutionell auf dem Sauerstoffplatz eingebaut (N_O) weist es einen gitterangepassten Atomradius und ein mit ≈ 200 meV dicht an der Valenzbandkante liegendes Akzeptorniveau auf [6]. In den letzten Jahren sind daher viele Aspekte der N-Dotierung von ZnO untersucht worden [2]. Dabei wurden charakteristische Schwingungsmoden bei 275, 510 und 580 cm^{-1} in den Ramanspektren N-dotierter ZnO-Proben beobachtet [54]. Eine Zuordnung dieser Moden zu mikroskopischen Defektstrukturen im ZnO kann Einblicke in die Kompensationsmechanismen bei der Dotierproblematik geben. Allerdings ist der Ursprung der Moden stark umstritten. Die diskutierten Modelle umfassen lokale Schwingungen von N-Atomen bzw. N in Defektkomplexen [54], Schwingungen intrinsischer Defekte [55], Schwingungen von zu N_O benachbarten Zn-Gitteratomen [93] oder eine defektinduzierte Streuung an symmetrieverbotenen Moden [94].

Um diese Kontroverse zu beenden und Erkenntnisse in Bezug auf die Dotierproblematik zu gewinnen, wird im folgenden Kapitel zunächst eine detaillierte experimentelle Charakterisierung der zusätzlichen Schwingungsmoden in N-dotiertem ZnO vorgenommen. Mit der bisher verwendeten Abscheidemethode, der gepulsten Laserdeposition, ist es allerdings schwierig, den Stickstoff in atomarer Form in die ZnO-Schichten einzubringen, wie es für die Bildung von N_O notwendig ist. Daher werden hier alternativ N-dotierte ZnO-Proben aus Metallorganischer Gasphasenabscheidung (MOCVD) [56] sowie N-implantierte ZnO-Einkristalle und -schichten [57] untersucht.

MOCVD-Proben

Beim MOCVD-Prozess werden als Ausgangsstoffe für die ZnO-Abscheidung Dimethylzink und tert-Butanol verwendet. Für die N-Dotierung wird Diallylamin hinzugefügt, welches bei der Deposition den benötigten atomaren Stickstoff zur Verfügung stellt. Im Folgenden wird jedoch gezeigt, dass bei diesen Proben vor allem Probleme mit organischen Verunreinigungen in der Schicht auftreten.

Zum Nachweis der N-charakteristischen Moden wurden die Proben mit Ramanspektroskopie untersucht. Abb. 3.35(a,b) zeigt das Spektrum einer undotierten und einer N-dotierten ZnO-Probe auf Saphir im Vergleich. Im Ramanspektrum der undotierten ZnO-Probe wird neben den E_2^{high} -, E_2^{diff} - und 2LO-Moden, sowie den Phononen des Saphir-Substrates, die mit einem Stern gekennzeichnet sind, eine nicht vom ZnO bekannte Bande bei 1200 bis 1600 cm^{-1} beobachtet. Diese ist den D- und G-Moden von Graphit zuzuordnen [95–98]. Die Graphitmoden dominieren auch das Spektrum der N-dotierten Probe, bei der interessanterweise die Rückstreuungintensität um einen Faktor von etwa 40 erhöht ist. Die relative Intensität der ZnO-Gitterphononen ist dabei gering, was auf ein oberflächenverstärktes Signal hinweist. Weitere breite Moden werden im Bereich der Molekülschwingungen (markiert durch rote Pfeile) sowie bei $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (grau hinterlegt) beobachtet. Die Struktur in

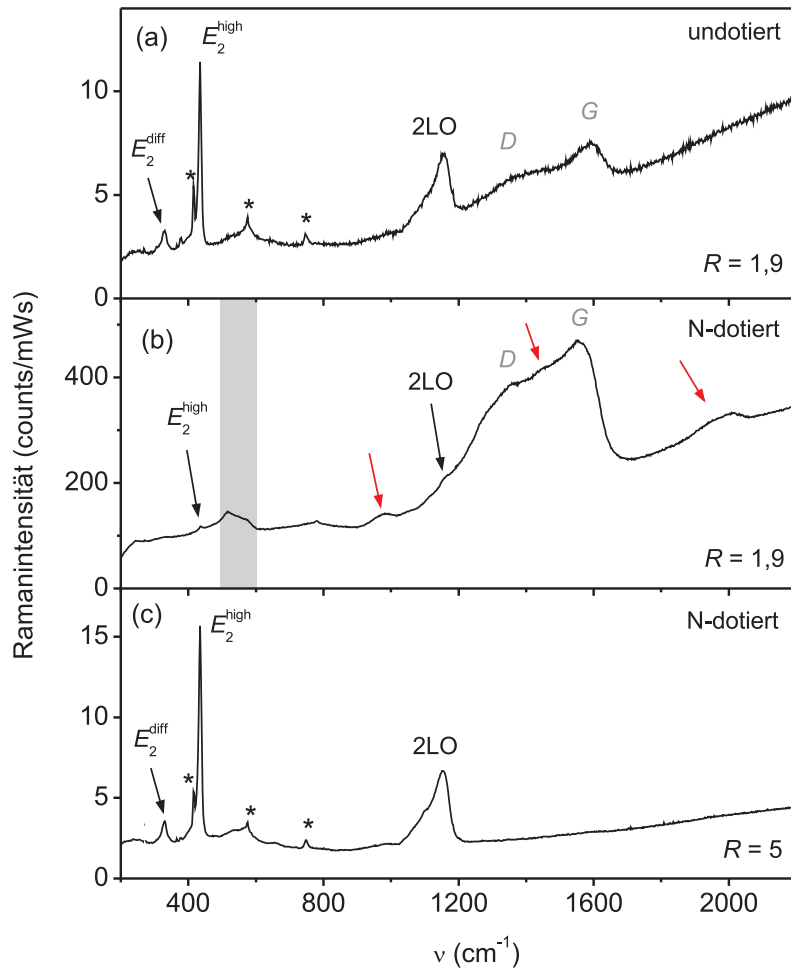


Abbildung 3.35.: Abhängigkeit der Ramanspektren von MOCVD-gewachsenen ZnO-Schichten vom Verhältnis der Ausgangsstoffe. Die Spektren in (a,b) wurden von je einer undotierten und einer N-dotierten Probe aufgenommen, die mit einem Verhältnis von tert-Butanol zu Dimethylzink von $R = 1,9$ auf Saphir abgeschieden wurden. In beiden Schichten zeigen sich anhand der D- und G-Moden von Graphit deutliche Kohlenstoffverunreinigungen. Bei der N-dotierten Probe werden weitere zusätzliche Moden bei $500-600\text{ cm}^{-1}$ (grau hinterlegt), sowie im Bereich der Molekülschwingungen beobachtet (rote Pfeile). Das Spektrum in (c) zeigt eine N-dotierte ZnO-Schicht auf Saphir, welche mit $R = 5$ abgeschieden wurde. Die Phononenmoden des Saphir-Substrates sind mit einem Stern gekennzeichnet und die Anregungswellenlänge betrug $457,9\text{ nm}$.

dem letzteren Bereich weist Maxima bei 515 und 575 cm^{-1} auf. Interessanterweise zeigen auch die Ramanspektren der im letzten Kapitel untersuchten Sb-dotierten Proben in diesem Bereich eine Struktur, die mit insgesamt drei Moden bei 511, 531 und 575 cm^{-1} angefitet werden konnte. Aus der Literatur ist bei N-dotiertem ZnO die Beobachtung einer, allerdings schmalen, Mode bei 510 cm^{-1} sowie einer breiten, asymmetrischen Mode bei 580 cm^{-1} bekannt [54]. Anders als hier beobachtet ist auch die Intensität der Mode bei 580 cm^{-1} jedoch üblicherweise deutlich höher als die der Mode bei 510 cm^{-1} . Insofern ist hier von einem deutlichen Einfluss der C-Verunreinigungen auf die Struktur bei 500-600 cm^{-1} auszugehen.

Interessanterweise zeigt sich, dass bei einer Änderung des Gasflussverhältnisses von tert-Butanol zu Dimethylzink bei der Deposition von $R = 1,9$ auf $R = 5$ wieder das charakteristische Ramanspektrum einer c-orientierten ZnO-Schicht auf Saphir beobachtet wird, wie in Abb. 3.35(c) zu sehen ist. Sämtliche zusätzlichen Moden in dem Spektrum der N-dotierten Probe werden also allein durch die Änderung von R erzeugt.

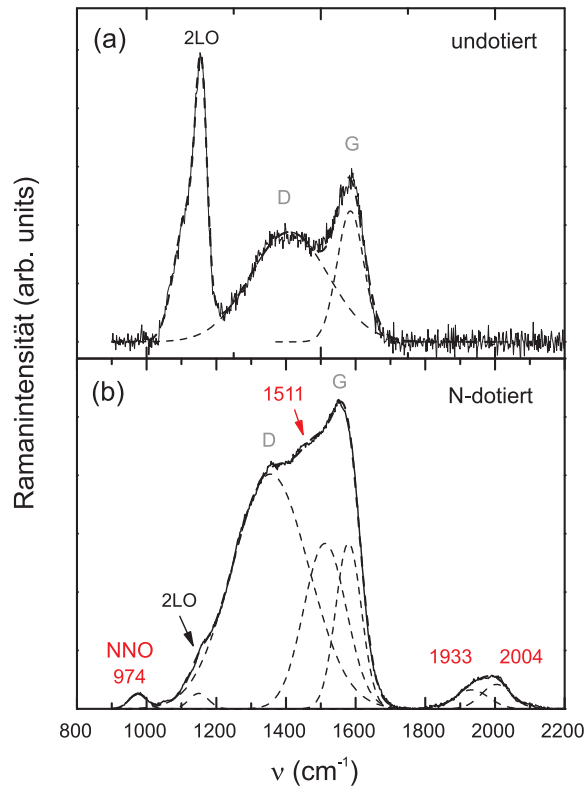


Abbildung 3.36.: Entfaltung der Moden in den Ramanspektren von (a) undotierten und (b) N-dotierten MOCVD-gewachsenen ZnO-Schichten in Abb. 3.35. Die durchgezogene Linie zeigt einen Fit des Spektrums, der sich aus den gestrichelten individuellen Moden zusammensetzt, die durch Fitten mit Lorentz-Funktionen ermittelt wurden.

Um die Moden im Molekülschwingungsbereich mikroskopischen Defekten zuordnen zu können, wurden die Spektren entfaltet. Abb. 3.36(a,b) zeigt einen entsprechenden Fit der Spektren in Abb. 3.35(a,b) mit Lorentzfunktionen. Bei der undotierten Probe (a) ergeben sich, wie erwartet, die D- und G-Moden von Graphit. Daneben können bei der N-dotierten Probe die Schwingungsfrequenzen der zusätzlichen Moden zu 974, 1511, 1933 und 2004 cm^{-1} bestimmt werden. Die erste dieser Moden, bei 974 cm^{-1} , ist vermutlich auf NNO-Defekte zurückzuführen [99]. Für die anderen Moden kommen mehrere Möglichkeiten in Betracht, die in Kapitel 4.5 ausführlich diskutiert werden. So kann es sich bei der Mode bei 1511 cm^{-1} um eine NO-Streckschwingung handeln [100], aber auch um einen N=N-Komplex auf einem Zn-Platz, $(\text{N}_2)_{\text{Zn}}$. Die breite Doppelstruktur bei 1933 bzw. 2004 cm^{-1} kann auf Streckschwingungen von Zn-H [101], interstitiellen N_2 -Molekülen [102], sowie substitutionell auf dem Sauerstoffplatz eingebauten N_2 -, CN- oder CO-Molekülen [52] zurückgehen.

Bei einer zusätzlichen Analyse der infrarotaktiven Schwingungen in den N-dotierten ZnO-Schichten mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) bestätigt sich, dass neben den reinen C-Ansammlungen in Graphitform auch Defektkomplexe mit Beteiligung von C in die Schichten eingebaut werden. Die Spektren sind in Abb. 3.37 dargestellt. Bei der m-orientierten Probe (a) zeigen sich eine Reihe von lokalen Moden, deren intensivste bei 2349,6 cm^{-1} liegt. Neben je einer Schulter bei 2335,6 cm^{-1} und 2371 cm^{-1} ist noch eine weniger intensive, schmale Linie bei 2282,6 cm^{-1} und eine breite Mode bei 2240 cm^{-1} zu sehen. Die intensivste Mode bei 2349,6 und die kleinere bei 2282,6 cm^{-1} können dabei den asymmetrischen CO_2 -Streckschwingungen zugeordnet werden. Dies ergibt sich aus der Isotopenverschiebung der Schwingungsfrequenz von $^{12}\text{CO}_2$ zu $^{13}\text{CO}_2$, die anhand des Modells des harmonischen Oszillators berechnet werden kann. Die Schwingung des Moleküls mit dem ^{13}C -Isotop würde demnach bei

$$\nu(^{13}\text{CO}_2) = \nu(^{12}\text{CO}_2) \cdot \sqrt{\frac{\mu(^{12}\text{CO}_2)}{\mu(^{13}\text{CO}_2)}} = 2283 \text{ cm}^{-1} \quad (3.1)$$

erwartet werden. Dabei ist ν die Frequenz der Schwingung und μ die reduzierte Masse des CO_2 -Moleküls. Dies stimmt sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen überein. Die geringere Intensität dieser Mode ergibt sich aus der geringen natürlichen Isotopenhäufigkeit von 1 % für ^{13}C im Vergleich zu 99 % bei ^{12}C . Die breite Mode bei 2240 cm^{-1} hingegen kann $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingungen zugeordnet werden [98].

Interessanterweise wird bei der gleichzeitig abgeschiedenen a-Achsen-orientierten Probe in Abb. 3.37(b) im Rahmen der Messempfindlichkeit keine infrarotaktive Mode beobachtet. Aufgrund der anzunehmenden gleichen Zusammensetzung der N-dotierten ZnO-Schichten ergibt sich, dass das CO_2 -Molekül mit einer Vorzugsorientierung in die Schicht eingebaut wird. Im Falle der a-Achsen-orientierten Schicht kommt es daher offensichtlich nicht zu einer Anregung der Mode.

Abschließend wurde der Einfluss einer Temperbehandlung auf das FTIR-Spektrum der m-orientierten Schicht überprüft. Dazu wurde die Probe bei 900°C im Vakuum getempert. Das anschließend aufgenommene Spektrum ist in Abb. 3.37(c) gezeigt.

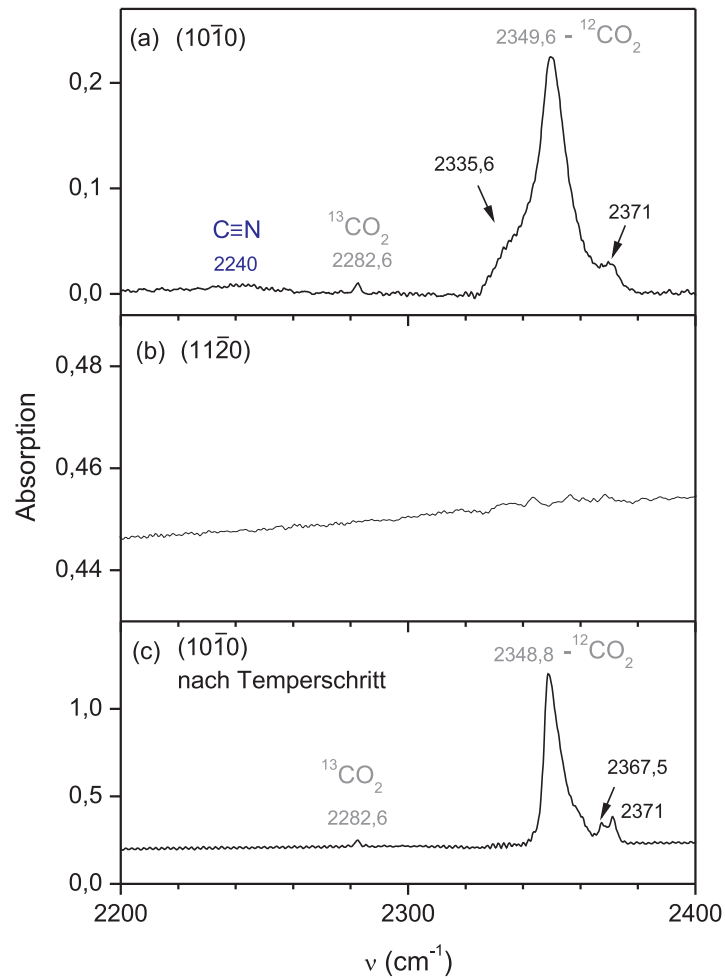


Abbildung 3.37.: FTIR-Spektren von N-dotierten MOCVD-gewachsenen ZnO-Proben. (a) und (b) zeigen die Spektren je einer m- und a-orientierten Probe. (c) zeigt den Einfluss einer Temperbehandlung bei 900°C im Vakuum auf das Spektrum der m-orientierten Probe. Die Spektren wurden bei einer Temperatur von 10 K aufgenommen.

Auch hier werden die CO_2 -Schwingungen und die Mode bei 2371 cm^{-1} , sowie eine Mode bei $2367,5 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Die $^{12}\text{CO}_2$ -Mode ist allerdings deutlich schmaler. Die Schulter bei $2335,6 \text{ cm}^{-1}$ und die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingungen bei 2240 cm^{-1} sind nicht mehr erkennbar. Letzteres ist auf eine Ausdiffusion von N während der Temperbehandlung zurückzuführen. Offensichtlich verbleibt der Kohlenstoff jedoch in der Probe.

Bei den MOCVD-gewachsenen ZnO-Proben ist also allein aufgrund der metallorganischen Ausgangsstoffe prinzipiell von einer Verunreinigung mit Kohlenstoff aus-

zugehen. Dieser liegt in Form von Graphit bzw. in das ZnO-Gitter eingebaut vor. In Anwesenheit von Stickstoff kommt es daher neben reinen N-Defekten, NNO und NO-Defekten auch zur Bildung von CN-Defektkomplexen.

N_2^+ -implantierte ZnO-Proben

Um einen Einfluss der MOCVD-typischen Komplexe bei der Analyse der charakteristischen Moden in den Ramanspektren von N-dotiertem ZnO auszuschließen, wurden die Untersuchungen im Weiteren an N-implantierten ZnO-Einkristallen und PLD-Schichten fortgeführt [57].

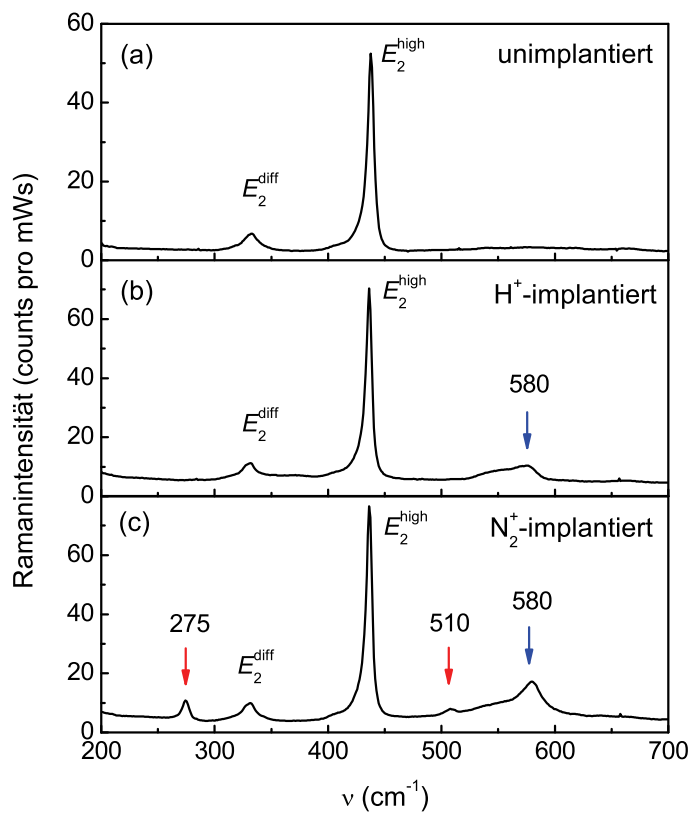


Abbildung 3.38.: Ramanspektren eines unimplantierten (a), eines H^+ - (b) und eines N_2^+ -implantierten ZnO-Einkristalls (c) im Vergleich. Die nach der Implantation erscheinenden N-charakteristischen Moden sind mit je einem roten, die nicht selektiv für N-Dotierung erscheinende Mode bei 580 cm^{-1} mit einem blauen Pfeil gekennzeichnet. Die Anregungswellenlänge betrug $632,8\text{ nm}$.

Zu diesem Zweck wurden mit Hilfe von TRIM [103] Implantationsdosen für N_2^+ -Ionen in Zinkoxid berechnet, die auf einer Dicke von $3\text{ }\mu\text{m}$ ein homogenes Dotierprofil von $2 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ bilden. Dies wurde durch sukzessive Dosen von $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ bei 140 keV, $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ bei 220 keV und $3 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ bei 300 keV erreicht. Da die Bindungsenergie von N_2 ca. 10 eV beträgt, ist trotz der Implantation mit N_2^+ die Präsenz von monoatomarem N in den Proben zu erwarten. Nach der Implantation sind die Proben im implantierten Oberflächenbereich gelb verfärbt, was auf eine Vielzahl von Defekten im Kristall hinweist. Der Einfluss der allgemeinen Implantationsdefekte auf das Ramanspektrum muss daher sorgfältig von N-charakteristischen Moden getrennt werden.

Abb. 3.38 zeigt die Spektren eines unimplantierten (a), H^+ -implantierten (b) und eines N_2^+ -implantierten (c) ZnO-Einkristalls. Aufgrund der c-Achsen-Orientierung der Einkristalle wird im unbehandelten Fall lediglich die E_2^{high} und E_2^{diff} -Mode beobachtet. Nach der H^+ -Implantation erscheint im Spektrum zusätzlich eine breite, asymmetrische Mode bei 580 cm^{-1} . Diese ist durch einen blauen Pfeil markiert und wird ebenfalls bei der Implantation mit N_2^+ beobachtet. Hier zeigen sich jedoch zwei weitere Moden bei 275 und 510 cm^{-1} . Hieraus kann zunächst abgeleitet werden, dass diese beiden Moden tatsächlich charakteristisch für eine N-Dotierung sind. Offensichtlich ist die Mode bei 580 cm^{-1} hingegen im Wesentlichen auf den Einfluss der Implantationsdefekte zurückzuführen. Eine Trennung von N-charakteristischen Moden und Implantationsdefekten ist somit möglich.

Die Polarisationsabhängigkeit der drei zusätzlichen Moden ist in Abb. 3.39 gezeigt. Die Streuung an ZnO-Gitterphononen findet, entsprechend den in Tabelle 2.1 auf Seite 8 zusammengefassten Phononenauswahlregeln, sowohl bei gekreuzter als auch bei paralleler Polarisation des einfallenden und des austretenden Laserstrahls statt. Die Streuung an den zusätzlichen Moden bei 275 , 510 und 580 cm^{-1} tritt hingegen ausschließlich bei paralleler Polarisation auf (linke Seite der Abbildung). Daraus ergibt sich, dass es sich bei diesen Moden um einen von der Stokes-Streuung an ZnO-Gitterphononen verschiedenen Streumechanismus handeln muss.

Charakterisierung der Defektmode bei 580 cm^{-1}

Zunächst sollen die Eigenschaften der nicht selektiv für N-Dotierung erscheinenden Mode bei 580 cm^{-1} , die hier offensichtlich von der Implantation verursacht wird, untersucht werden. Interessanterweise unterscheidet sich diese Mode in ihrer Abhängigkeit von der Laseranregungsenergie von den N-charakteristischen Moden bei 275 und 510 cm^{-1} sowie den Gitterphononen. In Abb. 3.40 sind Ramanspektren von N_2^+ -implantierten Proben dargestellt, die jeweils mit einer Laserwellenlänge von $632,8\text{ nm}$, $514,5\text{ nm}$ und $457,9\text{ nm}$ aufgenommen wurden.

Mit zunehmender Anregungsenergie steigt die Intensität der Mode bei 580 cm^{-1} , während die der Moden bei 275 und 510 cm^{-1} sowie der ZnO-Moden E_2^{high} und E_2^{diff} konstant bleiben. Die asymmetrische Form der Mode bei 580 cm^{-1} bleibt ebenfalls erhalten. Diese ähnelt sehr stark der Form der 2LO-Moden, wie in Abb. 3.41 zu erkennen ist. Links ist das Ramanspektrum des unimplantierten, des H^+ -implantierten

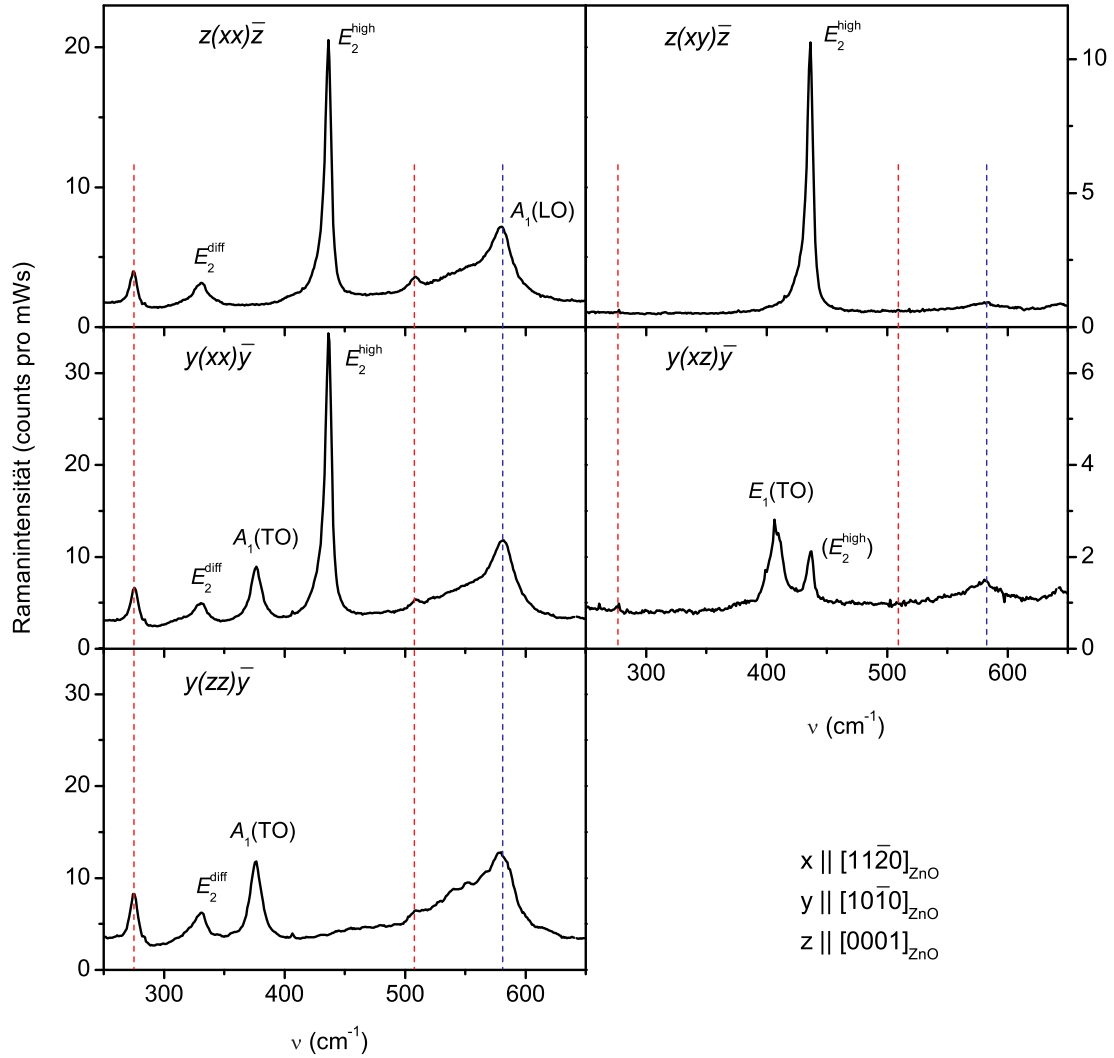


Abbildung 3.39.: Einfluss der Polarisation auf die zusätzlichen Moden in N_2^+ -implantierten Zinkoxid-Einkristallen. Die Streugeometrien sind in der Porto-Notation bezeichnet und die Anregungswellenlänge betrug 632,8 nm. Links sind die Rückstreukonfigurationen mit paralleler, rechts die mit gekreuzter Polarisation dargestellt. Die geringe Intensität der bei $y(xz)\bar{y}$ symmetrieverbotenen E_2^{high} -Mode ist auf Ungenauigkeiten bei der Probenausrichtung zurückzuführen.

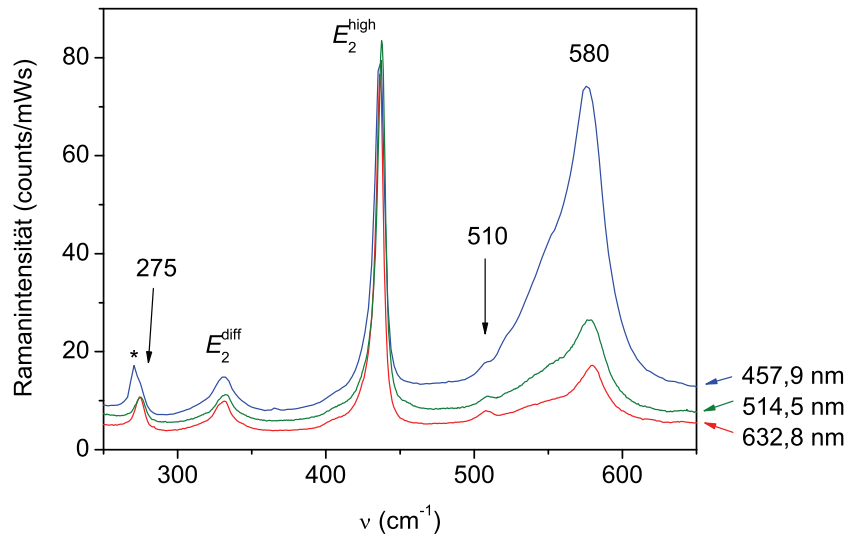


Abbildung 3.40.: Abhängigkeit des Ramanspektrums einer N_2^+ -implantierten ZnO-Probe von der Anregungsenergie. Die dargestellten Spektren wurden mit $\lambda_{\text{Laser}} = 632,8$ nm (rot), 514,5 nm (grün) [104] und 457,9 nm (blau) aufgenommen. Der Stern bezeichnet eine Plasmalinie des blauen Lasers.

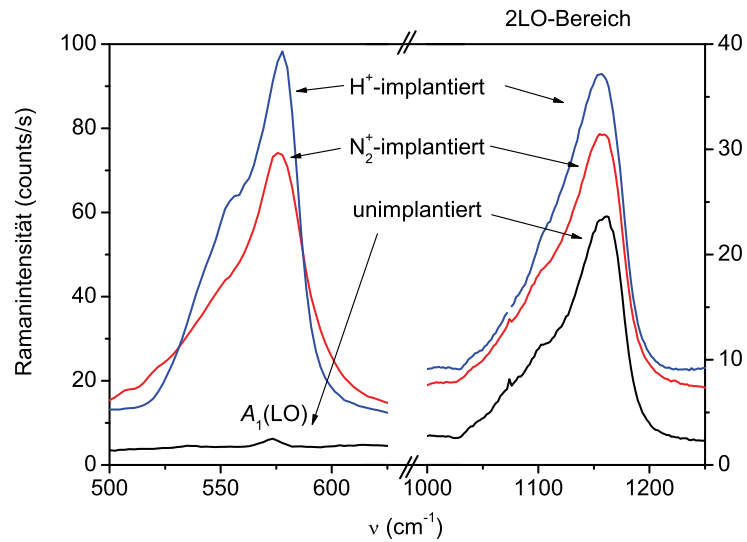


Abbildung 3.41.: Vergleich der Mode bei 580 cm⁻¹ in den mit $\lambda_{\text{Laser}} = 457,9$ nm aufgenommenen Ramanspektren eines unimplantierten, eines H⁺- und eines N₂⁺-implantierten Zinkoxid-Einkristalls mit dem Bereich der 2LO-Moden bei 1100-1200 cm⁻¹.

und des N_2^+ -implantierten ZnO-Einkristalls im Frequenzbereich um 580 cm^{-1} dargestellt, rechts der Frequenzbereich der 2LO-Moden.

Weiterhin zeigt sich, dass auch 3LO und 4LO-Moden in den Spektren der gestörten Kristalle beobachtet werden. In Abb. 3.42 sind die untergrundkorrigierten Ramanspektren des unimplantierten, H^+ - und N_2^+ -implantierten ZnO-Einkristalls im Bereich von 1550 bis 2500 cm^{-1} dargestellt. In allen Spektren erscheint zunächst eine schmale Schwingungsmode bei 2329 cm^{-1} , die mit einem Stern markiert ist und auf die Streckschwingung von N_2 -Molekülen in der Atmosphäre zurückgeht. In der N_2^+ -implantierten Probe tritt daneben, bei 2306 cm^{-1} , eine weitere schmale Mode in Erscheinung, die am Ende des Kapitels näher untersucht wird. Bei beiden implantierten Kristallen werden, im Unterschied zur unimplantierten Probe, zusätzlich bei 1700 und 2300 cm^{-1} die Vielfachen der LO-Moden beobachtet.

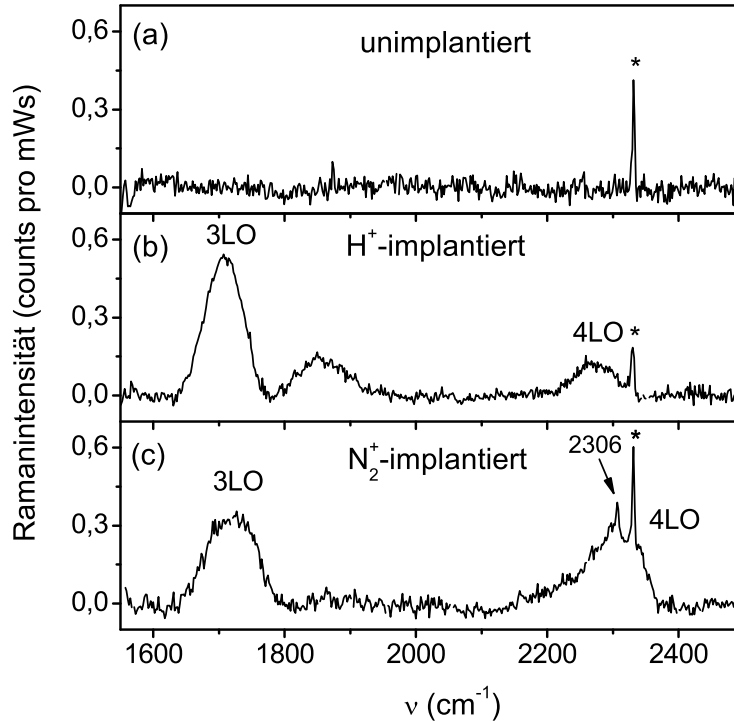


Abbildung 3.42.: Beobachtung von 3LO und 4LO-Moden in den Ramanspektren implantierter ZnO-Kristalle. Gezeigt sind die untergrundkorrigierten Spektren je eines (a) unimplantierten, (b) H^+ - und (c) N_2^+ -implantierten Zinkoxid-Einkristalls. Die Streckschwingung von N_2 -Molekülen der Atmosphäre ist mit einem Stern gekennzeichnet. Die Anregungswellenlänge betrug $\lambda_{\text{Laser}} = 457,9\text{ nm}$.

Dies weist darauf hin, dass ein resonanter Streumechanismus vorliegt. In diesem Rahmen erklärt sich das von der Implantation verursachte Signal bei 580 cm^{-1} als Streuung an LO-Moden. Deren Intensität ist in dem ungestörten ZnO-Kristall aufgrund der hohen Polarität der Schwingung sehr schwach. Zudem ist in der verwendeten Rückstreuconfiguration die $E_1(\text{LO})$ -Mode symmetrieverboten. Im Fall einer resonanten Ramanstreuung dominieren jedoch die LO-Moden mit ihren Vielfachen das Spektrum [105]. Aufgrund der hier verwendeten Anregungsenergien unterhalb der ZnO-Bandlücke liegt offensichtlich eine defektinduzierte Fröhlich-Wechselwirkung vor, die in Kapitel 4.4 diskutiert wird.

N-charakteristische Moden bei 275 und 510 cm^{-1}

Interessant für eine Analyse der mikroskopischen Struktur von Stickstoffdefekten im ZnO sind vor allem die N-charakteristischen Moden bei 275 und 510 cm^{-1} . Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Moden bei einem Isotopenexperiment mit ^{14}N und ^{15}N keine Frequenzverschiebung zeigen [106, 107]. Insofern kann es sich nicht um lokale Schwingungen mit direkter Beteiligung von Stickstoff handeln.

Im Folgenden wird der Einfluss der Zn-Isotopenmasse auf die Frequenz der Moden überprüft. Dazu wurden zunächst ZnO-Schichten von $^{\text{nat}}\text{ZnO}$ ($^{\text{nat}}\text{Zn}$ entspricht $65,39\text{ amu}$) und ^{68}ZnO -Targets mit der PLD auf c-Saphir abgeschieden. Die Raman-spektren dieser Schichten sind in Abb. 3.43(a) dargestellt. Es werden die E_2^{high} -Mode bei $437,8\text{ cm}^{-1}$ für $^{\text{nat}}\text{ZnO}$ bzw. bei $435,0\text{ cm}^{-1}$ für ^{68}ZnO sowie die E_2^{diff} -Mode beobachtet, wie von c-orientierten ZnO-Schichten mit entsprechenden Zn-Isotopen zu erwarten ist [108]. Die Phononen der Saphir-Substrate sind mit einem Stern markiert [60]. Nach der Implantation der Schichten mit N_2^+ erscheinen in den Spektren, die in Abb. 3.43(b) gezeigt sind, die beiden N-charakteristischen Moden bei ≈ 275 bzw. $\approx 510\text{ cm}^{-1}$. Letztere liegt in der Schulter der breiten Defektmode bei 580 cm^{-1} .

Die von den Zn-Isotopen hervorgerufene Frequenzverschiebung der Mode bei 275 cm^{-1} ist klar zu erkennen. Auch die Mode bei 510 cm^{-1} weist eine, wenn- gleich geringere, Isotopenverschiebung auf. Die Schwingungsfrequenzen der Moden wurden durch je einen Fit mit einer Lorentzfunktion ermittelt und sind in Ta-

	$\nu_{^{\text{nat}}\text{ZnO}}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{^{68}\text{ZnO}}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
E_2^{high}	437,8	435,0	2,8
Mode bei 275 cm^{-1}	274,1	268,7	5,4
Mode bei 510 cm^{-1}	509,7	508,1	1,6

Tabelle 3.4.: Frequenzen ν und Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ der E_2^{high} -Mode sowie der N-charakteristischen Moden bei einer Änderung des Zn-Isotops von $^{\text{nat}}\text{Zn}$ (entspricht $65,39\text{ amu}$) zu ^{68}Zn . Die Frequenzen wurden aus den Spektren in Abb. 3.43 durch Fitten mit Lorentzfunktionen ermittelt. Die Auflösung der Messung beträgt $0,3\text{ cm}^{-1}$, der Fehler des Fits liegt bei $0,1\text{ cm}^{-1}$.

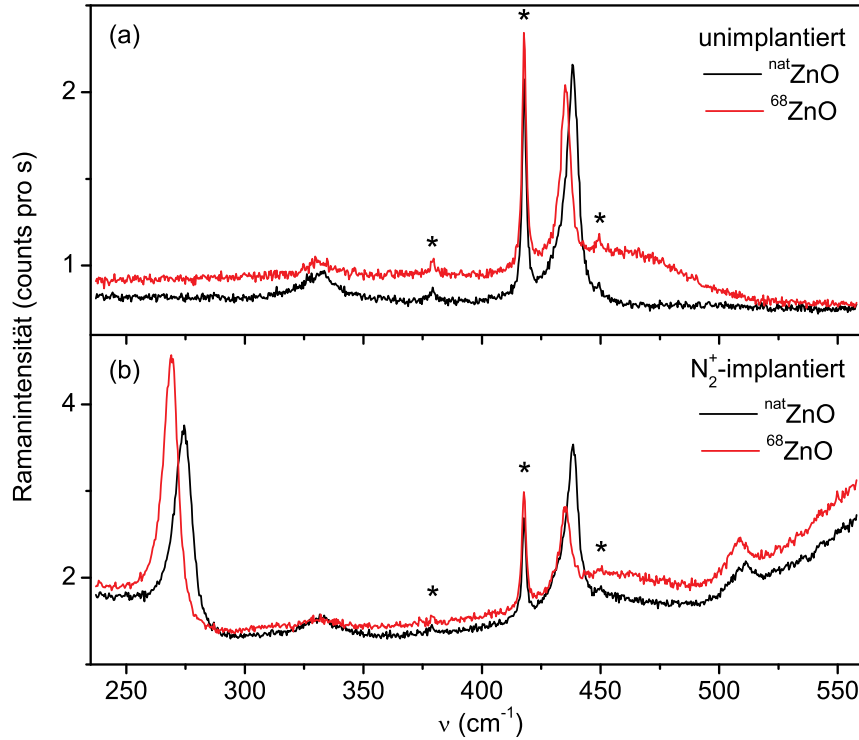


Abbildung 3.43.: Frequenzverschiebung der Schwingungsmoden bei einer Änderung der Zn-Isotope. Gezeigt sind Ramanspektren von $^{\text{nat}}\text{ZnO}$ - bzw. ^{68}ZnO -Schichten auf c-Saphir (a) vor und (b) nach einer N_2^+ -Implantation. Der Stern kennzeichnet Substratmoden. Die Anregungswellenlänge betrug 514,5 nm mit einer Auflösung von $0,3 \text{ cm}^{-1}$.

belle 3.4 zusammengefasst. Die Isotopenverschiebung der Mode bei 275 cm^{-1} beträgt $\Delta\nu = 5,4 \text{ cm}^{-1}$, während sich die Frequenz der Mode bei 510 cm^{-1} um $\Delta\nu = 1,6 \text{ cm}^{-1}$ verschiebt.

Für eine Defektstruktur, bei der allein ein Zn-Atom schwingt, kann die Isotopenverschiebung durch

$$\Delta\nu = \nu(^{\text{nat}}\text{Zn}) - \nu(^{68}\text{Zn}) = \nu(^{\text{nat}}\text{Zn}) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{m(^{\text{nat}}\text{Zn})}{m(^{68}\text{Zn})}}\right) \quad (3.2)$$

berechnet werden. Dabei ist ν die Frequenz und m die atomare Masse von ^{68}Zn bzw. $^{\text{nat}}\text{Zn}$, entsprechend der natürlichen Isotopenverteilung 65,39 amu. Für die Mode bei 275 cm^{-1} ergibt sich somit eine Verschiebung von $5,3 \text{ cm}^{-1}$. Dies stimmt sehr gut mit dem experimentell beobachteten Wert überein. Somit kann festgestellt werden, dass die Mode bei 275 cm^{-1} tatsächlich von der Schwingung eines Zn-Atoms verursacht wird. Ein Gitteratom kommt aufgrund der starken Einbindung hierfür nicht in Frage. Allerdings muss auch ein interstitielles Zn-Atom (Zn_i) wenigstens eine Bindung

aufweisen, um ramanpektroskopisch angeregt werden zu können. Aufgrund der N-charakteristischen Beobachtung der Mode kommt hier also ein $\text{Zn}_i\text{-N}_\text{O}$ -Komplex in Frage.

Für die Mode bei 510 cm^{-1} ergibt sich bei Annahme einer reinen Zn-Schwingung nach Gl. 3.2 eine Isotopenverschiebung von $\Delta\nu = 9,9 \text{ cm}^{-1}$, was deutlich über dem experimentellen Wert von $\Delta\nu = 1,6 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Diese Mode wird also offensichtlich von einem Defektkomplex mit Zn-Beteiligung verursacht. Bei einer strukturellen Störung der Probe durch Ionenimplantation werden verschiedene intrinsische Defekte erzeugt. Neben Zn-Zwischengitteratomen ist also auch von Sauerstoffzwischengitteratomen O_i auszugehen. Für einen $\text{Zn}_i\text{-O}_i$ -Komplex beträgt die Verschiebung

$$\Delta\nu = \nu(\text{nat ZnO}) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{\mu(^{68}\text{ZnO})}{\mu(\text{nat ZnO})}}\right) = 1,9 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad (3.3)$$

was sehr gut mit der experimentellen Beobachtung übereinstimmt. Die mikroskopische Struktur beider Komplexe wird in Kapitel 4.5 im Detail diskutiert.

N-charakteristische Schwingung bei 2306 cm^{-1}

Neben der N_2 -Molekülschwingung von Stickstoff aus der Atmosphäre wird in dem Spektrum des N_2^+ -implantierten ZnO-Einkristalls in Abb. 3.42 eine schmale Mode bei 2306 cm^{-1} beobachtet. Bei einer ähnlichen Frequenz von 2304 cm^{-1} wurde auch in N-dotierten CVD-gewachsenen ZnO-Schichten eine schmale Mode berichtet [58], deren mikroskopische Zuordnung bislang unklar ist. Da die Frequenz sehr dicht an der Streckschwingung des atmosphärischen N_2 -Moleküls liegt, ist es vorstellbar, dass die Mode von N_2 -Molekülen im ZnO verursacht wird. In diesem Fall wird eine entsprechende $^{15}\text{N}_2$ -Streckschwingung im ZnO durch Isotopenverschiebung bei

$$\nu(^{15}\text{N}_2) = \nu(^{14}\text{N}_2) \cdot \sqrt{\frac{\mu(^{14}\text{N}_2)}{\mu(^{15}\text{N}_2)}} = 2228 \text{ cm}^{-1} \quad (3.4)$$

erwartet. Dabei ist ν die Frequenz und $\mu = \frac{m}{2}$ die reduzierte Masse des Moleküls.

In Abb. 3.44 ist das Ramanspektrum eines $^{15}\text{N}_2^+$ -implantierten ZnO-Einkristalls gezeigt. Neben dem breiten 4LO-Untergrund und der Mode der $^{14}\text{N}_2$ -Moleküle aus der Atmosphäre wird in der Tat eine entsprechende, schmale Mode bei 2226 cm^{-1} beobachtet. Die Mode bei 2306 cm^{-1} hingegen ist verschwunden. Dies bestätigt die Zuordnung der Mode bei 2306 cm^{-1} zu einer $^{14}\text{N}_2$ -Streckschwingung. Aufgrund der Frequenz, die sehr dicht an der des Stickstoffs aus der Atmosphäre liegt, kann ein interstitielles N_2 -Molekül jedoch ausgeschlossen werden. Diese werden bei Frequenzen von 2191 cm^{-1} für eine basale Orientierung bzw. 2010 cm^{-1} für eine c-Achsen-Ausrichtung erwartet [102]. Wie in Kapitel 4.5 ausführlich diskutiert wird, handelt es sich höchstwahrscheinlich um ein N_2 -Molekül in einer größeren Vakanz im ZnO-Gitter.

Im Spektrum der $^{15}\text{N}_2^+$ -implantierten Probe ist jedoch noch eine weitere, etwas breitere Mode bei 2262 cm^{-1} zu sehen, die nicht im Spektrum der $^{14}\text{N}_2^+$ -implantierten

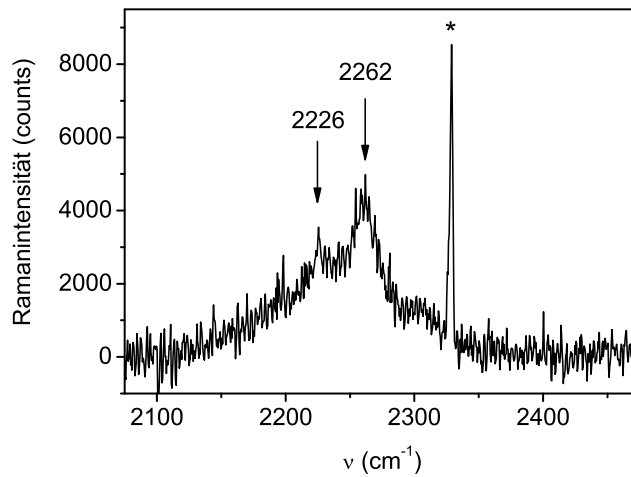


Abbildung 3.44.: Ramanspektrum eines $^{15}\text{N}_2^+$ -implantierten ZnO-Einkristalls, das bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$ aufgenommen wurde, nach einer Untergrundkorrektur. Der Stern kennzeichnet die $^{14}\text{N}_2$ -Streckschwingung von Molekülen aus der Atmosphäre.

Probe in Abb. 3.42 auftritt. Unter der Annahme, dass auch die Mode bei 2262 cm^{-1} einer $^{15}\text{N}_2$ -Streckschwingung im ZnO zuzuordnen ist, wird die isotopenverschobene $^{14}\text{N}_2$ -Schwingung nach Gl. 3.4 bei 2341 cm^{-1} erwartet. Diese Frequenz liegt in Abb. 3.42 allerdings in der Flanke der 4LO-Moden der $^{14}\text{N}_2^+$ -implantierten Probe. Daher kann an dieser Stelle keine eindeutige Zuordnung vorgenommen werden.

4. Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, in Verbindung mit aus der Literatur bekannten Studien [2, 5, 6], dass sich die p-Dotierung von ZnO bis heute sehr schwierig gestaltet. Die Ursachen hierfür sind Gegenstand aktueller, intensiver Forschung. Dabei zeigt sich, dass verschiedene Phänomene einer p-Dotierung entgegenwirken. Zunächst wird für einige Akzeptorkandidaten ein bevorzugter Einbau an Plätzen im ZnO-Gitter beobachtet, die nicht zu einem Akzeptorniveau führen. Ebenfalls kann es zu lokalen Ansammlungen von Dotieratomen in Form von Phasenausscheidungen kommen [2] sowie zur Bildung von Defektkomplexen. Gerade letztere werden auch als Ursache für die Probleme bei der zeitlichen Stabilität der p-Leitung diskutiert [14]. Schließlich führen ex- und intrinsische flache Donatordefekte wie H oder interstitielle Zn-Atome, zu einer elektrischen Kompensation der p-Leitung. Dazu gehören auch substitutionelle Al-Atome auf Zn-Plätzen, die bei der Deposition von ZnO auf Saphir in die Schicht eindiffundieren [18].

Die folgende Diskussion gliedert sich daher in fünf Kapitel. Zunächst wird in 4.1 das Wachstum undotierter ZnO-Schichten untersucht. Hierbei wird speziell die Abscheidung von ZnO auf MgO betrachtet, die das Problem der Al-Diffusion umgeht. Dabei steht der Wachstumsmodus und die aufgrund der kubischen Struktur des MgO-Gitters kompliziertere Epitaxiebeziehung im Mittelpunkt. In diesem Zusammenhang wird in Kapitel 4.2 ein Modell des nanostrukturierten ZnO-Wachstums bei erhöhtem Depositionsdruck entwickelt, welches einen Weg zu defektreduzierten Schichten durch laterales Überwachsen eröffnen kann [66, 71].

Anschließend werden die Ursachen der schlechten Dotiereffizienz von Antimon bzw. Stickstoff in ZnO untersucht. Dabei wird zunächst in Kapitel 4.3 der starke Einfluss von Sb auf die ZnO-Schichtstruktur und die Auswirkungen auf das Phononenspektrum des ZnO-Gitters betrachtet. Als Hauptproblem für eine erfolgreiche p-Dotierung wird die Bildung von Phasenausscheidungen diskutiert.

Schließlich wird der Einbau von N in das ZnO-Gitter anhand der bei der N-Dotierung von ZnO beobachteten zusätzlichen Schwingungsmoden in den Raman-spektren diskutiert. Dabei wird gezeigt, dass die Beobachtung der Moden auf verschiedenen Ursachen beruht. Zum einen wird die allgemein bei Defekten im ZnO-Gitter beobachtete Mode bei 580 cm^{-1} von einer resonanten Fröhlich-Wechselwirkung hervorgerufen. Dieser Effekt wird in Kapitel 4.4 diskutiert. Die lokalen Schwingungsmoden, die in Kapitel 4.5 betrachtet werden, können teilweise auf Verunreinigungen der Proben mit C zurückgeführt werden. Mit Hilfe von DFT-Analysen wird hier jedoch auch die mikroskopische Struktur derjenigen Defekte diskutiert, die die N-charakteristischen Moden bei 275 , 510 und 2306 cm^{-1} verursachen. Deren Implikationen auf die Dotiereffizienz von ZnO mit N werden diskutiert.

4.1. Epitaxie auf Saphir und MgO

Als Epitaxie wird allgemein das gesetzmäßig orientierte Aufwachsen einer kristallinen Substanz auf einer anderen bezeichnet [109]. Da in der vorliegenden Arbeit ZnO auf chemisch bzw. strukturell unterschiedliche Substrate abgeschieden wird, spricht man speziell von Heteroepitaxie. Die Epitaxiebeziehung der Schicht zum Substrat wird neben der kristallographischen Orientierung und der Oberflächengeometrie wesentlich von der Gitterfehlpassung beeinflusst [35]. Für den eigentlichen Wachstumsprozess der Schicht existieren in der Literatur verschiedene Modelle. Diese können auch bei der PLD, sofern die Depositionsrate unterhalb von $2 \text{ \AA}$ pro Laserpuls liegt, angewendet werden [17, 110]. Für die ZnO-Schichten dieser Arbeit ergibt sich die mittlere Rate r aus der mittleren Dicke der Schicht d , der Pulsfrequenz f_P und der Depositionsdauer t zu

$$r = \frac{d}{f_P \cdot t} = 1,7 \text{ \AA pro Puls.} \quad (4.1)$$

Die somit anwendbaren Wachstumsmodelle sind in Abb. 4.1 dargestellt und werden im Folgenden kurz erläutert [17, 34, 35]. Alle Modelle weisen eine Nukleationsphase und eine Wachstumsphase auf.

Wenn die ankommenden Atome oder Moleküle stärker an das Substrat als aneinander gebunden sind, kommt es zu dem in Abb. 4.1(a) dargestellten, zweidimensionalen Schichtwachstum, welches als Frank-van-der-Merwe oder Layer-by-Layer-Wachstum bezeichnet wird. Hierbei wird zunächst die erste Monolage geschlossen, bevor nacheinander weitere Lagen aufwachsen. Für ein kontinuierliches Schichtwachstum in diesem Modus muss die Bindungsstärke monoton zum Volumenkristall hin abnehmen.

Bei dem in Abb. 4.1(b) dargestellten Stranski-Krastanov-Modus ist diese monotone Abnahme jedoch nicht gegeben, so dass nach den ersten Monolagen eine Bildung von Inseln auf der Zwischenschicht erfolgt. Grund hierfür kann z.B. Verspannung in der Schicht sein.

Sind die Atome von vornherein stärker aneinander als an das Substrat gebunden, kommt es zu dem in Abb. 4.1(c) dargestellten, dreidimensionalen Inselwachstum, auch als Vollmer-Weber-Modus bekannt. Hier nukleieren kleine Cluster direkt auf der Oberfläche und wachsen anschließend weiter zu Inseln. Bei ausreichender Deposi-

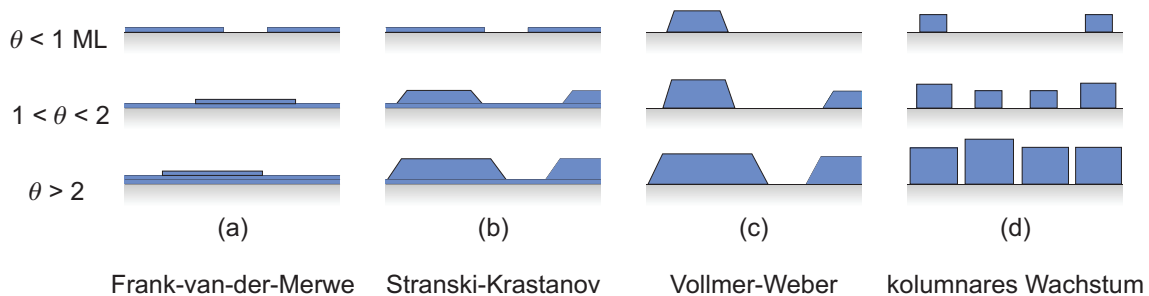


Abbildung 4.1.: Veranschaulichung der unterschiedlichen Wachstumsmodi nach [34, 35]. θ gibt die Bedeckung in Monolagen an.

tionsdauer erfolgt durch ein, unter Umständen defektreiches, Zusammenwachsen der Inseln die Bildung einer geschlossenen Schicht.

Schließlich zeigt Abb. 4.1(d) den kolumnaren Wachstumsmodus. Dieser weist Ähnlichkeiten zum Vollmer-Weber-Modus auf, allerdings kommt es beim kolumnaren Wachstum üblicherweise nicht zu einem Zusammenwachsen der Körner. Dies führt dazu, dass die Schichten entlang der Korngrenzen leicht gebrochen werden können. Auslöser dieses Wachstumsmodus ist eine geringe atomistische Mobilität über die Substratoberfläche. Speziell bei einer starken Gitterfehlانpassung ist hierbei auch das Wachstum von Nadelkristallen möglich [35].

Um den Wachstumsmodus der Schichten zu beeinflussen, können in der PLD im Wesentlichen fünf Parameter variiert werden. Dies sind der Target-Substrat-Abstand, die Pulsfrequenz und die Energiedichte des Lasers, welche in dieser Arbeit konstant gehalten werden, sowie die Substrattemperatur und der Depositionsdruck. So führt z.B. eine Erhöhung des Target-Substrat-Abstandes, ähnlich wie eine Verringerung der Laserenergiedichte, zu einer Verringerung der kinetischen Energie der am Substrat ankommenden Partikel, was ein dreidimensionales Inselwachstum auslöst [111].

In der vorliegenden Arbeit wurde speziell der Einfluss der Substrattemperatur und des Depositionsdruckes auf das Wachstum der ZnO-Schichten auf Saphir und MgO studiert. Ziel hierbei ist die Ersetzung der gebräuchlichen Saphir-Substrate für die Abscheidung von ZnO-Dünnschichten durch MgO-Substrate. Dies ist vor allem in Hinblick auf die Dotierproblematik wünschenswert, da Al-Atome aus den Saphir-Substraten als Al_{Zn} -Donatoren in die wachsende ZnO-Schicht eindiffundieren [18]. Ähnliche Probleme sind für die meisten strukturangepassten Substrate wie GaN oder ScAlMgO_4 (SCAM) zu erwarten, jedoch nicht für MgO, da Mg als Element der II. Hauptgruppe isoelektrisch zu Zn ist.

ZnO-Schichtwachstum auf Saphir

Saphir-Substrate bieten aufgrund ihrer quasi-hexagonalen Struktur optimale Voraussetzungen für das Aufwachsen von ZnO. So zeigen die Schichten, die auf den gebräuchlichen c-Saphir-Substraten abgeschieden wurden, wie erwartet eine c-Orientierung. Die Oberfläche der ZnO-Schichten ist bei niedrigen Depositionsdrücken sehr glatt (Abb. 3.1), was auf einen zweidimensionalen Wachstumsmodus hindeutet. Ein Problem bei dem epitaktischen Wachstum von c-ZnO auf c-Saphir ist allerdings die hohe Gitterfehlانpassung f . Für die direkte epitaktische Fortsetzung der Saphir-Gitters in der ZnO-Schicht, also $[10\bar{1}0]_{\text{ZnO}} \parallel [10\bar{1}0]_{\text{Saphir}}$ bei $[0001]_{\text{ZnO}} \parallel [0001]_{\text{Saphir}}$ beträgt diese [35]

$$f = \frac{a_{\text{ZnO}} - a_{\text{Saphir}}}{a_{\text{Saphir}}} = 32 \% \quad , \quad (4.2)$$

wobei a_{ZnO} und a_{Saphir} die jeweiligen basalen Gitterkonstanten sind. Diese Anordnung wird jedoch sehr selten beobachtet [2]. Am häufigsten wird, wie in Abb. 4.2(a) dargestellt, eine Verdrehung der Basalebenen um 30° zueinander festgestellt. Dies entspricht $[10\bar{1}0]_{\text{ZnO}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Saphir}}$ und führt zu einer reduzierten Gitterfehlانpassung von 18 %. Auch dieser Wert ist für ein angestrebtes epitaktisches Wachstum noch

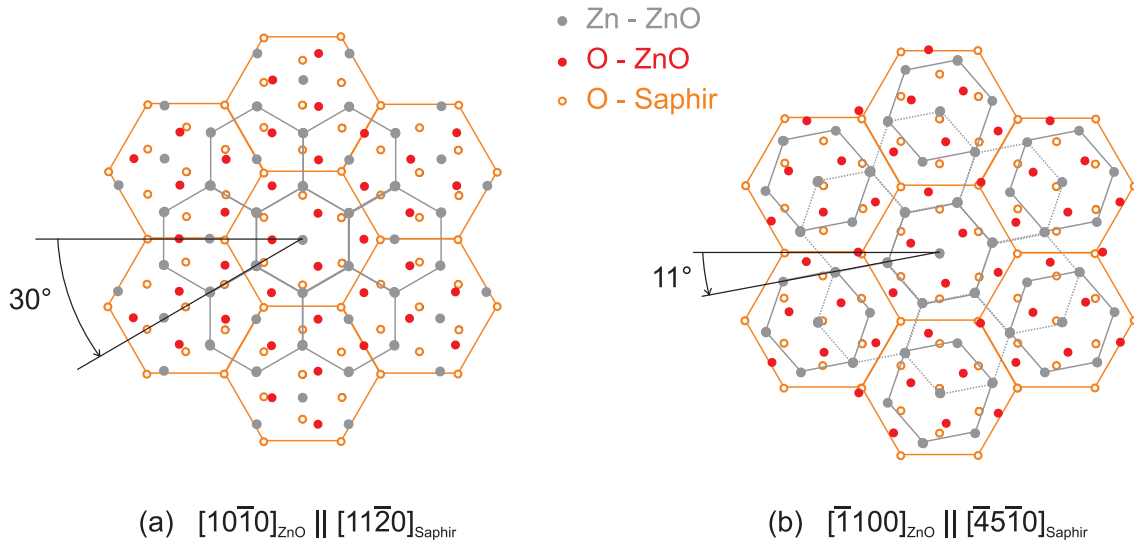


Abbildung 4.2.: Wachstumsorientierungen von ZnO auf Saphir mit $[0001]_{\text{ZnO}} \parallel [0001]_{\text{Saphir}}$. Der Winkel gibt die Verdrehung der Basalebenen zueinander an.

verhältnismäßig groß, so dass ausgedehnte Versetzungsdefekte zu erwarten sind [35]. Bei den ZnO-Schichten, die bei höheren Depositionsdrücken auf Saphir abgeschieden wurden, sind in der TEM-Aufnahme am Substrat-Schicht-Übergang in Abb. 3.12 in der Tat deutliche Kontraste zu beobachten, die auf ausgedehnte Defekte hinweisen.

Bei diesen Schichten konnte weiterhin mit Hilfe der SAD-Aufnahmen in Abb. 3.13 eine noch nicht bekannte Orientierung von c-ZnO auf c-Saphir ermittelt werden. Die Konfiguration der Grenzfläche ist in Abb. 4.2(b) gezeigt. Hier ist $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}} \parallel [\bar{4}5\bar{1}0]_{\text{Saphir}}$, so dass die relative Verdrehung der Basalebenen 11° beträgt und die Gitterfehlanpassung auf

$$f = \frac{\sqrt{7} \cdot a_{\text{ZnO}} - 2\sin 60^\circ \cdot a_{\text{Saphir}}}{2\sin 60^\circ \cdot a_{\text{Saphir}}} = 4,4 \% \quad (4.3)$$

reduziert wird. Da mit SAD jedoch nur einen sehr kleinen Probenbereich untersucht wird, kann nicht davon ausgegangen werden, dass dies die vorherrschende Orientierung auf der gesamten Probe ist. Vielmehr ist dies als Hinweis auf eine domänenartige Schichtstruktur zu werten, wobei die Basalebenen der einzelnen Domänen zueinander verdreht sind. Dies weist jedoch, zumindest bei erhöhtem Depositionsdruck, auf ein dreidimensionales Wachstum hin. Genauer wird dies in Kapitel 4.2 diskutiert.

ZnO-Schichtwachstum auf (111)-MgO

Im Gegensatz zu Saphir ist die kubische Struktur des MgO zunächst keine optimale Grundlage für das Aufwachsen des hexagonalen ZnO. Allerdings weist die (111)-Oberfläche des MgO, die in Abb. 4.3 dargestellt ist, eine hexagonale Symmetrie auf, die ein epitaktisches Wachstum in der bevorzugten c-Achsen-Orientierung des

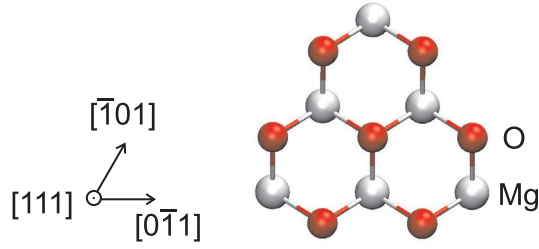


Abbildung 4.3.: Anordnung der obersten zwei Atomlagen der (111)-Oberfläche von MgO.

ZnO unterstützt. In der Tat wurde die c-Achsen-Orientierung der ZnO-Schichten auf den (111)-MgO-Substraten mit Hilfe von Ramanspektroskopie (Abb. 3.2) und Röntgenbeugung (Abb. 3.5) nachgewiesen. Bei einem direkten Aufwachsen mit $[0001]_{\text{ZnO}} \parallel [111]_{\text{MgO}}$ und $[\bar{1}010]_{\text{ZnO}} \parallel [\bar{1}01]_{\text{MgO}}$ beträgt die Gitterfehlانpassung

$$f = \frac{a_{\text{ZnO}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_{\text{MgO}}}{\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_{\text{MgO}}} = 9 \% \quad . \quad (4.4)$$

Dies liegt oberhalb der zuvor diskutierten 11° -Konfiguration auf c-Saphir, jedoch unterhalb der Gitterfehlانpassung von 18 % der häufigsten Konfiguration von c-ZnO auf c-Saphir, mit einer Verdrehung der Basalebenen von 30° . Insofern ist beim relaxierten Wachstum auf (111)-MgO mit weniger Versetzungsdefekten zu rechnen. Experimentell kann dies anhand der geringeren Halbwertsbreite der E_2^{high} -Mode (Abb. 3.4) für die Schichten auf (111)-MgO, die auf eine bessere Kristallstruktur hinweist, belegt werden.

Interessanterweise ist die Oberfläche der ZnO-Schichten auf (111)-MgO nicht glatt, wie bei c-Saphir, sondern durch hexagonal pyramidale Vertiefungen gekennzeichnet (Abb. 3.1). Diese zeigen zunächst, dass hier, im Gegensatz zu Saphir, auch bei niedrigen Depositionsdrücken ein dreidimensionales ZnO-Wachstum stattfindet. Weiterhin kann aus den Vertiefungen eine Zn-Terminierung der Schicht abgeleitet werden [113], was sehr gut mit den bisherigen Erfahrungen bei der Verwendung von MgO-Zwischenschichten bei der Abscheidung von ZnO auf Saphir übereinstimmt [112,114].

Der Grund für die unterschiedliche Polarität der ZnO-Schichten ist in Abb. 4.4 gezeigt. An der (0001)-Saphir-Oberfläche wird Zn einfach angebunden, so dass für die O-Anbindung in der nächsten ZnO-Atomlage 3 Bindungen zur Verfügung stehen. Dadurch wird die O-Terminierung der ZnO-Schicht auf Saphir festgelegt. Auf der (111)-MgO-Oberfläche hingegen wird Zn in Fortsetzung des NaCl-Gitters mittig zwischen die O-Atome eingebaut, also 3-fach gebunden. Für die nächste O-Atomlage im ZnO-Gitter steht dementsprechend nur je eine Bindung zur Verfügung, wodurch die Zn-Terminierung der ZnO-Schicht festgelegt wird. Die Beobachtung des Zn-terminierten Wachstums ist also ein klarer Hinweis darauf, dass auf (111)-MgO mit der PLD tatsächlich epitaktische ZnO-Schichten abgeschieden werden. Interessanterweise gibt es in der Literatur auch Hinweise auf einen bevorzugten Einbau von N in ZnO-Schichten

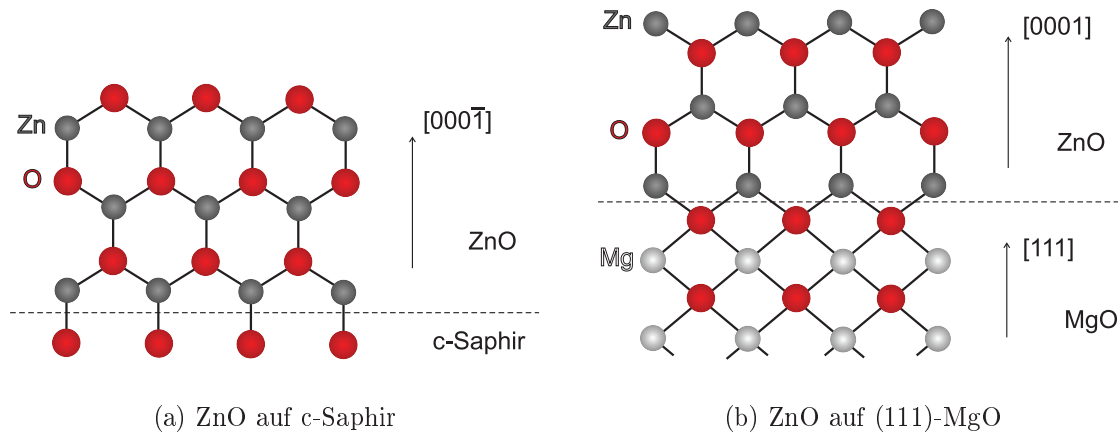


Abbildung 4.4.: Darstellung der Atomkonfiguration an der Grenzfläche, die beim epitaktischen Wachstum von ZnO auf (a) c-Saphir bzw. auf (b) (111)-MgO zu einem O- bzw. Zn-terminierten Wachstum der ZnO-Schicht führt. Nach [112].

bei Zn-terminiertem Wachstum [115]. Neben der Vermeidung von Al-Donatoren ist dies also ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von (111)-MgO-Substraten für die Herstellung p-leitender ZnO-Schichten.

ZnO-Schichtwachstum auf (100)-MgO

Deutlich komplexer stellt sich das ZnO-Schichtwachstum auf der kubischen (100)-MgO-Oberfläche dar, die in Abb. 4.5 gezeigt ist. Hier ist eine Abweichung vom c-orientierten ZnO-Wachstum mit hexagonaler Symmetrie der Basalebene zu erwarten. In der Tat zeigen die Ramanuntersuchungen an den ZnO-Schichten auf (100)-MgO abweichende Orientierungen (Abb. 3.3), deren Ausprägung überdies temperaturabhängig ist. In Verbindung mit den SEM-Aufnahmen (Abb. 3.1) weist dies auf ein dreidimensionales Inselwachstum hin, bei dem die Vorzugsorientierung der Nukleationskeime temperaturabhängig ist.

Bei den niedrigeren Depositionstemperaturen geht dies offensichtlich in ein kolumnares Wachstum über [116]. So weist die bei 600°C abgeschiedene Schicht in den

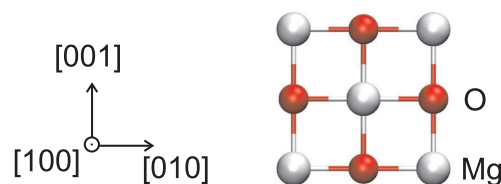


Abbildung 4.5.: Anordnung der Atome in der (100)-Ebene des MgO.

SEM-Aufnahmen eine deutlich polykristalline Struktur auf, die insbesondere in den unteren Schichtbereichen sehr feinkörnig ist. Die c-orientierten Körner ragen dabei, aufgrund der unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Facetten des ZnO [2, 117, 118], aus den langsamer wachsenden, übrigen Bereichen heraus.

Bei mittleren Depositionstemperaturen dominieren die etwa $2\ \mu\text{m}$ großen c-orientierten Kristallkörner die gesamte Schichtstruktur. Ab 860°C bildet sich im Zentrum der Probe, also dem Bereich, in dem die Energie der ankommenden Partikel am höchsten ist [36, 110], eine glatte Schicht heraus, in der die s-Ebenen parallel zur Substratoberfläche liegen. Die Struktur der Schicht im Randbereich, bei dem die kinetische Energie der Partikel geringer ist, wird hingegen weiterhin von den überwiegend c-orientierten Körnern geprägt. Somit kann festgestellt werden, dass der Wachstumsmodus, aber auch die Orientierung der Schicht nicht nur von der Depositionstemperatur, sondern auch von der Energie der ankommenden Partikel abhängen. Anhand dieser beiden Einflussfaktoren kann ein Diagramm zur Orientierung der ZnO-Schichten auf (100)-MgO erstellt werden, das in Abb. 4.6 gezeigt ist. Bei niedrigen Depositionstemperaturen und kinetischen Energien der Partikel kommt es zu einem überwiegend m-orientierten Wachstum, welches in der Literatur auch bei anderen Abscheidemethoden bestätigt wird [119, 120]. Bei hohen Depositionstemperaturen und Partikelenergien hingegen wächst die ZnO-Schicht s-orientiert. Im übrigen Bereich liegt eine c-Achsen-Vorzugsorientierung vor.

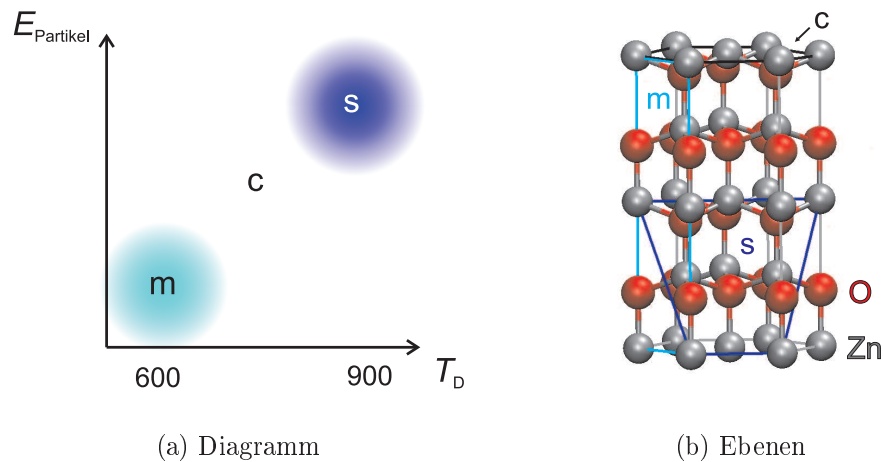


Abbildung 4.6.: Diagramm zur Orientierung von ZnO-Schichten in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur T_D und der Energie der am Substrat ankommenden Partikel E_{Partikel} . Letztere hängt bei der PLD im Wesentlichen von der Energiedichte des Lasers, dem Target-Substrat-Abstand und dem Depositionsdruck ab. Die Ebenen m, c und s, deren Lage im ZnO-Gitter in (b) gezeigt ist, entsprechen jeweils einer Orientierung der (10 $\bar{1}$ 0)-, (0001)- und (10 $\bar{1}$ 1)-Ebenen des ZnO parallel zur Substratoberfläche.

Neben den unterschiedlichen Orientierungen der ZnO-Schichten auf (100)-MgO wurde in den Röntgenbeugungsuntersuchungen (Abb. 3.6 und 3.26) noch eine, gegebenenfalls zwei weitere kristalline Phasen in der Probe beobachtet. Diese verursachen zwei schwache Reflexe bei $2\theta = 38,6$ bzw. $41,0^\circ$, die mit X_1 und X_2 bezeichnet wurden. Zum einen können diese Reflexe aus dem MgO-Substrat stammen. In den TEM-Aufnahmen der bei 700°C abgeschiedenen nanostrukturierten Probe in Abb. 3.17 wurde eine Mg-reiche Zwischenschicht in der Substratoberfläche beobachtet. Die Reflexe könnten also aus eben diesem gestörten Bereich der MgO-Substratoberfläche herrühren. Diese Störung beruht wahrscheinlich auf der Bildung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in der Substratoberfläche durch Adsorption von H_2O während der Lagerung der Substrate [73]. Für $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wird in diesem Bereich jedoch lediglich der (011)-Reflex bei $38,0^\circ$ erwartet (ICSD). Bei den verwendeten Depositionstemperaturen oberhalb von 600°C liegt das Gleichgewicht außerdem wieder auf Seiten des MgO. Eine Reststörung der Gitterstruktur an der Substratoberfläche kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Zum anderen kann eine polymorphe ZnO- oder $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Mg}_\delta\text{O}$ -Zwischenphase vorliegen [61, 121, 122]. Bei einer kubischen ZnO-Schicht entsprechend der NaCl-Struktur des MgO-Substrates kann gemäß

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{und} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.5)$$

mit den Gitterkonstanten $a_{\text{MgO}} = 4,2109$ und $a_{\text{ZnO}-b1} = 0,4280$ [123] die Verschiebung des Braggwinkels unter sonst gleichen Beugungsbedingungen über

$$\frac{\sin \theta_{\text{ZnO}-b1}}{\sin \theta_{\text{MgO}}} = \frac{a_{\text{MgO}}}{a_{\text{ZnO}-b1}} \quad (4.6)$$

berechnet werden. Die $111_{\text{ZnO}-b1}$ - und $200_{\text{ZnO}-b1}$ -Ebenenreflexe würden also zu kleineren Winkeln hin bei $36,5^\circ$ und $42,4^\circ$ erwartet werden. In der Tat wird der X_2 -Reflex in der linken Schulter des 200_{MgO} -Ebenenreflexen beobachtet. Der X_1 -Reflex hingegen wird im Experiment in der rechten Schulter des 111_{MgO} -Ebenenreflexes beobachtet. Dies spricht also eher für die Bildung einer tetragonalen und/oder hexagonalen Übergangsphase [62, 124], deren Ebenen X_1 und X_2 die Streuungsbedingungen erfüllen.

Sollte eine solche ZnO-Zwischenschicht gebildet werden, wäre dies ein klarer Anhaltspunkt für ein epitaktisches Aufwachsen von ZnO auf (100)-MgO. Allerdings wäre auch denkbar, dass diese Phasen in Abhängigkeit von der Verteilung der Partikelenergie lokal begrenzt entstehen, also für das zentrale ZnO-Schichtwachstum bedeutungslos sind. An dieser Stelle ist daher weitere Forschungsarbeit notwendig.

Fazit

Ziel der Untersuchungen war es, in Hinblick auf eine angestrebte p-Dotierung von ZnO-Schichten einen Ersatz für die üblichen c-Saphir-Substrate zu finden. Dieser ist nötig, um die Eindiffusion von Al-Atomen in die ZnO-Schicht zu verhindern, da

hierbei Al_{Zn} -Donatoren gebildet werden, die zur Kompensation einer p-Dotierung beitragen. Als Alternative wurden MgO-Substrate gewählt, da Mg isoelektrisch zu Zn ist, also bei substitutionellem Einbau keine Donatordefekte zu erwarten sind.

Es konnte gezeigt werden, dass (111)-MgO in der Tat ein sehr gutes Substrat für c-orientierte ZnO-Schichten darstellt. Die Gitterfehlانpassung ist hier geringer als bei der vorherrschenden 30° -Wachstumsorientierung auf Saphir, was gemessen an der Halbwertsbreite der E_2^{high} -Phononen im Ramanspektrum zu einer besseren kristallinen Qualität der ZnO-Schichten auf (111)-MgO führt. Das Wachstum der Schicht auf (111)-MgO verläuft dreidimensional mit einer, für den Einbau von N vorteilhaften, Zn-terminierten Oberfläche, im Gegensatz zu c-Saphir, wo das Wachstum deutliche zweidimensionale Anteile und eine O-terminierten Oberfläche aufweist. Bezüglich der für optoelektronische Anwendungen relevanten elektrischen Transporteigenschaften sind die ZnO-Schichten auf (111)-MgO vergleichbar mit denen auf c-Saphir.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass auf der kubischen (100)-MgO-Oberfläche tatsächlich ZnO-Schichten mit von der c-Achse abweichenden Orientierungen abgeschieden werden können. Je nach Depositionsregime kann überwiegend eine unpolare m- oder eine s-Orientierung der Schichten erreicht werden.

4.2. Modell für nanostrukturiertes ZnO-Wachstum

In diesem Kapitel wird diskutiert, durch welche Mechanismen der Depositionsdruck den Wachstumsmodus der ZnO-Schichten bestimmt. Es wurde anhand von SEM-Aufnahmen (Abb. 3.8) gezeigt, dass die Struktur der ZnO-Schichten, unabhängig vom verwendeten Substrat, empfindlich vom Depositionsdruck abhängt. Die Struktur von Schichten, die bei 10^{-3} , 1 mbar und 10 mbar abgeschieden wurden, ist schematisch in Abb. 4.7 dargestellt. Es erfolgt ein Übergang von geschlossenen ZnO-Schichten bei niedrigen Drücken, über die Ausbildung hexagonaler Säulen, bis hin zu baumartigen Strukturen bei 10 mbar.

Bekannt ist, dass bei erhöhtem Depositionsdruck für ZnO ein gezieltes Wachstum verschiedenster Nanostrukturtypen, wie Säulen, Nadeln, Kämme erzielt werden kann [117]. Der entsprechende Wachstumsmechanismus ist eine Kristallisation aus schmelzflüssiger Lösung (engl. vapor-liquid-solid - VLS). Hierbei gelangt die zu kristallisierende Komponente aus einer Gasphase in eine Schicht von Schmelzlösungsmittel, aus dem die Kristallisation auf dem Substrat erfolgt [109]. In der Regel wird hierbei Gold als Katalysator eingesetzt [2, 68, 117]. Bei der Deposition löst sich Zn in den Goldtröpfchen, wird durch ebenfalls aufgenommenen Sauerstoff oxidiert und fällt als ZnO unterhalb des Tröpfchens wieder aus. Das Au-Zn-Gemisch verbleibt dabei in Form eines Tröpfchens (engl. capping particle) auf der wachsenden Struktur. Auch ein selbstkatalytisches VLS-Wachstum durch flüssige Zn-Tröpfchen wird in diesem Zusammenhang diskutiert [125, 126].

Die experimentellen Anhaltspunkte sprechen bei dem Wachstum der ZnO-Strukturen in dieser Arbeit jedoch gegen einen solchen VLS-Prozess. Zum einen wurde kein Katalysator verwendet. Zum anderen sollten auch bei selbstkatalytischem Wachstum capping particles oder Zn-Einschlüsse in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 3.8, 3.11, 3.16) erkennbar sein, was jedoch nicht der Fall ist. Daher ist hier von einer direkten Kristallisation aus der Gasphase (engl. vapor-solid - VS) auszugehen [118]. Ein entsprechendes Wachstumsmodell, das die Nukleations- und die Schichtverdickungsphase beschreibt, muss dabei die Abhängigkeit der Strukturfor-

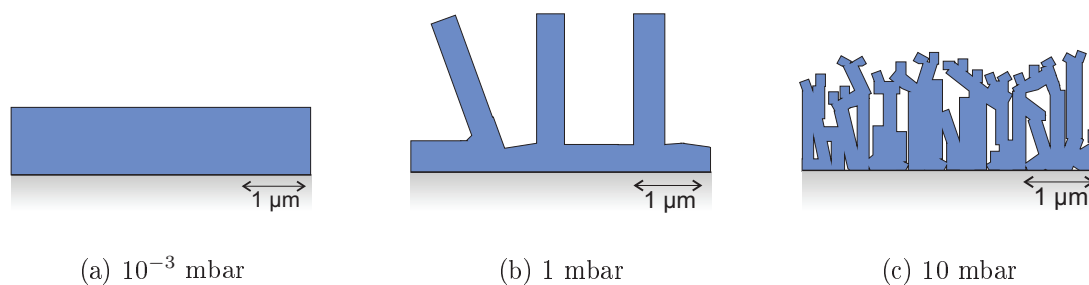


Abbildung 4.7.: Schematische Darstellung der Morphologie der ZnO-Schicht (blau) in Abhängigkeit vom Depositionsdruck bei der Abscheidung in der PLD auf einer Substratoberfläche (grau).

men vom Depositionsdruck widerspiegeln. Die kritische Nukleationskeimgröße r^* ist gegeben durch [34]

$$r^* = \frac{c}{kT_D} \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{p}{p_{VP}}\right)} \quad , \quad (4.7)$$

wobei c eine Konstante ist, die das Atomvolumen und Oberflächenenergie pro Fläche enthält, T_D die Depositionstemperatur, p der Druck an der Substratoberfläche und p_{VP} der Dampfdruck von ZnO. Mit steigendem Druck werden also weniger Atome für die Bildung eines stabilen Nukleationskeims benötigt.

Damit nimmt die Anzahl der stabilen Keime auf der Substratoberfläche zu, die im Gleichgewicht durch

$$N_1^* = n_s \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{kT_D}} = n_s \cdot e^{-\frac{4}{3}\pi(r^*)^2 \frac{\gamma}{kT_D}} \quad (4.8)$$

gegeben ist [34]. Hierbei ist n_s die Gesamtdichte der möglichen Nukleationsplätze, ΔG^* der Gewinn an freier Energie bei der Nukleation mit der kritischen Keimgröße und γ die Oberflächenenergie pro Fläche. Neben diesen Nukleationskeimen, die allein aufgrund der Energieoptimierung des VS-Systems entstehen, wird in der PLD jedoch noch eine zweite Art von Nukleationskeimen gebildet.

Der erhöhte Kammerdruck führt in der PLD zu einer kürzeren freien Weglänge der ablatierten Partikel. Dies äußert sich in einer verkleinerten Ausdehnung der Plasmawolke. Durch die inelastischen Stöße treffen die Partikel einerseits mit einer insgesamt geringeren kinetischen Energie auf die Substratoberfläche [110]. Andererseits kommt es durch Kondensationsprozesse zur Bildung von Nanopartikeln im Gas der ablatierten Stoffe, was zu einer Erhöhung der Nukleationsdichte auf der Substratoberfläche führt [63, 110, 127, 128]. Die Anzahl dieser Keime, die mit einer statistischen Orientierungsverteilung auf die Substratoberfläche treffen, nimmt ebenfalls mit steigendem Druck zu. Insgesamt gilt also

$$N_{\text{Ges}}(p) = N_1^*(p) + N_2(p) \quad (4.9)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Druck p am Substrat nicht gleich dem gemessenen Depositionsdruck p_D ist. Durch den gepulsten Prozess ist p zum einen zeitabhängig, zum anderen hängt er auch von anderen Parametern wie dem Target-Substrat-Abstand ab. Da bei den hier durchgeführten Untersuchungen diese Parameter jedoch konstant gehalten wurden, wird im Folgenden bei der Modellentwicklung zur Vereinfachung die Zeitabhängigkeit vernachlässigt und p durch p_D angenähert.

Nach Gl. 4.9 ist im Falle der bei 10^{-3} mbar abgeschiedenen epitaktischen Schichten die Nukleationskeimdichte also verhältnismäßig gering. Aus Gleichung 4.7 und 4.8 ergibt sich mit $p = p_D$ und $p_{VP}(700^\circ\text{C}) \approx 3 \times 10^{-6}$ mbar [123], dass die Keimdichte der Strukturen, die bei 1 bzw. 10 mbar abgeschieden wurden, um mindestens einen Faktor von 2,2 bzw. 2,6 im Vergleich zu den epitaktischen Schichten erhöht ist. Die Diskussion beschränkt sich im Folgenden auf diesen Bereich des erhöhten

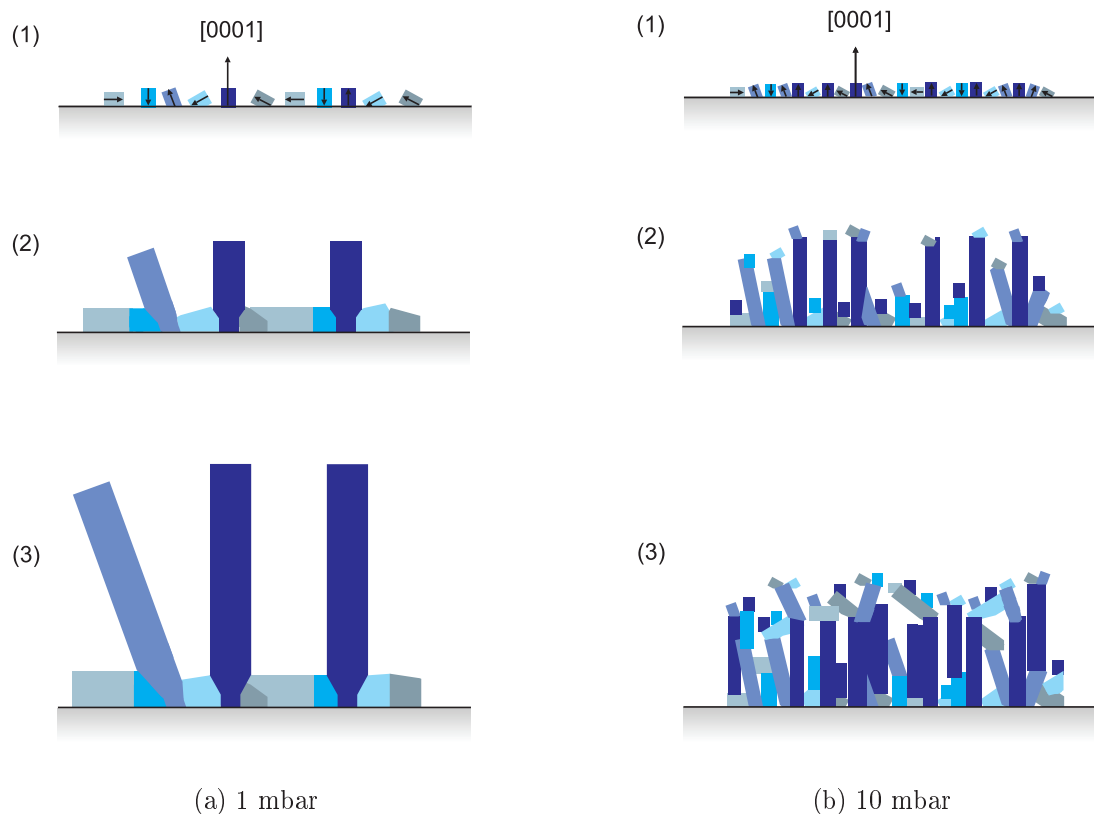


Abbildung 4.8.: Veranschaulichung des nanostrukturierten Wachstums von ZnO bei höherem Sauerstoffdruck in der PLD. Zuerst erfolgt die Nukleation (1) von Keimen unterschiedlicher Orientierung mit einer druckabhängigen Dichte und Größe. Bei $p_D = 1$ mbar bildet sich daraus eine geschlossene Schicht (a-2), aus der Zn-terminiert wachsende Säulen ragen, da in dieser Richtung die Wachstumsgeschwindigkeit am größten ist. Bei weiterer Verdickung (a-3) lagern sich die meisten Partikel bereits an den Säulen an, wodurch die Schichtdicke nur noch geringfügig zunimmt. Bei $p_D = 10$ mbar hingegen (b) kommt es auch nachfolgend zu beständiger spontaner Nukleation und einem dendritischen Wachstum.

Depositionsdruckes, da das Wachstum der Schichten bereits im vorigen Kapitel 4.1 betrachtet wurde.

Abb. 4.8(1) zeigt schematisch die Nukleationsphase bei $p_D=1$ mbar und 10 mbar. Hierbei wurde ein geringer Einfluss des Substrates auf die Orientierung der Keime angenommen. Auf die Nukleation folgt die Phase des Schichtwachstums, also der Anlagerung von Partikeln aus der Gasphase an die Keime. Ausgehend von den im letzten Kapitel diskutierten Epitaxiemoellen, die in Abb. 4.1 auf Seite 67 gezeigt sind, handelt es sich bei dem nun betrachteten Wachstum bei erhöhten Depositions-

drücken näherungsweise um einen kolumnaren Wachstumsmodus [65]. Dieser wird bei einer geringeren Beweglichkeit der Partikel auf dem Substrat erwartet [35]. Die Beweglichkeit der Partikel lässt sich aus der mittleren Diffusionslänge auf der Oberfläche x ableiten, für die

$$x \sim e^{-\frac{E_S}{2kT}} \quad (4.10)$$

gilt [34]. Dabei ist E_S die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion. Partikel mit einer höheren Energie sind also beweglicher. Bei höheren Depositionsdrücken führen jedoch, wie oben erwähnt, inelastische Stöße im Gas zu einer geringeren kinetischen Energie der Partikel, also zu einem kolumnaren Wachstumsmodus.

Experimentell zeigt sich dieser Zusammenhang durch die Beobachtung, dass Strukturen, die durch einen erhöhten Sauerstoffdruck bei ZnO-Schichten erzeugt wurden, mit einer Erhöhung der Depositionstemperatur vermieden werden können [129, 130]. Der Verlust der Partikel an kinetischer Energie wird hierbei durch die höhere thermische Energie ausgeglichen. Auch die beobachtete Abnahme der Strukturgröße mit steigender Entfernung vom Zentrum der Probe ist auf Unterschiede in der Beweglichkeit der Partikel zurückzuführen. Im Zentrum der Probe treffen die energiereichsten Partikel der Plasmawolke auf das Substrat. Hier geht der kolumnare Wachstumsmodus daher in ein dreidimensionales Inselwachstum über und es werden die größten Säulendurchmesser mit teilweise aneinanderstoßenden Säulen beobachtet.

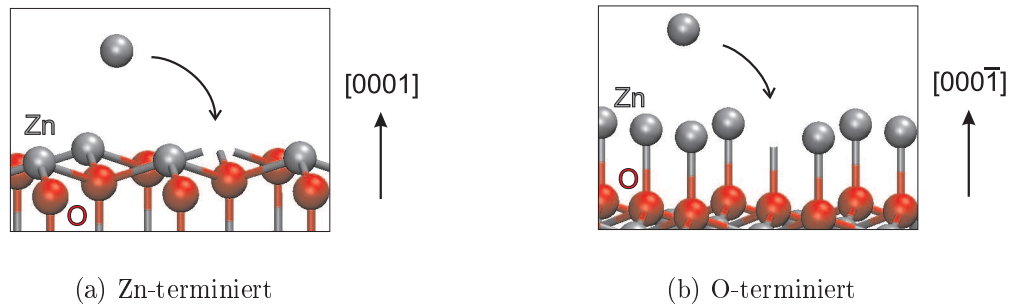


Abbildung 4.9.: Unterschiedlich starke Anbindung von Zn-Atomen bei (a) Zn-terminiertem und (b) O-terminiertem Wachstum von c-orientiertem Zinkoxid in der Wurtzit-Struktur. Gezeigt ist ein Ausschnitt der obersten zwei Atomlagen des Kristallgitters mit einem Zn-Atom aus der Gasphase bei der Anlagerung.

Neben der Beweglichkeit ist für die Phase der Schichtwachstums aber auch entscheidend, dass die Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen ZnO-Facetten generell stark unterschiedlich sind [117, 118, 131]. Unter sauerstoffreichen Bedingungen verstärken sich diese Unterschiede, so dass die Wachstumsgeschwindigkeiten in [0001]- und [000 $\bar{1}$]-Richtung deutlich differieren [66, 71]. Ein Zn-terminierter Bereich ([0001]) wächst dabei schneller als ein O-terminierter ([000 $\bar{1}$]). Der physikalische Grund hierfür ist in Abb. 4.9 gezeigt. Das wegen des hohen Sauerstoffdrucks minderpräsen-

wird bei der Adsorption an den Zn-terminierten Bereich 3-fach angebunden, während bei einem O-terminierten Bereich nur eine Bindung je Zn-Atom zur Verfügung steht. Dadurch ist hier eine Desorption des Zn wahrscheinlicher. Dieser Effekt ist beim ZnO um so ausgeprägter, da Zn einen sehr hohen Dampfdruck aufweist [132]. Die Zn-terminierte Seite der verschiedenen Keime wächst also bei hohen Sauerstoffdrücken mit Abstand am schnellsten. Bei einer kritischen Schichtdicke stoßen die Wachstumsbereiche aneinander. Säulen, deren c-Achse parallel oder fast parallel zur Substratnormalen orientiert sind, können dabei ungehindert schneller weiterwachsen als der Rest der Schicht. Dies ist schematisch in Abb. 4.8(a-2) dargestellt.

In diesem Stadium kommt hinzu, dass die Zn-terminierte Wachstumsfront als Adatomsenke wirkt. Dadurch lagern sich sowohl an den tieferliegenden O-terminierten und nicht-c-Achsen-orientierten Schichtbereichen, als auch den Seitenflächen der Säulen weniger Partikel an. Diese wachsen also noch langsamer. Bei Abbruch der Deposition besteht die Probe, wie experimentell beobachtet, aus einer dünnen ZnO-Schicht substratabhängiger Orientierung sowie größtenteils senkrecht herausragenden, c-orientierten ZnO-Säulen, wie in Abb. 4.8(a-3) gezeigt ist.

Bei noch höheren Sauerstoffdrücken von $p_D = 10$ mbar hingegen steigt die Anzahl der Nukleationskeime nach Gl. 4.9 weiter an. Auch nach der eigentlichen Nukleationsphase auf dem Substrat kommt es somit während des Wachstums zu einer beständigen Adsorption von Partikeln, die durch Kondensation in der Gasphase gebildet werden und umgehend als Nukleationskeime wirken. Dies wiederum führt zu beständiger spontaner Nukleation und dem beobachteten dendritischen Wachstum, wie in Abb. 4.1(b-2,3) dargestellt ist.

Fazit

Es wurde ein VS-Wachstumsmodell entwickelt, welches ein umfassendes Verständnis der Morphologie der ZnO-Schicht ermöglicht. Als entscheidende druckabhängige Parameter wurden die Nukleationskeimgröße, die Beweglichkeit der Partikel auf der Oberfläche und die Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Facetten ermittelt. Dagegen konnte gezeigt werden, dass die verwendete Substratoberfläche bei sehr hohen Depositionsdrücken eine untergeordnete Rolle spielt. Die dadurch mögliche gezielte Manipulation der ZnO-Schichtstruktur bietet interessante Möglichkeiten für verschiedene optoelektronische Anwendungen. Probleme, die beim üblichen katalytischen VLS-Prozess durch Rückstände des Katalysators auftreten können, werden beim diskutierten VS-Prozess vermieden.

4.3. Einfluss von Sb auf die ZnO-Schichtstruktur

Antimon gilt als potentieller Akzeptor im ZnO, sofern es, wie in Abb. 4.10(a) dargestellt, in atomarer Form substitutionell auf dem Sauerstoffplatz (Sb_O) eingebaut wird [2]. Aufgrund des, im Vergleich zu Sauerstoff, deutlich größeren Atomradius von Antimon wird jedoch alternativ die Bildung eines Akzeptorkomplexes aus einem substitutionell auf dem Zn-Platz eingebauten Sb-Atom und zwei Zink-Fehlstellen ($\text{Sb}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$) diskutiert [50]. Dabei wird der Donator Sb_{Zn} , dargestellt in Abb. 4.10(b), von den beiden V_{Zn} -Akzeptoren überkompensiert. Trotz vereinzelter Berichte erfolgreicher p-Dotierung von ZnO mit Sb [92,133,134], konnte bislang keine reproduzierbare, stabile Herstellung p-leitender Schichten etabliert werden. Insofern ist eine Untersuchung des Einbaus von Sb in das ZnO-Gitter von besonderem Interesse.

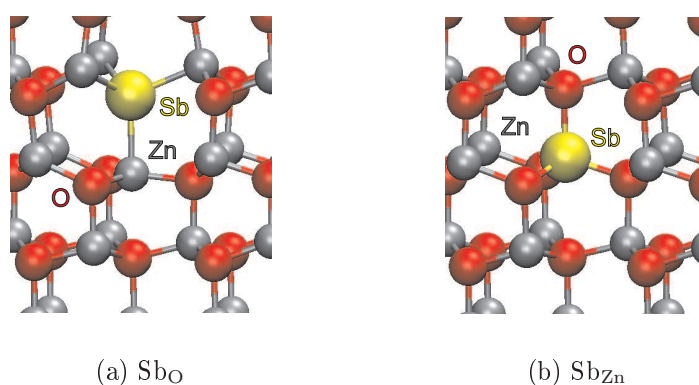


Abbildung 4.10.: Darstellung der berechneten relaxierten Defektumgebungen von substitutionell auf dem O- bzw. Zn-Platz eingebauten Sb-Atomen in ZnO

In diesem Kapitel wird daher zunächst die Struktur von Sb-dotierten ZnO-Schichten diskutiert. Es zeigt sich, dass Sb einen sehr starken Einfluss auf das Schichtwachstum ausübt. Zudem wird eine deutliche Tendenz zu Phasenausscheidungen festgestellt. Weiterhin wird die für die Dotierung interessante lokale Umgebung der Sb-Atome in der ZnO-Schicht anhand der zusätzlichen Schwingungsmoden in den Ramanspektren analysiert.

Rolle des Sb beim Schichtwachstum

Um ein umfassendes Bild der Rolle von Sb beim ZnO-Schichtwachstum zu bekommen, wurden mit der PLD Schichten von ZnO-Targets mit steigender Sb-Konzentration abgeschieden. Ab einer Sb-Konzentration von 1 at.% im Target wurde eine massive Störung des ZnO-Wurtzit-Gitters festgestellt. Weder in den Ramanspektren noch in den Röntgendiffraktogrammen wurden die typischen ZnO-Wurtzit-Signale beobachtet (Abb. 3.24 und 3.26). Stattdessen wurden Sb-O-Sb-Moden und Ebenenreflexe von

Sb_2O_4 - und $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ -Phasen, sowie je ein Reflex bei $2\theta = 39,0$ bzw. $41,1^\circ$ beobachtet. Letztere basieren, wie in Kapitel 4.1 diskutiert, vermutlich auf der Adaption der kubischen MgO-Substratstruktur durch die wachsende Schicht. Nicht-kubische Bestandteile der Schicht bestehen hingegen offensichtlich aus einer amorphen Zn-Sb-O-Phase mit lokalen, kristallinen, Sb-reichen Präzipitaten.

Eine solche Schicht wurde auch bei der Untersuchung von ZnO-basierten Varistoren mit Sb_2O_3 -Zusätzen beobachtet [76, 78]. Die Sb-dotierten Targets, die bei der PLD verwendet werden, entsprechen solchen Varistoren. Beim Sinterprozess umschließt die amorphe $\text{Zn}_x\text{Sb}_y\text{O}_z$ -Phase die ZnO-Kristallite und setzt die Beweglichkeit der Zn-Atome herab [76]. In Varistoren konnten unterschiedliche kristalline Zn-Sb-O-Phasen nachgewiesen werden [78, 81], deren Zusammensetzung von den verwendeten Sb-Oxiden und der Sintertemperatur abhängig ist [76, 85].

Bei der Deposition der Sb-dotierten ZnO-Schichten werden die Zn-Sb-O-Phasen der gesinterten Targets durch Verdampfen größtenteils wieder aufgelöst. Allerdings zeigt das Vorhandensein der erst ab 900°C gebildeten Spinellform $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ in Sb-dotierten ZnO-Schichten, die deutlich unterhalb dieser Temperatur gewachsen wurden (Abb. 3.26), dass auch Kristallkeime zum Substrat transferiert werden. Insgesamt müssen also bei der Analyse der Schichtwachstums verschiedene Zn-Sb-O-Phasen berücksichtigt werden, deren Zusammensetzung unter starkem Einfluss der Depositionstemperatur steht (Tabelle 3.2).

In der Tat wurde bei den stark Sb-dotierten Proben (≥ 1 at.% im Target), eine prägnante Reduzierung der Sb-Konzentration in den ZnO-Schichten oberhalb von 600°C festgestellt (Abb. 3.23). Aus der Literatur ist bekannt, dass die kettenförmige Niedertemperaturphase des Sb_2O_3 bei etwa 600°C in die dimere, käfigartige Sb_4O_6 -Form umgewandelt wird und in dieser Form sublimiert [137, 138]. Da Sb auch beim Schichtwachstum bevorzugt an Korngrenzen anlagert wird [139], können sich in diesen Bereichen bei entsprechender Depositionstemperatur an der Probenoberfläche Sb_4O_6 -Moleküle bilden, die umgehend desorbieren. Dies erklärt, weshalb der Sb-Übertrag bei

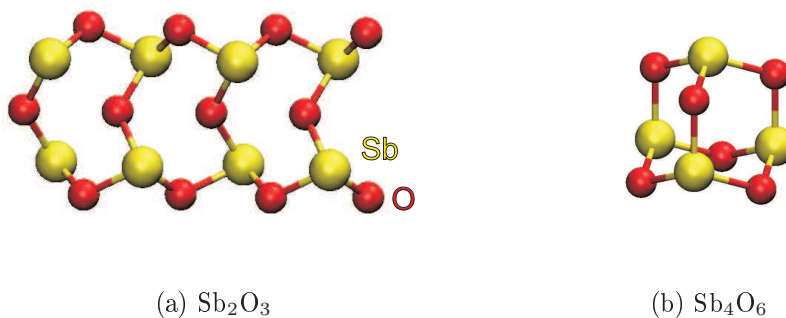


Abbildung 4.11.: Ausschnitt der Gitterstruktur von (a) der kettenförmigen Niedertemperaturphase Valentinit [135] und (b) der käfigartigen Hochtemperaturphase Senarmontit [136].

den Schichten, die oberhalb der Umwandlungstemperatur gewachsen werden, geringer ist. Insgesamt ist zu bemerken, dass der Sb-Übertrag bei der PLD eher hoch ist. Die Ursache hierfür ist offensichtlich die verringerte Adsorption von Zn-Atomen an die wachsende Schicht, wahrscheinlich aufgrund konkurrierender Sb-O-Bindungen. Dies zeigt sich deutlich in den geringen Schichtdicken der stark Sb-dotierten Proben.

Lokale Struktur

Die temperaturabhängige Schwelle der Sb-Konzentration prägt auch die Ramanspektren der stark Sb-dotierten ZnO-Proben (Abb. 3.24). So nimmt die Intensität der Mode bei 700 cm^{-1} oberhalb von 600°C deutlich ab. Dies bestätigt zunächst die Identifikation mit Sb-O-Sb-Streckschwingungen. Die große Halbwertsbreite dieser Mode von mehr als 40 cm^{-1} lässt in Verbindung mit der amorphen Zn-Sb-O-Schichtstruktur jedoch darauf schließen, dass auch strukturell ähnliche Streckschwingungen zu dieser Mode beitragen. So werden die Sb-O-Streckschwingungen von Zink-Antimonaten in diesem Bereich erwartet [140].

Bei Sb-Konzentrationen unterhalb von 1 at.% im Target bleibt die Wurtzitstruktur in den Proben erhalten (Abb. 3.30). Bei einem substitutionellen Einbau von Sb in das ZnO-Gitter ist aufgrund des größeren Atomradius eine kompressive Verspannung in der Schicht zu erwarten. Diese kann aus der experimentell beobachteten Frequenzverschiebung der E_2^{high} -Mode in den Ramanspektren bestimmt werden [69,70]. In der Tat wird eine zunehmende kompressive Verspannung der Sb-dotierten ZnO-Schicht unterhalb von 1 at.% Sb im Target festgestellt. Für diese Konzentration, die einer 0,2 at.% Sb-Dotierung der ZnO-Schicht entspricht, beträgt die Verspannung bereits 0,6 GPa. Ab 1 at.% Sb im Target nimmt die Verspannung der Schicht wieder auf 0,3 GPa ab, was mit der bereits diskutierten starken Verschlechterung der Schichtstruktur einhergeht. Bis dahin ist jedoch offensichtlich von einem im Wesentlichen substitutionellen Einbau von Sb-Atomen in das Gitter ohne Phasenausscheidungen auszugehen. Letzteres wird bestätigt durch die Tatsache, dass in diesem Dotierbereich keine Sb-O-Streckschwingungen beobachtet wurden.

Allerdings zeigt sich auch bei den schwach dotierten Proben unterhalb der 1 at.-%-Grenze deutlich die für eine Sb-Dotierung typische Bande zwischen 500 und 600 cm^{-1} [55]. Diese kann in 3 Moden bei jeweils 510 , 530 und 575 cm^{-1} unterteilt werden. Die relativen Intensitäten der Moden, also die Form der Bande, ist bei den schwach dotierten Proben konstant.

Die Ursache dieser Moden ist nicht eindeutig geklärt. Bundesmann et al. schlagen intrinsische ZnO-Defekte als Ursache der Moden bei 510 und 575 cm^{-1} , und einen Sb-bezogenen Defekt für die Mode bei 530 cm^{-1} vor [55]. Manjón et al. hingegen erklären die ersten beiden Moden im Rahmen einer Aktivierung der stillen *B*-Moden des Wurtzit-Gitters durch eine symmetrieraufhebende Unordnung im Kristallgitter [94].

Betrachtet man in diesem Zusammenhang das Modell einer diatomaren Kette, bei dem eine der beiden Massen durch ein weiteres Defektatom substituiert wird, so ergeben sich, je nach den Verhältnissen der einzelnen Massen, verschiedene Moden [141]. Wie in Abb. 4.12 dargestellt, muss für eine lokale Mode, deren Frequenz oberhalb

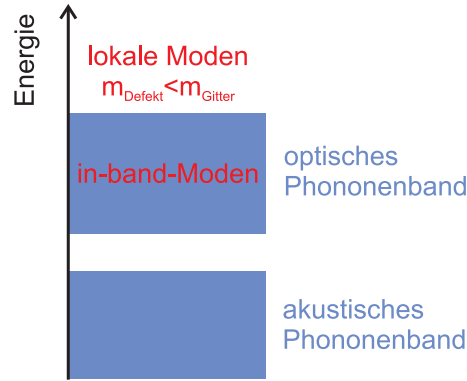


Abbildung 4.12.: Schematische Darstellung von lokalen Moden und in-band-Moden eines Defektatoms der Masse m_{Defekt} , das sich substitutionell auf einem mit der Masse m_{Gitter} belegten Gitterplatz befindet, nach [141].

des optischen Phononenbandes liegt, die Masse des Defektatoms kleiner sein als die des substituierten Gitteratoms. Dieser Fall kann für Sb mit $m_{\text{Sb}} = 121,760$ amu im ZnO mit $m_{\text{Zn}} = 65,409$ amu und $m_{\text{O}} = 15,999$ amu ausgeschlossen werden.

Liegt die Frequenz einer Defektmode innerhalb des optischen Phononenbandes, werden sogenannte in-band-Moden erzeugt, die an die optischen Phononen des ZnO-Gitters koppeln. Dadurch kommt es zu einer veränderten Phononenzustandsdichte in diesem Bereich. Dieser Mechanismus stellt eine mögliche Erklärung der Bande zwischen 500 und 600 cm^{-1} dar, wie im Folgenden diskutiert wird. Da mittlerweile der deutlich bevorzugte Einbau von Sb substitutionell auf dem Zn-Platz nachgewiesen wurde [51], kommen als Defektmoden im Wesentlichen Sb-O-Streckschwingungen in Frage. In der Tat weisen sowohl Sb_2O_3 als auch Sb_2O_5 , in dem die Sb-Atome ähnlich wie beim $\text{Sb}_{\text{Zn}}\text{-}2\text{V}_{\text{Zn}}$ -Akzeptorkomplex 5-fach koordiniert vorliegen, eine Schwingungsfrequenz im beobachteten Bereich auf [86]. Diese können daher an die longitudinal optischen (LO) Moden des ZnO koppeln, welche durch die eingebrachten Defekte resonant verstärkt werden. Der entsprechende Mechanismus wird im nächsten Kapitel 4.4 diskutiert. Die Abhängigkeit dieses Resonanzeffektes von der Defektkonzentration erklärt jedoch auch, warum die LO-Moden selbst in den deutlich strukturgestörten, stark Sb-dotierten Proben noch beobachtet werden.

Um die Struktur der Sb-dotierten Schichten zu verbessern, wurde auch der Einfluss einer nachträglichen Temperbehandlung der Schicht untersucht. In der Tat kann aus den Röntgendiffraktogrammen in Abb. 3.34 eine deutliche Verbesserung der Wurtzit-Struktur der ZnO-Schicht abgelesen werden. Auch die breite Mode der Sb-O-Streckschwingungen, Kennzeichen für die amorphe Zn-Sb-O-Mischphase wird nicht mehr beobachtet (Abb. 3.33). Allerdings verstärkt die Temperbehandlung die Bildung von kristallinen, Sb-reichen Zn-Sb-O-Präzipitaten in Form von Sb_2O_4 , ZnSb_2O_6 und $\alpha\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$.

Fazit

Es wurde gezeigt, dass die Präsenz von Sb das ZnO-Schichtwachstum stark behindert. Durch die bevorzugt Anlagerung von Sb an Korngrenzen kommt es zu lokalen Ausscheidung von Sb-reichen Zn-Sb-O-Phasen, die eine homogene Dotierung mit Sb stark erschweren. Ein substitutioneller Einbau von Sb kann durch eine drastische Reduzierung der Dotierkonzentration erreicht werden. Die Vibrationsmoden in den Ramanspektren zeigen jedoch, dass Sb bevorzugt auf Zn-Plätzen eingebaut wird. In dieser Form bildet es allerdings einen Donatorzustand, wohingegen der $\text{Sb}_{\text{Zn}}\text{-}2\text{V}_{\text{Zn}}$ -Akzeptorkomplex bislang experimentell nicht nachgewiesen werden konnte [5].

Auch bei einer gezielten Einbringung des Sb in das ZnO-Gitter durch Ionenimplantation, die eine Phasenausscheidung zunächst verhindert, müsste mit dem bevorzugten Einbau auf Zn-Gitterplätzen gerechnet werden. Weiterhin zeigen die Temperversuche, dass bei dem erforderlichen Tempersschritt zur Defektausheilung wieder mit der Bildung von Sb-reichen Präzipitaten zu rechnen ist. Insofern ist die Eignung von Sb als alleiniger Akzeptor in ZnO stark in Frage gestellt. Möglicherweise bieten sich jedoch Lösungen durch Kodotierung an.

4.4. Defektinduzierte Fröhlich-Wechselwirkung im ZnO

In diesem Kapitel wird der Mechanismus der defektinduzierten Fröhlich-Wechselwirkung diskutiert, der zur Beobachtung einer breiten, asymmetrischen Mode bei 580 cm^{-1} in den Ramanspektren von stark dotierten [55], mit ex- oder intrinsischen Elementen implantierten [107, 142, 143], defektreich gewachsenen [144] oder mit Elektronen bestrahlten [145] ZnO-Proben führt. Die Intensität dieser Mode kann durch Temperbehandlungen gesenkt, bzw. der Bereich vollständig in den ursprünglichen Zustand des Spektrums zurückgeführt werden [142].

Im ZnO liegen bei 580 cm^{-1} die Frequenzen der longitudinal optischen (LO) Phononen, welche jedoch aufgrund der hohen Polarität der Schwingungen üblicherweise eine sehr schwache Ramanintensität aufweisen. Daher wurden, je nach Behandlung der Proben, in der Literatur verschiedene Ursachen für die beobachtete intensive Mode bei 580 cm^{-1} diskutiert, darunter lokale Defektmoden [54], elektrische Feldefekte [146] und unordnungsaktivierte B -Moden [94].

Im Folgenden wird nun gezeigt, dass die Beobachtung der Mode bei 580 cm^{-1} durch eine defektinduzierte Fröhlichwechselwirkung hervorgerufen wird, die zu einer störenstellenresonanten Verstärkung der LO-Moden führt. Die beteiligten Defekte müssen dabei lediglich elektronische Niveaus in der ZnO-Bandlücke aufweisen.

Fröhlich-Wechselwirkung

Bei polaren Kristallen mit mindestens zwei Atomen pro Einheitszelle, wie dem ZnO, können die longitudinalen optischen Phononen ein makroskopisches elektrisches Feld $\mathbf{E}_{\text{LO}}$ induzieren. Für das elektrische Feld gilt

$$\mathbf{E}_{\text{LO}} \sim \mathbf{u}_{\text{LO}} \quad , \quad (4.11)$$

wobei $\mathbf{u}_{\text{LO}}$ die Phononenamplitude ist [19].

Aus dem elektrischen Feld kann ein skalares Potential Φ_{LO} abgeleitet werden. Die Wechselwirkung von Elektronen der Ladung $-|e|$ mit diesem Potential wird als Fröhlich-Wechselwirkung bezeichnet und durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{\text{Fröhlich}} = (-e) \Phi_{\text{LO}} \quad (4.12)$$

beschrieben [19].

Im ZnO wird ein solches Potential von den polaren A_1 und E_1 -Phononen erzeugt, die schematisch in Abb. 4.13 dargestellt sind. Diese spalten in transversal optische (TO) und longitudinal optische (LO) Moden mit unterschiedlicher Energie auf. Die A_1 - und E_1 -TO-Moden werden bei 380 bzw. 407 cm^{-1} , und die A_1 - und E_1 -LO-Moden bei 574 bzw. 583 cm^{-1} beobachtet. Aufgrund der starken Polarität der Schwingung sind die LO-Phononen, wie oben erwähnt, nur schwach ramanaktiv.

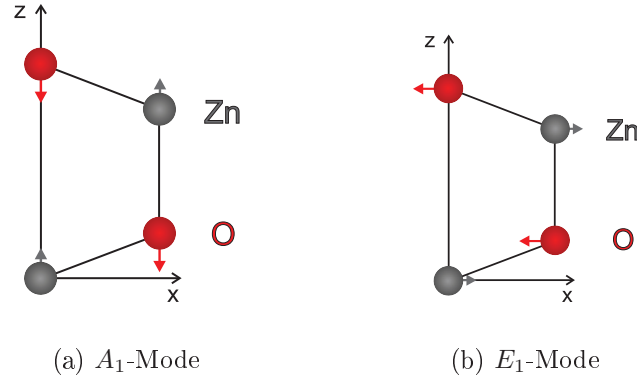


Abbildung 4.13.: Auslenkung der Atome im ZnO-Gitter, entsprechend den optischen A_1 - und E_1 -Phononen im ZnO, nach [25, 26].

Durch die Fröhlich-Wechselwirkung der LO-Phononen mit Elektronen kann es jedoch zu einer Erhöhung des Streuquerschnitts kommen. Dies wird im Fall der resonanten Ramanstreuung beobachtet, die schematisch in Abb. 4.14(a) dargestellt ist. Hierbei wird mit Licht der Frequenz

$$\hbar\omega_0 \geq E_G \quad , \quad (4.13)$$

also oberhalb der Bandlücke, angeregt. Für ZnO ist $E_G = 3.3$ eV [1]. Dadurch werden die virtuellen elektronischen Zwischenzustände beim nichtresonanten Stokes-Streuprozess durch reale elektronische Zustände im Leitungsband ersetzt, und der Streuquerschnitt für Phononen, die mit den Elektronen wechselwirken, vergrößert. In diesem Fall dominieren im ZnO die LO-Phononen mit ihren Vielfachen das Ramanpektrum [105, 147–149]. Für diesen Effekt ist ausdrücklich keine Störung des Kristallgitters erforderlich [150].

Störstellenresonanz

Die Beobachtung der intensiven, asymmetrischen Mode bei 580 cm^{-1} erfolgt nun bei Einbringen einer Störung in das Kristallgitter. Auch werden für die Messung Anregungsenergien verwendet, die deutlich unterhalb der Bandlücke von ZnO liegen, also $\hbar\omega_0 < E_G$. Dabei muss nun aber berücksichtigt werden, dass Defekte im Kristall zu elektronischen Niveaus in der Bandlücke führen können. Offensichtlich kommt es also zu einer Fröhlich-Wechselwirkung zwischen den LO-Phononen und Elektronen in diskreten, defektinduzierten Exzitonzuständen [21]. Dieser Mechanismus, eine Störstellenresonanz, ist in Abb. 4.14(c) dargestellt. Je nach Art der Störstellen, die die Exzitonzustände hervorrufen, unterscheidet man in extrinsische und intrinsische Fröhlich-Wechselwirkung [151–153]. Der intrinsische Fall spielt jedoch vermutlich nur bei Proben sehr hoher Reinheit eine Rolle [154].

Die defektinduzierte Fröhlich-Wechselwirkung führt wiederum zu einer Erhöhung des Streuquerschnitts der LO-Phononen, die auch die Beobachtung von 3LO- und

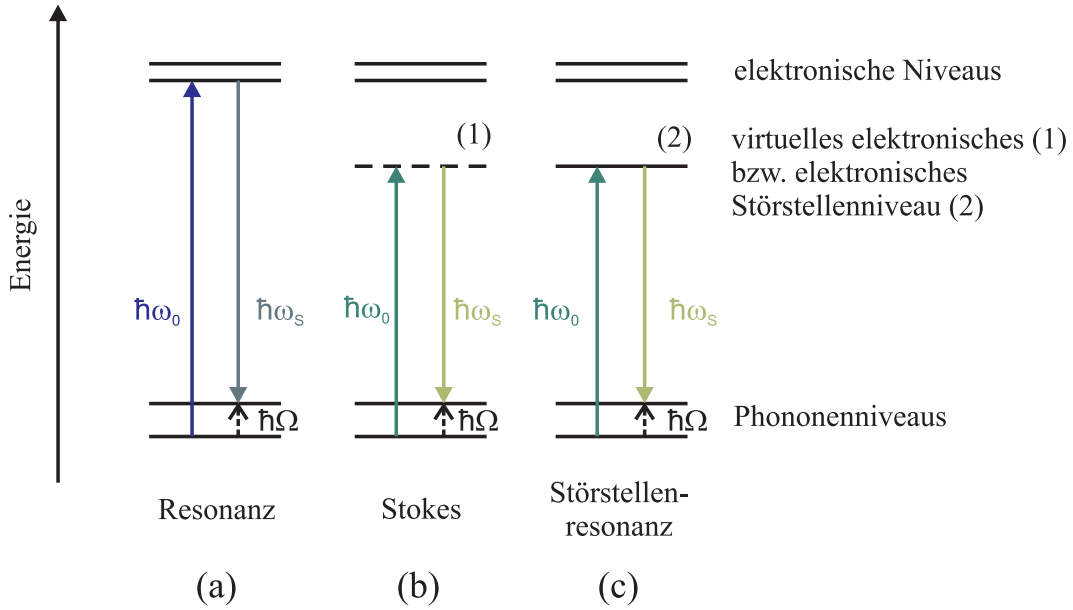


Abbildung 4.14.: Veranschaulichung des Streumechanismus bei Störstellenresonanz (c) mit $\hbar\omega_0 < E_G$, im Vergleich zur resonanten Ramanstreuung (a) mit $\hbar\omega_0 > E_G$, bzw. normaler Stokes-Streuung (b) mit $\hbar\omega_0 < E_G$

4LO-Multimoden in den Ramanspektren der implantierten Kristalle bewirkt (Abb. 3.42).

Weiterhin ändern sich aufgrund der Wechselwirkung mit dem elektronischen Niveau die Phononenauswahlregeln [152]. Erlaubt sind nunmehr Streukonfigurationen mit jeweils paralleler Polarisation des einfallenden und gestreuten Lichtstrahles. Auch kommt es durch die defektinduzierte Symmetriestörung des Kristalls zu einer Lockerung der aus der Impuls- bzw. Wellenzahlerhaltung abgeleiteten Bedingung $q = 0$. Es kommt also auch zur Streuung an Phononen, die nicht am Γ -Punkt der Brillouin-Zone liegen.

Im ungestörten Kristall ist dies bereits für die Streuung an den 2LO-Moden der Fall. Aufgrund des 2-Phononen-Prozesses gilt hier

$$|\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2| \simeq 0 \quad , \quad (4.14)$$

wodurch Phononenpaare aus der gesamten Brillouin-Zone an der Streuung teilnehmen können. Daraus resultiert die asymmetrische Form der 2LO-Moden, die die Phononenzustandsdichte widerspiegelt [21]. Es wurde gezeigt, dass die Form der Mode bei 580 cm^{-1} der Form der 2LO-Moden stark ähnelt (Abb. 3.41). Auch hier ist also von einer Beobachtung der Phononenzustandsdichte auszugehen, die auf der Lockerung der $q=0$ -Bedingung basiert. Abb. 4.15 zeigt die theoretisch berechnete Phononendispersion von ZnO in der Wurtzit-Struktur zusammen mit der resultierenden Phononenzustandsdichte (gelb hinterlegt) [24]. Im etwa 50 cm^{-1} breiten Frequenzbereich der LO-Phononen (blau) ergibt sich eine hohe Phononenzustandsdichte (grün),

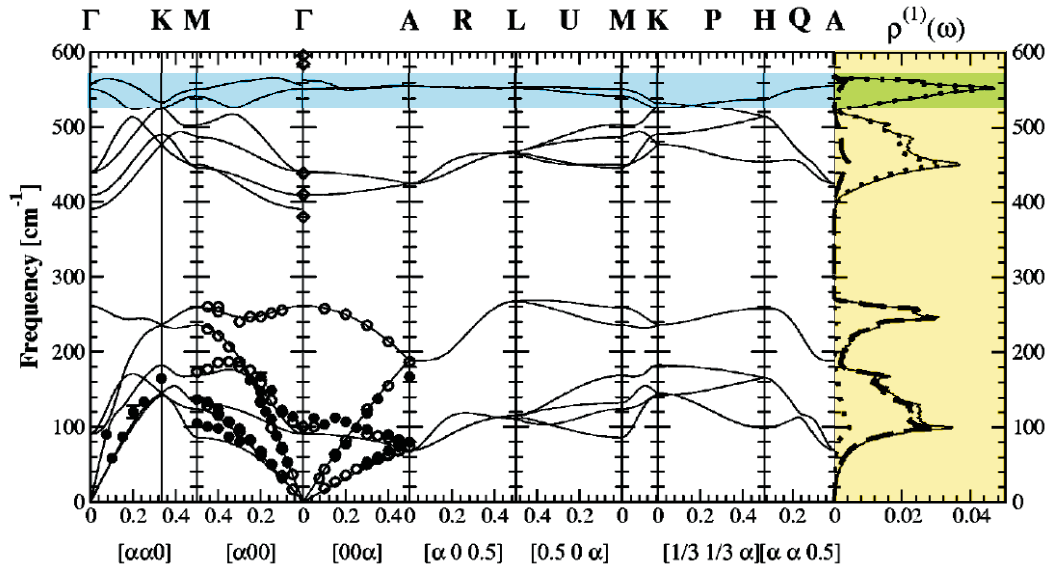


Abbildung 4.15.: Theoretische berechnete Phononendispersion im ZnO-Wurtzit-Kristall, aus [24]. Der Frequenzbereich der LO-Phononen ist blau hinterlegt. Die sich ergebende Phononenzustandsdichte ist rechts dargestellt (gelb hinterlegt). Der Bereich der Phononenzustandsdichte, der sich aus den $A_1(\text{LO})$ und $E_1(\text{LO})$ -Phononen zusammensetzt, ist grün gekennzeichnet. Die Punkte entsprechen experimentell bestimmten Werten aus Neutronen- bzw. Ramanstreuung.

die ein Maximum bei der mittleren Frequenz am Γ -Punkt aufweist. Diese Berechnung stimmt sehr gut mit der Charakteristik der bei 580 cm^{-1} beobachteten Mode überein. Im Falle einer veränderten Phononenzustandsdichte durch Ankopplung von Defektmodes an die LO-Phononen, wie im Fall einer Sb-Dotierung in Kapitel 4.3 diskutiert, ändert sich die Form der resonanten Mode entsprechend.

Bei einem störstellenresonanten Prozess kann die Abhängigkeit der Intensität der resonanten Mode von der Anregungsenergie Hinweise auf die Energie der Exzitonen-zustände in der Bandlücke geben [19]. Abb. 4.16 zeigt die experimentell ermittelte Abhängigkeit für den N_2^+ -implantierten ZnO-Einkristall. Es zeigt sich eine starke Zunahme der Intensität bei 2,711 eV. Eine genaue Aussage über die energetische Lage einzelner Defektniveaus in der Probe ist an dieser Stelle nicht möglich. Durch die Implantation wird eine Vielzahl sowohl intrinsischer als auch extrinsischer Defekte erzeugt [143]. Zudem sind weitere Messpunkte, vor allem bei Anregungsenergien dichter an E_G , für eine aussagekräftige Evaluierung vonnöten. Kann dadurch ein Maximum der Intensität bei einer Anregungsenergie E_{max} im Diagramm bestimmt werden, so ergibt sich die energetische Lage des Defektniveaus oberhalb der Valenzbandkante E_{Defekt} direkt zu

$$E_{\text{max}} = E_{\text{Defekt}} \quad . \quad (4.15)$$

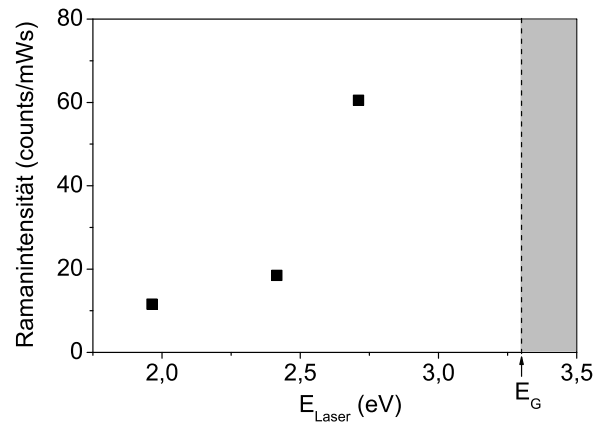


Abbildung 4.16.: Abhängigkeit der Intensität der Mode bei 580 cm^{-1} von der Anregungsenergie. Die Absolutwerte wurden aus Abb. 3.40 ermittelt. Der graue Bereich markiert den Beginn des ZnO-Leitungsbandes oberhalb der Bandlücke mit $E_G = 3,3\text{ eV}$.

Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass die viel diskutierte asymmetrische Mode bei 580 cm^{-1} auf der störstellenresonanten Streuung an LO-Phononen aufgrund der Fröhlich-Wechselwirkung beruht. Dieser Mechanismus erlaubt die Beobachtung der LO-Phononenzustandsdichte. Gegebenenfalls kommt es hierbei auch zu einer Abbildung einer veränderten Zustandsdichte durch Kopplung von Defektmoden an die LO-Phononen. Prinzipiell kann die Störstellenresonanz zur Bestimmung von Defektniveaus in der Bandlücke genutzt werden.

4.5. N-induzierte Defekte

Die gitterangepasste Größe macht Stickstoff (N) zum aussichtsreichsten Kandidaten der Gruppe-V-Elemente für eine p-Dotierung von ZnO [2, 5, 6]. In der Tat konnte der substitutionelle Einbau von N auf dem Sauerstoffplatz (N_O), der den Akzeptorzustand bewirkt, experimentell nachgewiesen werden [30, 53]. Den theoretischen Vorhersagen und ersten experimentellen Erfolgen [7, 13] zum Trotz, ist eine stabile, reproduzierbare p-Dotierung, deren Löcherkonzentration hoch genug für technologische Anwendungen wäre, jedoch bisher nicht realisierbar [2, 6]. Daher wird im Folgenden analysiert, welche Effekte die Dotiereffizienz von N in ZnO beschränken.

In der Literatur wird in diesem Zusammenhang vor allem eine Kompensation erfolgreich eingebrachter N_O -Akzeptoren durch die Bildung von Defektkomplexen diskutiert. Dabei kommt es zu einer Anlagerung in- bzw. extrinsischer Defekte, wie Zn_i [14], H [27], N oder C [52], an den N_O -Akzeptor. Die resultierenden Komplexe wirken in der Regel als Donator. Auch bei den hier untersuchten MOCVD-Proben wurde eine systematische Verunreinigung mit C festgestellt, die eine Bildung solcher Komplexe erwarten lässt.

Eine mikroskopische Identifikation der Defektkomplexe ist mit Hilfe der veränderten Gitterdynamik möglich. Die Frequenz der lokalen Moden hängt von den beteiligten Massen und der Stärke der Bindungen des Komplexes ab. Insbesondere die erste Abhängigkeit kann daher genutzt werden, um anhand von Isotopenexperimenten die beteiligten Schwingungspartner zu identifizieren. Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) kann ergänzend die lokale Struktur der zu erwartenden Komplexe sowie deren Schwingungsfrequenz simuliert werden.

Diese Methode wird im Folgenden angewandt, um eine Reihe von charakteristischen Moden im Gitterschwingungsbereich von N-dotiertem ZnO [155] zu analysieren, deren Zuordnung bislang umstritten ist. Unter den Modellen sind lokale N-Schwingungen [54], was jedoch durch N-Isotopenexperimente kürzlich widerlegt wurde [106, 107], Schwingungen intrinsischer Defekte [55], eine Aktivierung der stillen *B*-Moden durch eine Störung der Kristallsymmetrie [94] und schließlich Schwingungen von Zn-Gitteratomen mit einem oder mehreren N_O -Defekten als nächsten Nachbarn [93].

Methode	ν (cm ⁻¹)
Raman	275, 510, 580 , 974, 1350, 1511, 1580, 1933-2004, 2306
FTIR	2240 , 2349

Tabelle 4.1.: Übersicht der Frequenzen ν der bei Raman- bzw. FTIR-Spektroskopie in dieser Arbeit beobachteten Schwingungsmoden in N-dotiertem ZnO. Die Frequenz der bereits diskutierten störsstellenresonant verstärkten LO-Moden ist rot, die der C-bedingten Moden grau, im Fall der C $\equiv$ N-Schwingung blau, hervorgehoben.

Auch oberhalb des Gitterschwingungsbereiches werden im Spektrum N-dotierter ZnO-Proben, sowohl in dieser Arbeit als auch in der Literatur [58], zusätzliche Moden beobachtet. Die Frequenzen von zusätzlichen Moden, die im Rahmen dieser Arbeit in Raman- bzw. Infrarotspektren von N-dotiertem ZnO beobachtet wurden, sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Zunächst werden kurz die von der C-Verunreinigung bedingten Moden diskutiert, bevor die Komplexe von N_O mit extrinsischen und schließlich mit intrinsischen Defekten betrachtet werden.

Verunreinigungsbedingte Moden

Bei der MOCVD-Methode sind während der Deposition aufgrund der metallorganischen Ausgangsstoffe systembedingt C und H anwesend. Diese werden zum Teil massiv in die Probe eingebaut. So konnte in den FTIR-Messungen durch Isotopenverschiebung die asymmetrische CO₂-Streckschwingung in ZnO bei 2349 cm⁻¹ identifiziert werden (Abb. 3.37). Auch in den Ramanspektren wird eine Vielzahl von zusätzlichen Moden im Bereich von 900 bis 2200 cm⁻¹ beobachtet, von denen lediglich die 2LO-Mode bei 1160 cm⁻¹ auf die ZnO-Kristallstruktur zurückgeht. Ein wesentlicher Teil wurde hingegen auf die in Abb. 4.17 dargestellten D- und G-Moden von Graphit zurückgeführt [95–98]. Die bei der Ramanstreuung eigentlich symmetrieverbotene D-Mode des Graphits tritt dabei nur durch eine Störung der Kristallsymmetrie in Erscheinung. Daher kann anhand der Intensitäten I_D und I_G die mittlere sp²-Clustergröße L zu

$$L = \sqrt{\frac{1}{0,0055} \cdot \frac{I_D}{I_G}} \text{ \AA} \approx 25 \text{ \AA} \quad (4.16)$$

abgeschätzt werden [96]. Es handelt sich also um C-Ansammlungen mit einer Ausdehnung von etwa 10 Kohlenstoffringen. Mit zunehmender Anzahl der Atome im C-Cluster verschieben sich die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) energetisch nach oben, die der niedrigsten antibindenden Molekülorbitale (LUMO) hingegen nach unten, die Energielücke wird also kleiner [156]. Da bereits bei Pentazen eine Bandlücke von 2,2 eV, also unterhalb der des ZnO, vorliegt [157], ist bei der

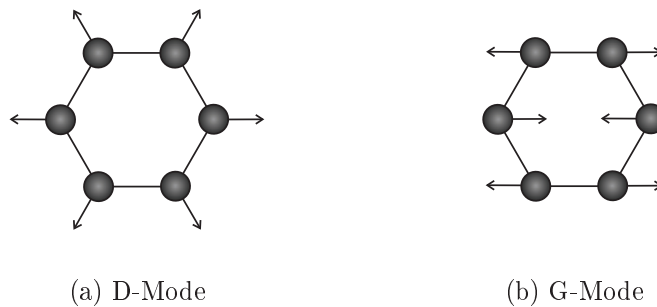


Abbildung 4.17.: Ramanaktive Schwingungsmoden von Graphit

beobachteten Clustergröße zu erwarten, dass Defektzustände in der ZnO-Bandlücke verursacht werden.

Von den großen Mengen an C, die in die Proben eingebaut werden, müssen jedoch nicht alle in Clustern gebunden sein. Dies zeigt sich z.B. an der CO_2 -Mode und den $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungen [98], die in den FTIR-Spektren bei 2349 bzw. 2240 cm^{-1} beobachtet werden (Abb. 3.37). Nach einer Temperbehandlung verschwindet letztere Mode aufgrund der Ausdiffusion von N, die CO_2 -Mode bleibt erhalten. Kohlenstoff, der einmal in das Gitter eingebaut wurde, ist also schwer wieder zu entfernen. Da auch in ZnO-Einkristallen bereits C-Verunreinigungen nachgewiesen wurden [27], ist also, neben der dort beobachteten Bildung von C-H-Komplexen, auch die Bildung von C-N-Komplexen in N-dotiertem ZnO allgemein sehr wahrscheinlich.

Substitutionelle N_O -Defektkomplexe

Neben den im FTIR-Spektrum beobachteten $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingungen gehen offensichtlich auch die anderen Schwingungsmoden, die im Ramanspektrum der N-dotierten Probe oberhalb der Gitterphononen beobachtet werden, auf Defektkomplexe unter Beteiligung von N zurück. So kommt für die Mode bei 974 cm^{-1} ein NNO-artiger Komplex in Frage [99]. Dieser ist aus Silizium bekannt und besteht aus drei, jeweils durch einem Si-Atom getrennten, substitutionellen Defekten, zwei Stickstoffatomen und einem O-Atom, und weist eine ramanaktive Frequenz im beobachteten Bereich auf. Im ebenfalls tetragonal koordinierten ZnO wäre ein solcher Komplex also für zwei benachbarte N_O -Defekte denkbar.

Die Mode bei 1511 cm^{-1} kann zum einen von einer NO-Streckschwingung verursacht werden [100], z.B. in Form eines substitutionellen $(\text{NO})_\text{O}$ -Defektes [52]. Zum anderen ergeben DFT-Simulationen im Rahmen dieser Arbeit jedoch auch für einen $(\text{N}_2)_\text{Zn}$ -Komplex in diesem Bereich eine Schwingungsfrequenz. Die Struktur eines

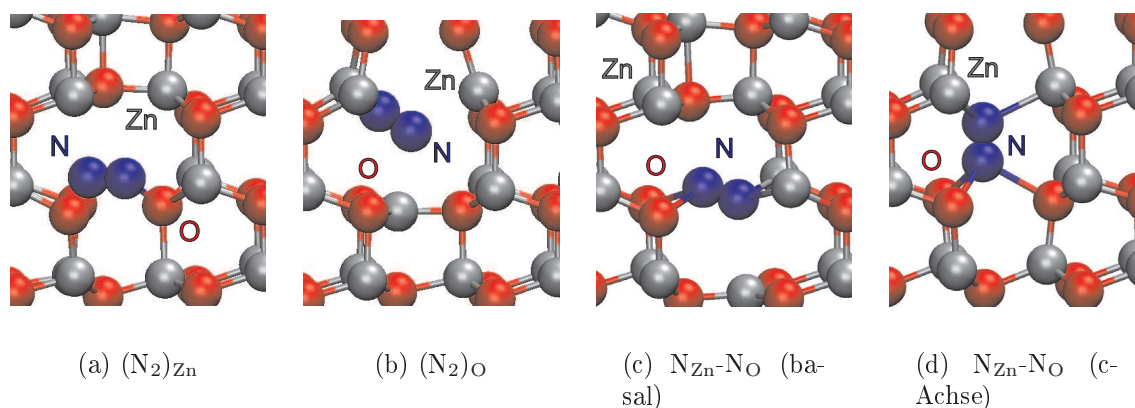


Abbildung 4.18.: Struktur von substitutionellen N_2 -Defekten in ZnO. Die c-Kristallachse zeigt in der Darstellung jeweils nach oben.

solchen $(\text{N}_2)_{\text{Zn}}$ -Komplexes, bei dem ein N_2 -Molekül substitutionell auf einen Zn-Gitterplatz eingebracht wird, ist in Abb. 4.18(a) dargestellt.

Er besteht aus einer symmetrischen O-N=N-O-Konfiguration, wobei die Bindungen an dieser Stelle lediglich aus den Atomabständen abgeleitet sind. Dieser beträgt 1,23 Å für die beiden beteiligten N-Atome und jeweils 1,44 Å für den N-O-Abstand. Die Frequenz der N-N-Streckschwingung liegt bei 1489 cm^{-1} . Im Rahmen der Unsicherheit von DFT-Rechnungen (etwa 60 cm^{-1}) kann ein solcher Komplex also eine Mode bei 1511 cm^{-1} verursachen.

Auch in dem Bereich von 1933 bis 2004 cm^{-1} werden Streckschwingungen mehrerer Defektkomplexe erwartet. Aus der Literatur sind neben basal bzw. c-Achsenorientierten N_2 -Molekülen im ZnO-Zwischengitter [102] auch substitutionelle $(\text{N}_2)_{\text{O}}$, $(\text{NC})_{\text{O}}$ und $(\text{CO})_{\text{O}}$ -Defekte bekannt [52], deren Schwingungsfrequenzen im beobachteten Bereich liegen. Die Moden der genannten C-haltigen Komplexe sind jedoch infrarot- und nicht ramanaktiv, können in diesem Fall also ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich handelt es sich also um eine N=N-Streckschwingung. Neben der kürzlich beschriebenen Zwischengitterposition [102] wird der substitutionelle Einbau von N_2 -Komplexen auf dem O-Platz als eines der Hauptprobleme bei der Dotierung von ZnO mit Stickstoff betrachtet [30,31,52,158]. Die Struktur dieses Defektes ist in Abb. 4.18(b) dargestellt. In Tabelle 4.2 ist neben dem N-N-Abstand aus den Rechnungen dieser Arbeit (1,12 Å) die Schwingungsfrequenz für ^{14}N - und ^{15}N -Isotope sowie die Isotopenverschiebung angegeben. Da bei der Rechnung keine Anharmonizitäten und Ladungszustände berücksichtigt wurden, liegen die Frequenzen etwas oberhalb der Werte in [52]. Es zeigt sich jedoch klar, dass die Bildung dieses Defektkomplexes energetisch stark begünstigt ist.

Neben $(\text{N}_2)_{\text{i}}$ und $(\text{N}_2)_{\text{O}}$ zeigen die DFT-Analysen dieser Arbeit, dass auch ein Komplex aus N_{Zn} und N_{O} als Ursache der Moden bei 1933 bis 2004 cm^{-1} in Frage kommt. Die möglichen Anordnungen des $\text{N}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ -Komplexes sind in Abb. 4.18(c,d) dargestellt. Die N-N-Bindungslänge beträgt 1,13 bzw. 1,14 Å, je nachdem ob der

Defekt	E_{B} (eV)	d (Å)	$\nu_{^{14}\text{N}_2}$ (cm^{-1})	$\nu_{^{15}\text{N}_2}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
$(\text{N}_2)_{\text{Zn}}$	-	1,23	1489	1438	51
$(\text{NO})_{\text{O}}$, N_{O}	0	-	-	-	-
$(\text{N}_2)_{\text{O}}$	3,07	1,12	2158	2085	73
N_{Zn} , N_{O}	0	-	-	-	-
$\text{N}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ (basal)	4,11	1,13	2195	2121	74
$\text{N}_{\text{Zn}}\text{-N}_{\text{O}}$ (c-Achse)	3,87	1,14	2092	2021	71

Tabelle 4.2.: Substitutionelle N_2 -Defekte in ZnO. Die Daten entstammen DFT-Berechnungen einer ZnO-Superzelle von 96 Atomen mit je zwei eingebauten N-Atomen. Die Bindungsenergie E_{B} des Komplexes wurde nach Gleichung 2.11 berechnet. Weiterhin angegeben ist der N-N-Abstand, die Frequenzen ν der Streckschwingung für $^{14}\text{N}_2$ bzw. $^{15}\text{N}_2$, sowie die Isotopenverschiebung der Frequenz $\Delta\nu$.

Komplex in einer basalen bzw. einer c-Achsen-orientierten Ausrichtung vorliegt. Die Bindungsenergie der Komplexe wurde nach Gleichung 2.11 berechnet und liegt bei 4,11 bzw. 3,87 eV. Dieser relativ hohe Wert ist wesentlich auf den energetisch ungünstigen einzelnen Einbau des N_{Zn} -Defektes zurückzuführen. Die Kombination mit einem N_O -Defekt führt daher zu dem relativ hohen Energiegewinn. Für die basale Ausrichtung wurde eine Frequenz der N-N-Streckschwingung von 2195 cm^{-1} berechnet, für die c-Achsen-orientierte 2092 cm^{-1} , was etwas oberhalb des beobachteten Bereiches von 1933 bis 2004 cm^{-1} liegt.

Neben den N-bezogenen Schwingungen können jedoch auch Zn-H-Schwingungen, z.B. in Silizium [101], Moden in diesem Bereich verursachen. Da grundsätzlich immer von einer Verunreinigung der Proben mit H auszugehen ist [11, 27], können die Moden also auch von solchen Schwingungen verursacht werden. Insgesamt muss also davon ausgegangen werden, dass eine Vielzahl von Defekten zu der breiten Mode bei 2000 cm^{-1} beiträgt. In diesem Zusammenhang sind in Tabelle 4.2 die Ergebnisse der DFT-Berechnungen dieser Arbeit bezüglich substitutionellen N_2 -Defekten im ZnO zusammengefasst.

Interessanterweise liegt keine der berechneten N_2 -Frequenzen im Bereich von 2300 cm^{-1} . In den Ramanspektren von $^{14}N_2^+$ - bzw. $^{15}N_2^+$ -implantierten ZnO-Proben konnte jedoch eine Mode bei 2306 cm^{-1} bzw. 2227 cm^{-1} anhand der Isotopenverschiebung eindeutig einer N_2 -Streckschwingung im ZnO zugeordnet werden (Abb. 3.42, 3.44). Ein Vergleich mit jüngsten DFT-Studien [102] legt nahe, daß es sich bei der beobachteten Mode um die Schwingung eines N_2 -Moleküls in einer größeren Vakanz im ZnO-Gitter handelt. Solche Mikro-Hohlräume wurden als Folge einer H^+ -Implantation im ZnO beobachtet [159].

Komplexe von N_O mit intrinsischen Zwischengitterdefekten

Neben den bereits diskutierten zusätzlichen Moden in den Ramanspektren von N-dotiertem ZnO stehen jedoch vor allem die N-charakteristischen Moden im Bereich der Gitterphononen im Hauptinteresse der Forschung. Im weiteren wird daher die Ursache der Moden bei 275 und 510 cm^{-1} diskutiert. Deren selektives Erscheinen in den Ramanspektren nach dem Einbringen von N in das ZnO-Gitter (Abb. 3.38), [54, 107, 142, 155] weist darauf hin, dass es sich um Schwingungen von Defekten unter Beteiligung von N handeln muss, zumal die Intensität der Moden mit der N-Konzentration skaliert [160, 161]. In den letzten Jahren wurden in der Literatur verschiedene mikroskopische Modelle aufgebracht und widerlegt. Dazu zählen vor allem die von Kaschner et. al 2002 vorgeschlagenen lokalen N-Schwingungen [54], da anhand von Isotopenexperimenten durch Reuß et al. (2005) sowie Artús et al. (2007) eine aktive Beteiligung von N an den beobachteten Schwingungen eindeutig ausgeschlossen werden konnte [106, 107]. Allerdings bleibt bei dem bereits im Jahre 2003 von Bundesmann et. al vorgeschlagenen allgemeineren Modell von Schwingungen intrinsischer Defekte [55] die Frage nach der N-Selektivität offen. Wang et al. lösten dieses Problem im Jahre 2006 durch ein Modell der Schwingung von Zn-Gitteratomen mit einem oder mehreren N_O -Defekten als nächsten Nachbarn [93]. Allerdings ist bei

der Schwingung von Zn-Gitteratomen, auch neben N_O -Defekten, nicht von der Ausbildung einer lokalen Mode auszugehen.

Im Rahmen der Beobachtung der zusätzlichen Moden wurde 2005 von Manjón et al. auch eine mögliche Aktivierung der stillen B -Moden durch eine Störung der Kristallsymmetrie diskutiert [94]. In diesem Modell wird die Mode bei 275 cm^{-1} dem B_1^{low} -Phonon zugeordnet, die Mode bei 510 cm^{-1} der $2B_1^{\text{low}}$ -Multimode und die Mode bei 580 cm^{-1} dem B_1^{high} -Phonon. Dieser Zuordnung widerspricht zum einen, dass für die Mode bei 275 cm^{-1} eine Isotopenverschiebung von $\Delta\nu = 5,4\text{ cm}^{-1}$, für die Mode bei 510 cm^{-1} jedoch nur $\Delta\nu = 1,6\text{ cm}^{-1}$ bestimmt wurde. Bei einer Multimode ist jedoch keine geringere Verschiebung zu erwarten. Zum anderen wurde in Kapitel 4.4 gezeigt, dass die Mode bei 580 cm^{-1} auf einen störstellenresonanten Prozess durch die Fröhlich-Wechselwirkung zwischen den polaren LO-Phononen und Defektelektronen zurückgeht. Die B -Moden sind, wie in Abb. 2.2 zu sehen, unpolar, erfahren also keine Streuquerschnittsvergrößerung. Zwar kann eine zusätzliche, normale Stokes-Streuung an defektinduzierten B -Moden wegen der Breite der Bande nicht ausgeschlossen werden. Allerdings bleibt zu bedenken, dass eine Störung der Translationssymmetrie des Gitters, die nach Manjón zur Streuung an B_1 -Moden führt, nicht nur selektiv für N-induzierte Defekte stattfinden sollte, sondern unbedingt auch für andere Defekte zu erwarten wäre. Dies wird jedoch experimentell nicht beobachtet (Abb. 3.38, [107]). Daher kann dieses Modell ausgeschlossen werden.

Wie im Folgenden gezeigt wird, induziert N im ZnO jedoch tatsächlich einen spezifischen Defekttyp, der bei den beobachteten Frequenzen lokale Streckschwingungen aufweist. Es handelt sich hierbei um Komplexe aus N_O und intrinsischen Defekten, genauer um den $\text{Zn}_\text{i}\text{-N}_\text{O}$ und den $\text{N}_\text{O}\text{-Zn}_\text{i}\text{-O}_\text{i}^{\text{db}}$ -Komplex.

Zunächst konnte in der vorliegenden Arbeit experimentell gezeigt werden, dass es sich bei der Mode bei 275 cm^{-1} um eine reine Zn-Schwingung handelt (Abb. 3.43), was die Ergebnisse der theoretischen Studie von Wang et al. bestätigt [93]. Da, wie oben erwähnt, die Schwingung eines Zn-Gitteratoms aufgrund der Einbindung in das Gitter für die Erzeugung einer lokalen Mode ausgeschlossen werden kann, kommt offensichtlich nur ein Zn_i -Defekt in Frage, wie er in Abb. 4.19(a) dargestellt ist. Das Zn_i besetzt die Oktaederlücke in der Mitte des in c -Achsen-Richtung verlaufenden hexagonalen Kanals. Die Bildungsenergie für Zn_i^{2+} in ZnO ist gering, die Beweglichkeit des Defektes jedoch selbst bei Temperaturen von 90-130 K hoch [32]. Die Diffusionsbarriere liegt für einen Kick-out-Mechanismus, bei dem das Zn_i ein Zn-Gitteratom als neues Zwischengitteratom in die nächste Zelle verdrängt, bei 0,57 eV [16]. Aufgrund der hohen Beweglichkeit gilt Zn_i als instabiler Defekt, aber auch als Ursache für die schnelle Defektausheilung im ZnO [6, 14–16, 162].

Da N im ZnO zumindest teilweise in der substitutionellen N_O -Form vorliegt [13, 53], ist der Einfang eines Zn_i -Defektes an einem N_O -Defekt wahrscheinlich [14]. Der resultierende $\text{Zn}_\text{i}\text{-N}_\text{O}$ -Komplex kann in zwei Formen vorliegen, die in Abb. 4.19(b,c) dargestellt sind. Die nach Gleichung 2.11 berechnete Bindungsenergie der Komplexe ist in Tabelle 4.3 angegeben und beträgt 0,94 eV (Struktur A) bzw. 0,90 eV (Struktur B). Die Bildung eines Komplexes der Struktur A ist also energetisch bevorzugt. In

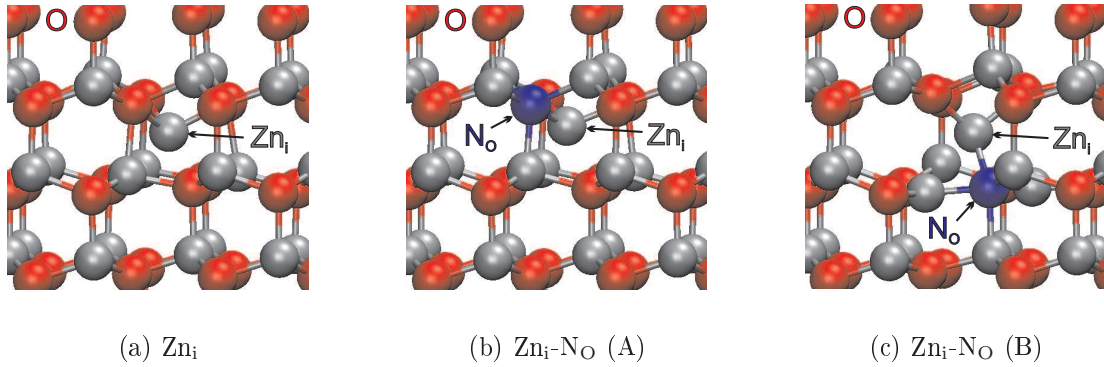


Abbildung 4.19.: Struktur eines Zn_i -Defektes in der oktaedrischen Lücke des ZnO sowie der beiden Zn_i-N_O -Konfigurationen. Die c-Kristallachse zeigt in der Darstellung nach oben.

dieser Konfiguration befindet sich das Zn_i immer noch Zentrum des hexagonalen Kanals, rückt in c-Richtung aber näher an den N_O -Defekt heran. In Konfiguration B hingegen ist das Zn_i in der Basalebene zum N_O -Defekt hin verschoben. Wie in Tabelle 4.3 zusammengefasst ist, beträgt der Zn_i-N_O -Abstand jeweils 1,94 bzw. 1,95 Å. Im Vergleich zum Abstand des nicht im Komplex gebundenen Zn_i zum nächsten O-Nachbarn, der bei 1,99 Å liegt, verkürzt sich der Abstand also.

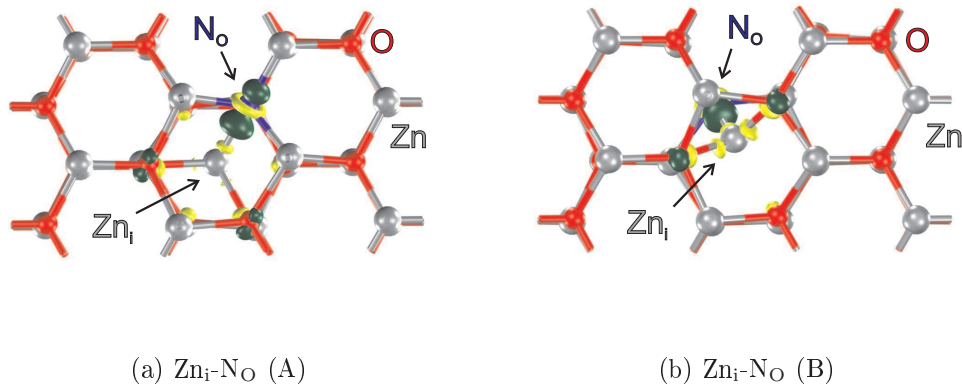


Abbildung 4.20.: Verschiebung von Ladung bei der Bildung eines Komplexes aus N_O und Zn_i in einem ZnO-Gitter. Die Ladung wird von den gelben Bereichen in die grünen transferiert. Die Darstellung zeigt das ZnO-Gitter aus Richtung der c-Achse und wurde aus dem Vergleich der einzelnen Ladungsdichten n aus DFT-Rechnungen des Gitters ohne Defekte und nach Einbringen von N_O sowie der eines einzelnen Zn-Atoms, mit einem cutoff von $\Delta n = \pm 0,088 \text{ e}/\text{\AA}^3$ generiert [163].

Defekt	E_B (eV)	d (Å)	$\nu_{\text{nat Zn}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{68\text{Zn}}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
Zn _i , N _O	0	1,99	217	212	5
Zn _i -N _O (A)	0,94	1,94	257	252	5
Zn _i -N _O (B)	0,90	1,95	276	271	5

Tabelle 4.3.: Ergebnisse der DFT-Analyse von Zn_i-Defekten in ZnO. Die Berechnungen wurden an einer ZnO-Superzelle von 96 Atomen mit je einem Zn_i und einem N_O-Defekt durchgeführt. Angegeben ist die Bindungsenergie E_B des Komplexes (Gl. 2.11), der Abstand d des Zn_i zum N_O bzw. nächsten O-Atom sowie die Frequenz der jeweiligen Streckschwingung.

Weiterhin zeigen DFT-Rechnungen eine Verschiebung von Ladung zum Zentrum des Zn_i-N_O-Komplexes, wie in Abb. 4.20 [163] dargestellt ist. Für diese Darstellung wurde die Ladungsdichteverteilung des Defektkomplexes mit der der einzelnen Defekte verglichen. In der Darstellung wird die Ladung von gelb nach grün, also vom N_O-Defekt in Richtung des Zn_i, verschoben, so dass für beide Strukturen von einer chemischen Bindung zwischen dem Zn_i und dem N_O auszugehen ist. Diese Bindung macht das Zn_i überhaupt erst in den Ramanspektren beobachtbar. Die berechnete Schwingungsfrequenz des Zn_i im Komplex der Struktur A bzw. B liegt bei 257 bzw. 271 cm⁻¹, die Isotopenverschiebung jeweils bei $\Delta\nu = 5$ cm⁻¹. Die Eigenschaften eines Zn_i-N_O-Komplexes stimmen also sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen überein.

Für die andere, bei einer Frequenz von 510 cm⁻¹ experimentell beobachtete, N-charakteristische Schwingung kann zunächst anhand der ebenfalls beobachteten Isotopenverschiebung (Abb. 3.43) auf eine Beteiligung von Zn an dieser Schwingung geschlossen werden. Der geringere Wert von $\Delta\nu = 1,6$ cm⁻¹ entspricht dem, der für eine Zn-O-Schwingung erwartet wird (Gleichung 3.3). Da es sich wiederum nicht um Gitteratome handeln kann, ist von einem Zn-O-Zwischengitterkomplex auszugehen. Für einen solchen Komplex wurden zwei mögliche Strukturen ermittelt, die in Abb. 4.21(a,b) dargestellt sind. Die erste, ein Zn_i-O_i^{oct}-Komplex, enthält das O_i in der oktaedrischen Lücke und weist eine Bindung in c-Achsen-Richtung auf. Diese Struktur entspricht einer lokal eingeschobenen Zwischengitterebene umgekehrter Polarität. Die zweite Struktur, ein Zn_i-O_i^{db}-Komplex, ist im Winkel von etwa 60° zur c-Achse in die oktaedrische Lücke eingebunden. Das O-Atom liegt hierbei in der energetisch etwas günstigeren Hantelstruktur vor (engl. dumbbell – db) [33]. DFT-Rechnungen dieser Arbeit zeigen, dass die Bildung von Zn_i-O_i-Komplexen gegenüber den einzelnen Defekten energetisch leicht begünstigt ist. Die Bindungsenergien sind, zusammen mit den berechneten Streckschwingungsfrequenzen, in Tabelle 4.4 dargestellt. Für die energetisch weniger bevorzugte Zn_i-O_i^{db}-Struktur konnte keine Streckschwingung berechnet werden, da das Sauerstoffatom in der Hantelstruktur zu stark in das Gitter eingebunden ist. Für die c-Achsen-orientierte Zn_i-O_i^{oct}-Struktur hingegen wurde eine Frequenz der Streckschwingung von 747,2 cm⁻¹ ermittelt. Die Isotopenverschiebung

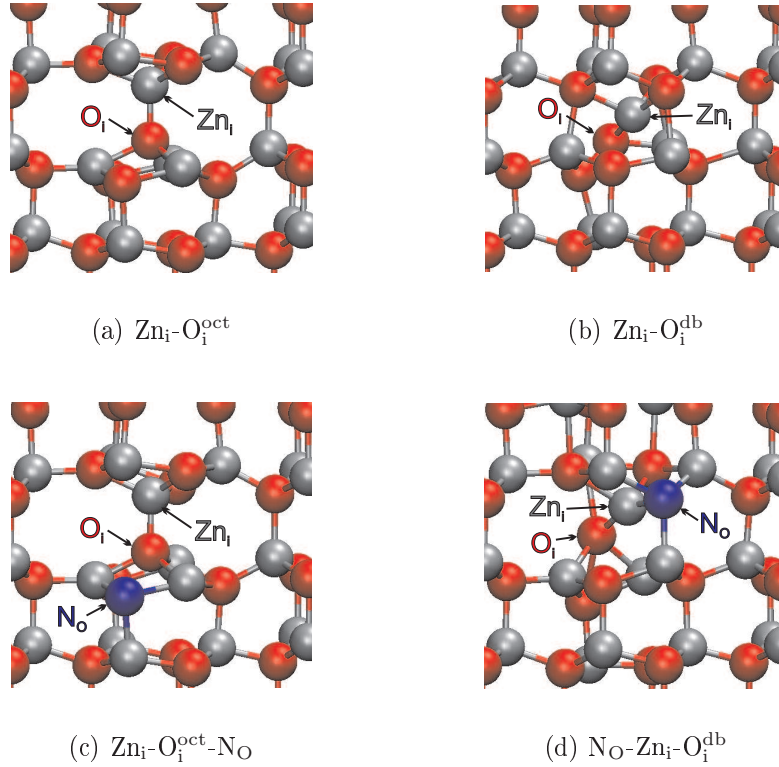


Abbildung 4.21.: Struktur von $\text{Zn}_i\text{-O}_i$ -Defekten in undotiertem ZnO (a,b) sowie bei einer Komplexbildung mit N_O -Defekten in N-dotiertem ZnO (c,d). Bei den Komplexen in (b,d) liegt das O-Zwischengitteratom in der Hantelstruktur vor.

beträgt $1,7 \text{ cm}^{-1}$, was sehr gut mit dem experimentell ermittelten Wert übereinstimmt.

In weitergehenden DFT-Analysen wurde der Einfluss eines N_O -Defektes in der Umgebung der $\text{Zn}_i\text{-O}_i$ -Komplexe untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Bildung eines Gesamtkomplexes aus Zn_i , O_i und N_O nochmals um bis zu 1 eV günstiger ist. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 4.4 enthalten. Es ergeben sich wiederum zwei mögliche Strukturen, die in Abb. 4.21(c,d) dargestellt sind. Sie unterscheiden sich kaum von denen der Komplexe ohne N_O -Beteiligung. Allerdings verringert sich die Zn-O-Streckschwingungsfrequenz des in c-Achsen-Richtung ausgerichteten $\text{Zn}_i\text{-O}_i^{\text{oct}}\text{-N}_\text{O}$ -Komplexes leicht auf $730,9 \text{ cm}^{-1}$. Die Isotopenverschiebung liegt mit $1,6 \text{ cm}^{-1}$ auch hier im experimentell beobachteten Bereich. Gleiches gilt für den $\text{N}_\text{O}\text{-Zn}_i\text{-O}_i^{\text{db}}$ -Komplex mit $\Delta\nu = 1,5 \text{ cm}^{-1}$. Für diesen wurde eine Frequenz von $593,6 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, was deutlich dichter an der Mode bei 510 cm^{-1} liegt.

Die Identifikation des an der beobachteten Schwingung beteiligten Komplexes ergibt sich schließlich aus den polarisierten Ramanuntersuchungen (Abb. 3.39). Diese weisen auf eine nicht in c-Achse gerichtete lokale Schwingung hin. Daher muss die

Defekt	$E_B(\text{eV})$	$d(\text{\AA})$	$\nu_{\text{natZn-O}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{^{68}\text{Zn-O}}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
$\text{Zn}_i, \text{O}_i^{\text{db}}$	0	-	-	-	-
$\text{Zn}_i\text{-O}_i^{\text{db}}$	0,10	2,00	-	-	-
$\text{Zn}_i\text{-O}_i^{\text{oct}}$	0,27	1,76	747,2	745,5	1,7
$\text{Zn}_i\text{-O}_i^{\text{oct}}, \text{N}_\text{O}$	0	1,76; -	747,2	745,5	1,7
$\text{Zn}_i\text{-O}_i^{\text{oct}}\text{-N}_\text{O}$	0,43	1,76; 2,31	730,9	729,3	1,6
$\text{Zn}_i\text{-O}_i^{\text{db}}, \text{N}_\text{O}$	0	2,00; -	-	-	-
$\text{N}_\text{O}\text{-Zn}_i\text{-O}_i^{\text{db}}$	1,02	1,90; 1,85	593,6	592,1	1,5

Tabelle 4.4.: $\text{Zn}_i\text{-O}_i\text{-}$ sowie $\text{Zn}_i\text{-O}_i\text{-N}_\text{O}$ -Defektkomplexe in ZnO. Gezeigt sind Ergebnisse der DFT-Analysen einer ZnO-Superzelle von 96 Atomen mit je einem Zn_i , einem O_i und einem N_O -Defekt. Die Bindungsenergie E_B wurde nach Gleichung 2.11 berechnet. Angegeben sind weiterhin die Abstände d der im Komplex benachbarten, einzelnen Defekte, die Frequenzen ν der $\text{Zn}_i\text{-O}_i$ -Streckschwingung für ^{68}Zn und $^{\text{nat}}\text{Zn}$ sowie die Isotopenverschiebung $\Delta\nu$.

N-charakteristische Mode bei 510 cm^{-1} der Zn-O-Streckschwingung des $\text{N}_\text{O}\text{-Zn}_i\text{-O}_i^{\text{db}}$ -Komplexes zugeordnet werden, da hier die Schwingungsachse in einem Winkel von etwa 60° zur c-Achse liegt.

Fazit

In diesem Kapitel wurden die Zuordnung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit in N-dotiertem ZnO beobachteten Schwingungsmoden zu mikroskopischen Defektstrukturen diskutiert. In Tabelle 4.5 sind die identifizierten Schwingungsfrequenzen und Defekte zusammengefasst. Diese Übersicht zeigt zunächst, dass N sehr vielfältig in das ZnO-Gitter eingebaut wird. Es wurde zwar, im Gegensatz zu Sb, keine Bildung von lokalen Zn-N-O-Phasen beobachtet, dafür jedoch eine verstärkte Ausbildung von Defektkomplexen. Grund hierfür ist wahrscheinlich die vergleichsweise geringe Größe der N-Atoms, die, neben dem flachen Akzeptorniveau, der Grund dafür ist, dass N als aussichtsreichster Kandidat der Gruppe-V-Elemente für die p-Dotierung von

$\nu (\text{cm}^{-1})$	Defektstruktur	Bemerkung
275	$\text{Zn}_i\text{-N}_\text{O}$	flacher Donator [14, 158]
510	$\text{N}_\text{O}\text{-Zn}_i\text{-O}_i^{\text{db}}$	
974	NNO-Komplex	[99]
1511	$(\text{N}_2)_{\text{Zn}}; (\text{NO})_\text{O}$	[52]
1933-2004	$\text{N}_{\text{Zn}}\text{-N}_\text{O}; (\text{N}_2)_i; (\text{N}_2)_\text{O}$	Donator [102, 158]
2240	$\text{C}\equiv\text{N}$	Donator [28, 98]
2306	N_2 in größerer Vakanz	

Tabelle 4.5.: Übersicht der N-bezogenen Schwingungsmoden im ZnO.

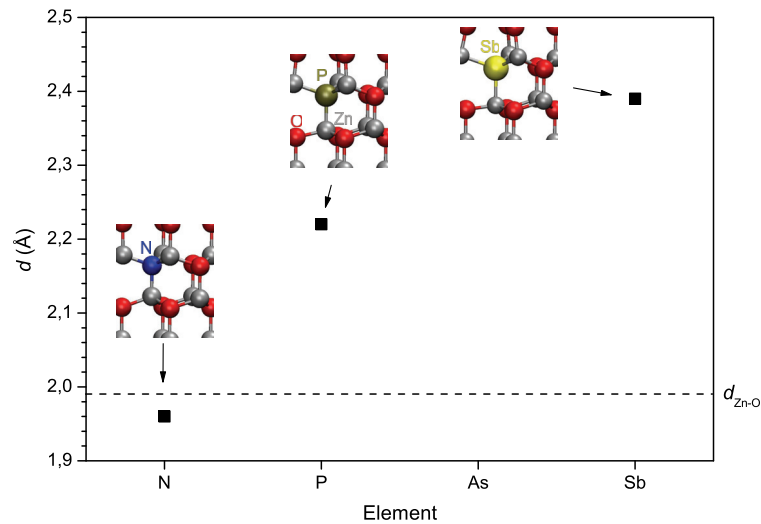


Abbildung 4.22.: Bindungslänge von substitutionell auf einem O-Platz eingebauten Gruppe-V-Elementen zu den umgebenden Zn-Gitteratomen. Nach der Relaxation der Superzelle beträgt die berechnete Bindungslänge d jeweils 1,96 (N), 2,22 (P) bzw. 2,39 Å (Sb), im ungestörten ZnO-Gitter liegt sie bei 1,99 Å.

ZnO gilt [13]. In der Tat zeigen DFT-Rechnungen, dass N_O auf die umgebenden Zn-Gitteratome eine Zugspannung ausübt, die zu einer Verringerung des Abstandes zwischen dem N_O und den umgebenden Zn-Gitteratomen um 1,5 % führt. Zusammen mit der hohen Reaktivität des Stickstoffs kommt es daher zu einer energetisch begünstigten Anlagerung weiterer Atome wie N, O, C oder H [6, 28, 31, 52, 158, 164] bzw. intrinsischen Zwischengitterdefekten, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde.

Eine solche Komplexbildung ist bereits für P unwahrscheinlich. Wie Abb. 4.22 zeigt, weitet P_O das Gitter auf, so dass die Bindungslänge zum nächsten Zn-Gitteratom um 12% im Vergleich zum ungestörten Gitter zunimmt. Die hier beobachteten Komplexstrukturen, vor allem das Einfangen von Zn_i -Defekten, sind also wirklich charakteristisch für N in ZnO. Gleiches gilt für die Bildung der substitutionellen [158] oder interstitiellen [102] N_2 -Moleküle, die auf die hohe Energie der $N \equiv N$ -Bindung zurückgeht.

Elektronisch gesehen bewirkt diese Komplexbildung eine Kompensation der ursprünglichen N_O -Akzeptoren, wie im Fall von N_O-H [6], bzw. deren Einbindung in Donatorkomplexe. Zu diesen zählen die stabileren $(NC)_O^-$ [52], $(N_2)_O^-$ [158], $(N_2)_i^-$ [102] und Zn_i-N_O -Komplexe [14]. Die Bildung solcher Komplexe führt zu der beobachteten schlechten Dotiereffizienz des N in ZnO von 10^{-4} [13]. Ziel muss es daher sein, die Komplexbildung zu unterbinden. Aufgrund der Vielzahl der möglichen Partner gestaltet sich dieses Vorhaben jedoch sehr schwierig. Langfristige Erfolge sind am ehesten von Kodotierungsansätzen zu erwarten, die eine bevorzugte Komplexstruktur vorgeben, die wiederum ein flaches Akzeptorniveau erzeugt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war eine grundlegende und systematische Aufklärung der Mechanismen, die eine stabile p-Dotierung von ZnO verhindern. In diesem Zusammenhang wurde eine Kompensation durch Verunreinigungen, aber auch die Bildung von Defektkomplexen und Phasenausscheidungen, die vor allem die Dotiereffizienz herabsetzen, diskutiert.

In Bezug auf die elektrische Kompensation von Akzeptoren durch Verunreinigungen wurde zunächst eine Ersetzung der üblichen Saphir-Substrate, aus denen bekanntermaßen Al-Atome als Donatoren in die ZnO-Schicht eindiffundieren [18], durch MgO-Substrate untersucht. Anhand von undotierten ZnO-Schichten, die mit gepulster Laserdeposition (PLD) abgeschieden wurden, konnte gezeigt werden, dass (111)-MgO-Substrate für epitaktische, c-orientierte ZnO-Schichten eine sehr gute Alternative zu den c-Saphir-Substraten bilden. Zum einen begünstigt das Zn-terminierte Wachstum auf (111)-MgO den Einbau von N. Zum anderen ist aufgrund der geringeren Gitterfehlanpassung die kristalline Qualität, gemessen an der Phononenhalbwertsbreite der E_2^{high} -Mode, bei ZnO-Schichten auf (111)-MgO sogar um $0,5 \text{ cm}^{-1}$ besser. Nicht zuletzt konnte allein durch den Austausch die quasi-intrinsische Ladungsträgerkonzentration von 5×10^{18} auf $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, also um etwa zwei Größenordnungen, reduziert werden.

Für das Wachstum unpolarer ZnO-Schichten wurden (100)-MgO-Substrate untersucht. Hier konnte bei geeigneten Depositionsbedingungen ein m- bzw. s-orientiertes Wachstum erreicht werden. Allerdings zeigte sich, dass das Wachstum auf dieser Oberfläche durch die geringere Beweglichkeit der Adatome limitiert wurde, was zu verstärktem kolumnaren Wachstum führte.

Ein genaueres Bild der Wachstumsmechanismen ergab die Analyse der druckabhängigen Morphologie der ZnO-Schicht. Hierfür wurde ein Modell entwickelt, welches die Auswirkung des Depositionsdrucks auf die Nukleationskeimdichte und die Eigenschaften der PLD-Plasmawolke betrachtet und so in der Lage ist, die unterschiedlichen Schichtmorphologien zu beschreiben. Die dadurch erreichbare gezielte Abscheidung nanostrukturierter Schichten kann zum einen für moderne optoelektronische Anwendungen verwendet werden, zum anderen bietet sich die Möglichkeit von defektreduzierten ZnO-Schichten durch laterales Überwachsen [71].

Die Einblicke in den Wachstumsprozess führten auch zu einem besseren Verständnis der Probleme bei der Dotierung der Schichten mit Antimon (Sb). Dieses verringert zum einen die Beweglichkeit von Zn-Adatomen, was bereits bei Sb-Konzentrationen oberhalb von 1 at.% zu einer amorphen Schichtstruktur führte. Weiterhin kam es, vor allem durch die Ansammlung von Sb an den Korngrenzen, verstärkt zu lokalen Phasenausscheidungen, die naturgemäß die Dotiereffizienz stark herabsetzen.

Die Ramanspektren der Sb-dotierten Proben wurden von einer Bande im Bereich der longitudinal optischen (LO) Phononen dominiert, ähnlich wie die der N-dotierten Proben. Es wurde gezeigt, dass diese Bande durch eine störstellenresonante Verstärkung der LO-Phononen aufgrund der Fröhlich-Wechselwirkung entsteht. Daher kann diese idealerweise genutzt werden, um Defektniveaus in der Bandlücke zu bestimmen.

Bei den ebenfalls ramanspektroskopisch untersuchten ZnO-Proben mit N-Dotierung ergaben sich noch weitere Einblicke in die Mechanismen der Akzeptorkompensation. Zunächst wurde gezeigt, dass zumindest bei Proben, die mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie gewachsenen wurden, eine starke, systembedingte Verunreinigung mit Kohlenstoff vorliegt. Dessen Cluster bilden zum einen Defekte in der ZnO-Bandlücke, zum anderen kommt es zur Bildung von $C\equiv N$ -Komplexen, wodurch N-Akzeptoren direkt vernichtet werden.

Neben diesen wiederum verunreinigungsbedingten Kompensationsmechanismen wurde jedoch auch gezeigt, wie intrinsische Defekte zur Kompensation der N-Akzeptoren betragen. Durch die Kombination von Dichtefunktionaltheorierechnungen mit der Analyse von Zn-Isotopenverschiebungen in den Ramanspektren von N-dotiertem ZnO, konnte die mikroskopische Struktur von Defekten identifiziert werden, welche die bislang kontrovers diskutierte lokalen Moden bei 275 und 510 cm^{-1} verursachen. Hierbei handelt es sich um Zn_i-N_O und $Zn_i-O_i-N_O$ -Komplexe aus substitutionellen N-Akzeptoren, an die interstitielle Zn- und O-Atome angelagert werden. Auch die Bildung von molekularem N_2 konnte anhand der Mode bei 2306 cm^{-1} gezeigt werden. Insofern konnte festgestellt werden, dass bei einer N-Dotierung eine Vermeidung von Verunreinigungen zwar eine wichtige Rolle spielt, aber letztendlich die Komplexbildung mit intrinsischen Defekten sowie Eigenkompensation das allgemeinere und schwierigere Problem darstellt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass für ein Problem, das der Al-Diffusion aus den Saphir-Substraten, eine Lösung durch den Wechsel zu MgO-Substraten gefunden wurde. Für die Probleme mit den Gruppe-V-Dotanden konnten grundsätzlich zwei sehr unterschiedliche Ursachen festgestellt werden. Während bei Sb eine räumlich homogene Dotierung schwer realisierbar ist, kommt es bei der N-Dotierung durch die Anlagerung weiterer intrinsischer und extrinsischer Defekte zu einer Einbindung der N-Akzeptoren in Defektkomplexe, was die Dotiereffizienz herabsetzt.

Diese Erkenntnisse sollen dabei helfen, die aufgezeigten Probleme bei der p-Dotierung zukünftig gezielter bearbeiten zu können. Bei N könnte etwa ein Kodotierungsansatz verfolgt werden, der bereits eine bevorzugte Komplexstruktur mit Akzeptorcharakter vorgibt. In diesem Zusammenhang können die Schwingungsmoden der identifizierten Defekte als Fingerabdruck-Technik für unerwünschte Komplexe verwendet werden. Langfristig könnte so eine p-Dotierung von ZnO realisierbar sein.

A. Beschreibung des hexagonalen Gitters

Im hexagonalen Gitter wird für eine bessere Sichtbarkeit der symmetrieäquivalenten Ebenen ein redundanter 4. Index eingeführt. Die sich ergebenden Bravais-Indices können in die üblichen Miller-Indices umgerechnet werden. Dabei muss jedoch zwischen Ebenen- und Richtungsindices unterschieden werden.

Die Ebenenindices ($HKIL$) im hexagonalen System ergeben sich aus den Indices (hkl) durch [109, 165]:

$$\begin{aligned} H &= h & I &= -(h + k) \\ K &= k & L &= l \end{aligned}$$

Die Richtungsindices [$UVTW$] hingegen ergeben sich aus den Indices [uvw] zu:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{3}(2u - v) & T &= -(U + V) \\ V &= \frac{1}{3}(2v - u) & W &= w \end{aligned}$$

Somit ergibt sich die Richtung [uvw] bzw. [$UVTW$] senkrecht zur Ebene (hkl) zu

$$\begin{aligned} u &= 2h + k & w &= \frac{3}{2} \frac{a^2}{c^2} \cdot l \\ v &= h + 2k \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} U &= h & T &= -(h + k) \\ V &= k & W &= \frac{3}{2} \frac{a^2}{c^2} \cdot l \end{aligned}$$

mit den Gitterparametern der hexagonalen Gitters a und c . Anders als z.B. im kubischen System muss eine Richtung $[abc]$ also nicht senkrecht auf der Ebene (abc) stehen. Weiterhin hängt der Richtungsindex von dem Faktor $\frac{a^2}{c^2}$ ab, der für das ideale hexagonale Gitter $3/8 = 0,375$ beträgt. Für ZnO ergibt sich hingegen mit $a = 3,2498 \text{ Å}$ und $c = 5,2066 \text{ Å}$ [2] $\frac{a^2}{c^2} = 0,390$.

Für den Ebenenabstand d_{hkl} gilt im hexagonalen Gitter allgemein [166]

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left(\frac{l}{c} \right)^2}} \quad (1.1)$$

Ebene	Miller-Index	Bravais-Index	d (Å)
m	(100)	(10 $\bar{1}$ 0)	2,81
c	(002)	(0002)	2,61
s	(101)	(10 $\bar{1}$ 1)	2,48
r	(102)	(10 $\bar{1}$ 2)	1,91
a	(110)	(11 $\bar{2}$ 0)	1,63
n	(113)	(11 $\bar{1}$ 3)	1,19

Tabelle 1.1.: Ebenen und Ebenenabstände im hexagonalen Zinkoxid-Gitter, die Indizierung ist für jeweils eine Ebene der Ebenenschar angegeben

Speziell für ZnO sind die Abstände der gebräuchlichsten Ebenen in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

Weiterhin kann der Winkel zwischen zwei Ebenen im hexagonalen Gitter allgemein mit der Formel

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2) (h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2)}} \quad (1.2)$$

berechnet werden [166]. Speziell für die gebräuchlichsten Ebenen im ZnO sind die Winkel in Tabelle 1.2 zusammengefasst.

Ebene 1	Ebene 2	Winkel (°)
c	a	90
c	m	90
c	s	62; 118
c	n	47; 133
c	r	43; 137
a	m	30; 90; 150
a	s	40; 90; 140
a	r	54; 90; 126
a	n	43; 69; 111; 137
m	s	28; 64; 116; 152
m	r	47; 70; 110; 133
m	n	51; 90; 129
s	s	52; 81; 99; 128

Tabelle 1.2.: Winkel zwischen wichtigen Ebenen im hexagonalen Zinkoxid-Gitter

Literaturverzeichnis

- [1] MEYER, B. K. ; ALVES, H. ; HOFMANN, D. M. ; KRIEGSEIS, W. ; FORSTER, D. ; BERTRAM, F. ; CHRISTEN, J. ; HOFFMANN, A. ; STRASSBURG, M. ; DWORZAK, M. ; HABOECK, U. ; RODINA, A. V.: Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. In: *physica status solidi (b)* 241 (2004), Nr. 2, S. 231–260
- [2] MORKOÇ, Hadis ; ÖZGÜR Ümit: *Zinc Oxide*. Wiley-VCH, 2009
- [3] ELLMER, M. (Hrsg.) ; KLEIN, A. (Hrsg.) ; RECH, B. (Hrsg.): *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer, 2008
- [4] ZHANG, S. B. ; WEI, S.-H. ; ZUNGER, Alex: Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), Nr. 7, S. 075205
- [5] JANOTTI, Anderson ; WALLE, Chris G. d.: Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. In: *Reports on Progress in Physics* 72 (2009), Nr. 12, S. 126501 (29pp)
- [6] MCCLUSKEY, M. D. ; JOKELA, S. J.: Defects in ZnO. In: *Journal of Applied Physics* 106 (2009), Nr. 7, S. 071101
- [7] KOBAYASHI, Akiko ; SANKEY, Otto F. ; DOW, John D.: Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO. In: *Phys. Rev. B* 28 (1983), Nr. 2, S. 946–956
- [8] MINEGISHI, Kazunori ; KOIWAI, Yasushi ; KIKUCHI, Yukinobu ; YANO, Koji ; KASUGA, Masanobu ; SHIMIZU, Azuma: Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 36 (1997), Nr. Part 2, No. 11A, S. L1453–L1455
- [9] WALLE, Chris G. d.: Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), Nr. 5, S. 1012–1015
- [10] COX, S. F. J. ; DAVIS, E. A. ; COTTRELL, S. P. ; KING, P. J. C. ; LORD, J. S. ; GIL, J. M. ; ALBERTO, H. V. ; VILÃO, R. C. ; PIROTO DUARTE, J. ; CAMPOS, N. Ayres d. ; WEIDINGER, A. ; LICHTI, R. L. ; IRVINE, S. J. C.: Experimental Confirmation of the Predicted Shallow Donor Hydrogen State in Zinc Oxide. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), Nr. 12, S. 2601–2604

- [11] NICKEL, N. H. ; BRENDDEL, K.: Hydrogen density-of-states distribution in zinc oxide. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), Nr. 19, S. 193303
- [12] AOKI, T. ; SHIMIZU, Y. ; MIYAKE, A. ; NAKAMURA, A. ; NAKANISHI, Y. ; HATANAKA, Y.: p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping. In: *physica status solidi (b)* 229 (2002), Nr. 2, S. 911–914
- [13] TSUKAZAKI, Atsushi ; OHTOMO, Akira ; ONUMA, Takeyoshi ; OHTANI, Makoto ; MAKINO, Takayuki ; SUMIYA, Masatomo ; OHTANI, Keita ; CHICHIBU, Shige-fusa F. ; FUKE, Syunrou ; SEGAWA, Yusaburou ; OHNO, Hideo ; KOINUMA, Hideomi ; KAWASAKI, Masashi: Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. In: *Nat Mater* 4 (2005), Nr. 1, S. 42
- [14] LOOK, D. C. ; FARLOW, G. C. ; REUNCHAN, Pakpoom ; LIMPIJUMNONG, Sukit ; ZHANG, S. B. ; NORDLUND, K.: Evidence for Native-Defect Donors in n-Type ZnO. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), Nr. 22, S. 225502
- [15] ERHART, Paul: *Intrinsic Point Defects in Zinc Oxide: Modeling of Structural, Electronic, Thermodynamic and Kinetic Properties*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2006
- [16] JANOTTI, Anderson ; WALLE, Chris G. d.: Native point defects in ZnO. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 76 (2007), Nr. 16, S. 165202
- [17] *Kapitel 7 - Pulsed Laser Deposition of ZnO-Based Thin Films.* In: LORENZ, M.: *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer, 2008, S. 303–357
- [18] MIMILA-ARROYO, J. ; ROMMELUÈRE, J. F. ; BARBÉ, M. ; JOMARD, F. ; TROMSON-CARLI, A. ; GOROCHOV, O. ; MARFAING, Y. ; GALTIER, P.: Growth and Electrical Properties of ZnO Grown by Closed Space Vapor Transport on Sapphire Substrates. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Bd. 864, 2005, S. E1.6.1
- [19] YU, Peter Y. ; CARDONA, Manuel: *Fundamentals of Semiconductors*. 3rd edition. Springer, 2005
- [20] CARDONA, M. (Hrsg.): *Light Scattering in Solids I*. 2nd edition. Springer, 1983
- [21] *Kapitel 2 - Resonance Phenomena.* In: CARDONA, M.: *Light Scattering in Solids II*. Springer, 1982, S. 22–178
- [22] DAMEN, T. C. ; PORTO, S. P. S. ; TELL, B.: Raman Effect in Zinc Oxide. In: *Phys. Rev.* 142 (1966), S. 570
- [23] ARGUELLO, C. A. ; ROUSSEAU, D. L. ; PORTO, S. P. S.: First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals. In: *Phys. Rev.* 181 (1969), S. 1351

- [24] SERRANO, J. ; ROMERO, A. H. ; MANJÓN, F. J. ; LAUCK, R. ; CARDONA, M. ; RUBIO, A.: Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 094306
- [25] *Kapitel 7 - Raman Scattering Spectroscopy and Analyses of III-V Nitride-Based Materials.* In: BERGMAN, Leah ; DUTTA, Mitra ; NEMANICH, Robert J.: *Raman Scattering in Materials Science.* Springer, 2000, S. 273–313
- [26] SCHUMM, Marcel: *ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Diss., 2008
- [27] NICKEL, N. H. ; FLEISCHER, K.: Hydrogen Local Vibrational Modes in Zinc Oxide. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), Nr. 19, S. 197402
- [28] NICKEL, N. H. ; FRIEDRICH, F. ; ROMMELUÈRE, J. F. ; GALTIER, P.: Vibrational spectroscopy of undoped and nitrogen-doped ZnO grown by metalorganic chemical vapour deposition. In: *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005), Nr. 21, S. 211905
- [29] ZEUNER, A. ; ALVES, H. ; HOFMANN, D.M. ; MEYER, B.K. ; HOFFMANN, A. ; HABOECK, U. ; STRASSBURG, M. ; DWORZAK, M.: Optical Properties of the Nitrogen Acceptor in Epitaxial ZnO. In: *physica status solidi (b)* 234 (2002), Nr. 3, S. R7–R9
- [30] FONS, Paul ; TAMPO, Hiroshi ; KOLOBOV, Alexander V. ; OHKUBO, Masataka ; NIKI, Shigeru ; TOMINAGA, Junji ; CARBONI, Roberta ; BOSCHERINI, Federico ; FRIEDRICH, Stephan: Direct Observation of Nitrogen Location in Molecular Beam Epitaxy Grown Nitrogen-Doped ZnO. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), Nr. 4, S. 045504
- [31] LIMPIJUMNONG, Sukit ; LI, Xiaonan ; WEI, Su-Huai ; ZHANG, S.B.: Probing deactivations in Nitrogen doped ZnO by vibrational signatures: A first principles study. In: *Physica B: Condensed Matter* 376-377 (2006), S. 686 – 689
- [32] ERHART, Paul ; ALBE, Karsten: Diffusion of zinc vacancies and interstitials in zinc oxide. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), Nr. 20, S. 201918
- [33] ERHART, Paul ; KLEIN, Andreas ; ALBE, Karsten: First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), Nr. 8, S. 085213
- [34] OHRING, Milton: *The materials science of thin films.* Academic Press, 1992
- [35] HERMAN, Marian A. ; RICHTER, Wolfgang ; SITTER, Helmut: *Springer Series in Materials Science.* Bd. 62: *Epitaxy.* Springer, 2004

- [36] CLAEYSSSENS, Frederik ; CHEESMAN, Andrew ; HENLEY, Simon J. ; ASHFOLD, Michael N. R.: Studies of the plume accompanying pulsed ultraviolet laser ablation of zinc oxide. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 11, S. 6886–6894
- [37] LOUDON, R.: The Raman effect in crystals. In: *Advances in Physics* 13 (1964), S. 423–482
- [38] WILLIAMS, David B. ; CARTER, C. B.: *Transmission Electron Microscopy*. Plenum Press, 1996
- [39] <http://de.wikipedia.org/>
- [40] *Kapitel 5*. In: PERDEW, J. ; KURTH, S.: *Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century*. Springer, 2003, S. 1ff
- [41] GLUBA, Marc A.: *Elektronenspinresonanzuntersuchungen an Zinkoxyd*, Technische Universität Berlin, Diplomarbeit, 2007
- [42] *Kapitel 6*. In: NOGUEIRA, F. ; CASTRO, A. ; MARQUES, M. A. L.: *A Tutorial on Density Functional Theory*. Springer, 2003, S. 218ff
- [43] PERDEW, John P. ; BURKE, Kieron ; ERNZERHOF, Matthias: Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Nr. 18, S. 3865–3868
- [44] KRESSE, G. ; JOUBERT, D.: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Nr. 3, S. 1758–1775
- [45] HAFNER, Jürgen: Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. In: *Journal of Computational Chemistry* 29 (2008), Nr. 13, S. 2044–2078
- [46] DUDAREV, S. L. ; BOTTON, G. A. ; SAVRASOV, S. Y. ; HUMPHREYS, C. J. ; SUTTON, A. P.: Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), Nr. 3, S. 1505–1509
- [47] HUMPHREY, William ; DALKE, Andrew ; SCHULTEN, Klaus: VMD: Visual molecular dynamics. In: *Journal of Molecular Graphics* 14 (1996), Nr. 1, S. 33 – 38
- [48] JANOTTI, Anderson ; SEGEV, David ; WALLE, Chris G. d.: Effects of cation d states on the structural and electronic properties of III-nitride and II-oxide wide-band-gap semiconductors. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 74 (2006), Nr. 4, S. 045202

- [49] THONKE, K. ; SCHIRRA, M. ; SCHNEIDER, R. ; REISER, A. ; PRINZ, G.M. ; FENEBERG, M. ; BISKUPEK, J. ; KAISER, U. ; SAUER, R.: The role of stacking faults and their associated 0.13 eV acceptor state in doped and undoped ZnO layers and nanostructures. In: *Microelectronics Journal* 40 (2009), Nr. 2, S. 210 – 214
- [50] LIMPIJUMNONG, Sukit ; ZHANG, S. B. ; WEI, Su-Huai ; PARK, C. H.: Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic- or Antimony-Doped *p*-Type Zinc Oxide. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), Nr. 15, S. 155504
- [51] WAHL, U. ; CORREIA, J. G. ; MENDONÇA, T. ; DECOSTER, S.: Direct evidence for Sb as a Zn site impurity in ZnO. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), Nr. 26, S. 261901
- [52] LIMPIJUMNONG, Sukit ; LI, Xiaonan ; WEI, Su-Huai ; ZHANG, S. B.: Substitutional diatomic molecules NO, NC, CO, N₂, and O₂: Their vibrational frequencies and effects on *p* doping of ZnO. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Nr. 21, S. 211910
- [53] PETRAVIC, M. ; DEENAPANRAY, P.N.K. ; COLEMAN, V.A. ; JAGADISH, C. ; KIM, K.-J. ; KIM, B. ; KOIKE, K. ; SASA, S. ; INOUE, M. ; YANO, M.: Chemical states of nitrogen in ZnO studied by near-edge X-ray absorption fine structure and core-level photoemission spectroscopies. In: *Surface Science* 600 (2006), Nr. 7, S. L81
- [54] KASCHNER, A. ; HABOECK, U. ; STRASSBURG, M. ; STRASSBURG, M. ; KACZMARCZYK, G. ; HOFFMANN, A. ; THOMSEN, C. ; ZEUNER, A. ; ALVES, H. R. ; HOFMANN, D. M. ; MEYER, B. K.: Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), S. 1909
- [55] BUNDESMANN, C. ; ASHKENOV, N. ; SCHUBERT, M. ; SPEMANN, D. ; BUTZ, T. ; KAIDASHEV, E. M. ; LORENZ, M. ; GRUNDMANN, M.: Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li. In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), S. 1974
- [56] *Die MOCVD-Proben wurden freundlicherweise von J. F. Rommeluère und P. Galtier vom CNRS-LPSC in Meudon zur Verfügung gestellt.*
- [57] *Die Implantationen wurden freundlicherweise von G. Lenk und C. Ronning von der Universität Jena durchgeführt.*
- [58] HABOECK, U. ; HOFFMANN, A. ; THOMSEN, C. ; ZEUNER, A. ; MEYER, B. K.: High-energy vibrational modes in nitrogen-doped ZnO. In: *physica status solidi (b)* 242 (2005), S. R21

- [59] ZENG, Ji N. ; LOW, Juay K. ; REN, Zhong M. ; LIEW, Thomas ; LU, Yong F.: Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition. In: *Applied Surface Science* 197-198 (2002), S. 362
- [60] PORTO, S. P. S. ; KRISHNAN, R. S.: Raman Effect of Corundum. In: *The Journal of Chemical Physics* 47 (1967), S. 1009–1012
- [61] VASHAEI, Z. ; MINEGISHI, T. ; SUZUKI, H. ; HANADA, T. ; CHO, M. W. ; YAO, T. ; SETIAWAN, A.: Structural variation of cubic and hexagonal Mg_xZn_{1-x}O layers grown on MgO(111)/c-sapphire. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 5, S. 054911
- [62] MAZNICHENKO, I. V. ; ERNST, A. ; BOUHASSOUNE, M. ; HENK, J. ; DÄNE, M. ; LÜDERS, M. ; BRUNO, P. ; HERGERT, W. ; MERTIG, I. ; SZOTEK, Z. ; TEMMERMAN, W. M.: Structural phase transitions and fundamental band gaps of Mg_xZn_{1-x}O alloys from first principles. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 80 (2009), Nr. 14, S. 144101
- [63] HARTANTO, A. B. ; NING, X. ; NAKATA, Y. ; OKADA, T.: Growth mechanism of ZnO nanorods from nanoparticles formed in a laser ablation plume. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 78 (2004), S. 299
- [64] LIU, Z. W. ; ONG, C. K. ; YU, T. ; SHEN, Z. X.: Catalyst-free pulsed-laser-deposited ZnO nanorods and their room-temperature photoluminescence properties. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), Nr. 5, S. 053110
- [65] O'HAIRE, R. ; MCGLYNN, E. ; HENRY, M.O. ; MOSNIER, J.-P.: ZnO nanostructured thin films grown by pulsed laser deposition in mixed O₂ / Ar background gas. In: *Superlattices and Microstructures* 42 (2007), Nr. 1-6, S. 468 – 472
- [66] CHERNS, D. ; SUN, Y.: Defect reduction by epitaxial lateral overgrowth of nanorods in ZnO/(0001) sapphire films. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 5, S. 051909
- [67] LORENZ, M. ; Kaidashev, E. M. ; RAHM, A. ; NOBIS, Th. ; LENZNER, J. ; WAGNER, G. ; SPEMANN, D. ; HOCHMUTH, H. ; GRUNDMANN, M.: Mg_xZn_{1-x}O (0 ≤ x < 0.2) nanowire arrays on sapphire grown by high-pressure pulsed-laser deposition. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Nr. 14, S. 143113
- [68] HAUSCHILD, Robert: *ZnO-Nanosäulen als Laseremitter*, Universität Karlsruhe, Diss., 2006
- [69] MITRA, S. S. ; BRAFMAN, O. ; DANIELS, W. B. ; CRAWFORD, R. K.: Pressure-Induced Phonon Frequency Shifts Measured by Raman Scattering. In: *Phys. Rev.* 186 (1969), Nr. 3, S. 942–944

- [70] DECREMPS, Frédéric ; PELLICER-PORRES, Julio ; SAITTA, A. M. ; CHERVIN, Jean-Claude ; POLIAN, Alain: High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), Nr. 9, S. 092101
- [71] CHERNS, D. ; MESHI, L. ; GRIFFITHS, I. ; KHONGPHETSAK, S. ; NOVIKOV, S. V. ; FARLEY, N. ; CAMPION, R. P. ; FOXON, C. T.: Defect reduction in GaN/(0001)sapphire films grown by molecular beam epitaxy using nanocolumn intermediate layers. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 12, S. 121902
- [72] RASBAND, W.S.: *ImageJ*. U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997-2008
- [73] REFSON, K. ; WOGELIUS, R. A. ; FRASER, D. G. ; PAYNE, M. C. ; LEE, M. H. ; MILMAN, V.: Water chemisorption and reconstruction of the MgO surface. In: *Phys. Rev. B* 52 (1995), Nr. 15, S. 10823–10826
- [74] IMAD-UDDIN AHMED, S. ; PERRY, Scott S. ; EL-BJEIRAMI, Oussama: Desorption and Reaction of Water on MgO(100) Studied as a Function of Surface Preparation. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), Nr. 14, S. 3343
- [75] YANAGISAWA, Yasunori: Thermal Desorption of Isotopically Exchanged Molecular Oxygen from UV-Irradiated MgO Surfaces. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 51 (1982), Nr. 3, S. 705–706
- [76] KIM, Jinho ; KIMURA, Toshio ; YAMAGUCHI, Takashi: Sintering of Sb₂O₃-doped ZnO. In: *Journal of Materials Science* 24 (1989), Nr. 1, S. 213–219
- [77] BAYER, G.: Double oxides of antimony pentoxide with spinel structure. In: *Naturwissenschaften* 48 (1961), Nr. 2, S. 46
- [78] ASOKAN, T. ; IYENGAR, G. N. K. ; NAGABHUSHANA, G. R.: Studies on microstructure and density of sintered ZnO-based non-linear resistors. In: *Journal of Materials Science* 22 (1987), S. 2229–2236
- [79] KRASEVEC, Viktor ; TRONTELJ, Marija ; GOLIC, Ljubo: Transmission Electron Microscope Study of Antimony-Doped Zinc Oxide Ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991), Nr. 4, S. 760–766
- [80] WU, Long ; SHEN, Chi-Yen ; CHEN, Ying-Chung ; WEI, Yin-Fang ; CHEN, Mao-Hsiung ; HUANG, Kuang-Chih: The Microstructure of ZnO Varistor Doped with Antimony Oxide. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 30 (1991), Nr. Part 1, No. 11A, S. 2850–2856
- [81] RECNİK, Aleksander ; DANEU, Nina ; WALTHER, Thomas ; MADER, Werner: Structure and Chemistry of Basal-Plane Inversion Boundaries in Antimony Oxide-Doped Zinc Oxide. In: *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001), Nr. 11, S. 2657–2668

- [82] PEITEADO, M. ; FERNÁNDEZ, J. F. ; CABALLERO, A. C.: Incorporación de la fase $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ previamente sintetizada en varistores cerámicos basados en ZnO . In: *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 41 (2002), Nr. 1, S. 92–97
- [83] HUANG, Yanqiu ; LIU, Meidong ; LI, Zhen ; ZENG, Yike ; LIU, Shaobo: Raman spectroscopy study of ZnO -based ceramic films fabricated by novel sol-gel process. In: *Materials Science and Engineering B* 97 (2003), Nr. 2, S. 111 – 116
- [84] FILIPEK, Elzbieta ; DABROWSKA, Grazyna: Unknown Thermal Properties of ZnSb_2O_6 and $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ Compounds. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 94 (2008), S. 195–201
- [85] FILIPEK, Elzbieta ; DABROWSKA, Grazyna: Phase relations up to the solidus line in the part of the Sb-Zn-O system. In: *Central European Journal of Chemistry* 7 (2009), S. 192–196
- [86] CODY, C. A. ; DiCARLO, L. ; DARLINGTON, R. K.: Vibrational and thermal study of antimony oxides. In: *Inorganic Chemistry* 18 (1979), Nr. 6, S. 1572
- [87] GILLIAM, Sean J. ; JENSEN, James O. ; BANERJEE, Ajit ; ZEROKA, Daniel ; KIRKBY, Scott J. ; MERROW, Clifton N.: A theoretical and experimental study of Sb_4O_6 : vibrational analysis, infrared, and Raman spectra. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60 (2004), Nr. 1-2, S. 425 – 434
- [88] NAIDU, B.S. ; PANDEY, M. ; SUDARSAN, V. ; VATSA, R.K. ; TEWARI, R.: Photoluminescence and Raman spectroscopic investigations of morphology assisted effects in Sb_2O_3 . In: *Chemical Physics Letters* 474 (2009), Nr. 1-3, S. 180 – 184
- [89] SPEMANN, Daniel: *Anwendung hochenergetischer Ionenstrahlen in den Materialwissenschaften*, Universität Leipzig, Diss., 2007
- [90] CHENG, Baochang ; TIAN, Baixiang ; SUN, Wei ; XIAO, Yanhe ; LEI, Shuijin ; WANG, Zhanguo: Ordered Zinc Antimonate Nanoisland Attachment and Morphology Control of ZnO Nanobelts by Sb Doping. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 22, S. 96389643
- [91] AMADOR, J. ; GUTIERREZ PUEBLA, E. ; MONGE, M. A. ; RASINES, I. ; RUIZ VALERO, C.: Diantimony tetraoxides revisited. In: *Inorganic Chemistry* 27 (1988), Nr. 8, S. 1367–1370
- [92] GUO, W. ; ALLENIC, A. ; CHEN, Y. B. ; PAN, X. Q. ; CHE, Y. ; HU, Z. D. ; LIU, B.: Microstructure and properties of epitaxial antimony-doped p-type ZnO films fabricated by pulsed laser deposition. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 24, S. 242108

- [93] WANG, J. B. ; ZHONG, H. M. ; LI, Z. F. ; LU, W.: Raman study of N+-implanted ZnO. In: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), S. 101913
- [94] MANJÓN, F. J. ; MARÍ, B. ; SERRANO, J. ; ROMERO, A. H.: Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 5, S. 053516
- [95] TUINSTR, F. ; KOENIG, J. L.: Raman Spectrum of Graphite. In: *The Journal of Chemical Physics* 53 (1970), Nr. 3, S. 1126–1130
- [96] FERRARI, A. C. ; ROBERTSON, J.: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), Nr. 20, S. 14095–14107
- [97] FANCHINI, G. ; TAGLIAFERRO, A. ; MESSINA, G. ; SANTANGELO, S. ; PAOLLETTI, A. ; TUCCIARONE, A.: Vibrational properties and microstructure of reactively sputtered hydrogenated carbon nitrides. In: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), Nr. 3, S. 1155–1165
- [98] BOUCHET-FABRE, B. ; GODET, C. ; LACERDA, M. ; CHARVET, S. ; ZELLAMA, K. ; BALLUTAUD, D.: Stoichiometry and infrared absorption of amorphous a-C_{1-x}N_x:H carbon nitride films. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), Nr. 7, S. 3427–3436
- [99] BERG RASMUSSEN, F. ; ÖBERG, S. ; JONES, R. ; EWELS, C. ; GOSS, J. ; MIRO, J. ; DEÁK, P.: The nitrogen-pair oxygen defect in silicon. In: *Materials Science and Engineering B* 36 (1996), Nr. 1-3, S. 91 – 95
- [100] VILLARRUBIA, J. S. ; RICHTER, Lee J. ; GURNEY, Bruce A. ; HO, W.: Observation of significant nitrogen–oxygen bond weakening in nitric oxide on Rh(100). In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4 (1986), Nr. 3, S. 1487–1490
- [101] COUTINHO, J. ; TORRES, V. J. B. ; BRIDDON, P. R.: Ab initio modeling of Be-H and Zn-H complexes in Si. In: *Physica B: Condensed Matter* 340-342 (2003), S. 664 – 667
- [102] NICKEL, N. H. ; GLUBA, M. A.: Defects in Compound Semiconductors Caused by Molecular Nitrogen. In: *Physical Review Letters* 103 (2009), Nr. 14, S. 145501
- [103] ZIEGLER, J. F. ; BIRSACK, J. P. ; LITTMARK, U.: *The Stopping and Range of Ions in Solids*. New York : Pergamon Press, 1985
- [104] *Spektrum freundlicherweise zur Verfügung gestellt von M. A. Gluba*. 2009
- [105] SCOTT, J. F.: uv Resonant Raman Scattering in ZnO. In: *Phys. Rev. B* 2 (1970), Nr. 4, S. 1209–1211

- [106] REUSS, Frank: *Untersuchung des Dotierverhaltens und der magnetischen Eigenschaften von epitaktischen ZnO-Heterostrukturen*, Universität Ulm, Diss., 2005
- [107] ARTUS, L. ; CUSCO, R. ; ALARCON-LLADO, E. ; GONZALEZ-DIAZ, G. ; MARTIL, I. ; JIMENEZ, J. ; WANG, B. ; CALLAHAN, M.: Isotopic study of the nitrogen-related modes in N⁺-implanted ZnO. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 181911
- [108] CARDONA, Manuel ; THEWALT, M. L. W.: Isotope effects on the optical spectra of semiconductors. In: *Rev. Mod. Phys.* 77 (2005), Nr. 4, S. 1173–1224
- [109] KLEBER, W. ; BAUTSCH, H.-J. ; BOHM, J. ; KLEBER, I.: *Einfuehrung in die Kristallographie*. 13. VEB Verlag Technik Berlin, 1975
- [110] GOTTMANN, Jens: *Dynamik der Schichtabscheidung von Keramiken mit KrF Excimer-Laserstrahlung*, RWTH Aachen, Diss., 2001
- [111] TRIBOULET, R. ; PERRIÈRE, Jacques: Epitaxial growth of ZnO films. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 47 (2003), Nr. 2-3, S. 65 – 138
- [112] KATO, Hiroyuki ; MIYAMOTO, Kazuhiro ; SANO, Michihiro ; YAO, Takafumi: Polarity control of ZnO on sapphire by varying the MgO buffer layer thickness. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), Nr. 22, S. 4562–4564
- [113] PARK, J.S. ; CHANG, J.H. ; MINEGISHI, T. ; LEE, H.J. ; PARK, S.H. ; IM, I.H. ; HANADA, T. ; HONG, S.K. ; CHO, M.W. ; YAO, T.: Growth of Polarity-Controlled ZnO Films on (0001) Al₂O₃. In: *Journal of Electronic Materials* 37 (2008), Nr. 5, S. 736
- [114] MINEGISHI, Tsutomu ; YOO, JungHoon ; SUZUKI, Hideyuki ; VASHAEI, Zahra ; INABA, Katsuhiko ; SHIM, Keesam ; YAO, Takafumi: Selective growth of Zn- and O-polar ZnO layers by plasma-assisted molecular beam epitaxy. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 23 (2005), Nr. 3, S. 1286–1290
- [115] LAUTENSCHLAEGER, Stefan ; EISERMANN, Sebastian ; MEYER, Bruno K. ; CALLISON, Gordon ; WAGNER, Markus R. ; HOFFMANN, Axel: Nitrogen incorporation in homoepitaxial ZnO CVD epilayers. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 3 (2009), Nr. 1, S. 16–18
- [116] MAZOR, A. ; SROLOVITZ, D. J. ; HAGAN, P. S. ; BUKIET ; G., B.: Columnar growth in thin films. In: *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988), Nr. 5, S. 424–427
- [117] WANG, Zhong L.: Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004), Nr. 25, S. R829–R858

- [118] MENSAH, Samuel L. ; KAYASTHA, Vijaya K. ; IVANOV, Ilia N. ; GEOHEGAN, David B. ; YAP, Yoke K.: Formation of single crystalline ZnO nanotubes without catalysts and templates. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 11, S. 113108
- [119] NISTOR, L. C. ; GHICA, C. ; MATEI, D. ; DINESCU, G. ; DINESCU, M. ; TENDELOO, G. V.: Growth and characterization of a-axis textured ZnO thin films. In: *Journal of Crystal Growth* 277 (2005), Nr. 1-4, S. 26–31
- [120] CAGIN, E. ; YANG, J. ; WANG, W. ; PHILLIPS, J. D. ; HONG, S. K. ; LEE, J. W. ; LEE, J. Y.: Growth and structural properties of m-plane ZnO on MgO (001) by molecular beam epitaxy. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 23, S. 233505
- [121] KUNISU, M ; TANAKA, I ; YAMAMOTO, T ; SUGA, T ; MIZOGUCHI, T: The formation of a rock-salt type ZnO thin film by low-level alloying with MgO. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004), Nr. 21, S. 3801–3806
- [122] DECREMPS, F. ; ZHANG, J. ; LIEBERMANN, R. C.: New phase boundary and high-pressure thermoelasticity of ZnO. In: *EPL (Europhysics Letters)* 51 (2000), Nr. 3, S. 268–274
- [123] *Landolt-Börnstein*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg,
- [124] SAITTA, A. M. ; DECREMPS, Frédéric: Unifying description of the wurtzite-to-rocksalt phase transition in wide-gap semiconductors: The effect of *d* electrons on the elastic constants. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), Nr. 3, S. 035214
- [125] SUN, Ye ; FUGE, Gareth M. ; ASHFOLD, Michael N.: Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods. In: *Chemical Physics Letters* 396 (2004), Nr. 1-3, S. 21 – 26
- [126] SUN, Ye ; FUGE, Gareth M. ; ASHFOLD, Michael N.: Growth mechanisms for ZnO nanorods formed by pulsed laser deposition. In: *Superlattices and Microstructures* 39 (2006), S. 33
- [127] CHOOPUN, S. ; VISPUTE, R. D. ; NOCH, W. ; BALSAMO, A. ; SHARMA, R. P. ; VENKATESAN, T. ; ILIADIS, A. ; LOOK, D. C.: Oxygen pressure-tuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire. In: *Applied Physics Letters* 75 (1999), S. 3947–3949
- [128] KAWAKAMI, Mitsuhsa ; HARTANTO, Agung B. ; NAKATA, Yoshiki ; OKADA, Tatsuo: Synthesis of ZnO Nanorods by Nanoparticle Assisted Pulsed-Laser Deposition. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 42 (2003), Nr. Part 2, No. 1A/B, S. L33–L35

- [129] KIM, Kwang-Sik ; KIM, Hyoun W.: Synthesis of ZnO nanorod on bare Si substrate using metal organic chemical vapor deposition. In: *Physica B: Condensed Matter* 328 (2003), Nr. 3-4, S. 368 – 371
- [130] OGATA, K. ; MAEJIMA, K. ; FUJITA, Sz. ; FUJITA, Sg.: Growth mode control of ZnO toward nanorod structures or high-quality layered structures by metal-organic vapor phase epitaxy. In: *Journal of Crystal Growth* 248 (2003), S. 25 – 30
- [131] LI, Wen-Jun ; SHI, Er-Wei ; ZHONG, Wei-Zhuo ; YIN, Zhi-Wen: Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. In: *Journal of Crystal Growth* 203 (1999), Nr. 1-2, S. 186 – 196
- [132] HONIG, Richard E. ; KRAMER, Dean A.: Vapor pressure data for the solid and liquid elements. In: *RCA review* 30 (1969), S. 285–305
- [133] ZANG, C.H. ; ZHAO, D.X. ; TANG, Y. ; GUO, Z. ; ZHANG, J.Y. ; SHEN, D.Z. ; LIU, Y.C.: Acceptor related photoluminescence from ZnO:Sb nanowires fabricated by chemical vapor deposition method. In: *Chemical Physics Letters* 452 (2008), Nr. 1-3, S. 148 – 151
- [134] PAN, X. H. ; GUO, W. ; YE, Z. Z. ; LIU, B. ; CHE, Y. ; HE, H. P. ; PAN, X. Q.: Optical properties of antimony-doped p-type ZnO films fabricated by pulsed laser deposition. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), Nr. 11, S. 113516
- [135] ; Center for Computational Materials Science of the United States Naval Research Laboratory (Veranst.): *Crystal Lattice Structures Web page*. <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>
- [136] DOWNS, R.T. ; HALL-WALLACE, M.: The American Mineralogist Crystal Structure Database. In: *American Mineralogist* 88 (2003), S. 247–250
- [137] ZENG, D. W. ; ZHU, B. L. ; XIE, C. S. ; SONG, W. L. ; WANG, A. H.: Oxygen partial pressure effect on synthesis and characteristics of Sb₂O₃ nanoparticles. In: *Materials Science and Engineering A* 366 (2004), Nr. 2, S. 332 – 337
- [138] ASRYAN, N. A. ; ALIKHANYAN, A. S. ; NIPAN, G. D.: p-T-x Phase Diagram of the Sb-O System. In: *Inorganic Materials* 40 (2004), Nr. 6, S. 626–631
- [139] ZOU, Kai ; QI, Xiao-Ying ; DUAN, Xiao-Feng ; ZHOU, Shao-Min ; ZHANG, Xiao-Hong: Sb-induced bicrystal ZnO nanobelts. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Nr. 1, S. 013103
- [140] SIEBERT, Hans: Ultrarotspektren von Tellursäuren, Telluraten und Antimonaten. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 301 (1959), Nr. 3-4, S. 161–170

- [141] LUCOVSKY, G. ; BRODSKY, M. H. ; BURSTEIN, E.: Extension of a Linear Diatomic-Chain Model for the Calculation of Local-Mode Frequencies in Real Crystals. In: *Phys. Rev. B* 2 (1970), Nr. 8, S. 3295–3302
- [142] REUSS, F. ; KIRCHNER, C. ; GRUBER, Th. ; KLING, R. ; MASCHEK, S. ; LIMMER, W. ; WAAG, A. ; ZIEMANN, P.: Optical investigations on the annealing behavior of gallium- and nitrogen-implanted ZnO. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), S. 3385–3390
- [143] CHEN, Z. Q. ; MAEKAWA, M. ; KAWASUSO, A. ; SAKAI, S. ; NARAMOTO, H.: Annealing process of ion-implantation-induced defects in ZnO: Chemical effect of the ion species. In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006), Nr. 9, S. 093507
- [144] FRIEDRICH, F. ; SIEBER, I. ; NICKEL, N. H.: Influence of structural disorder on the phonon modes in zinc oxide. In: *Superlattices and Microstructures* 42 (2007), S. 52
- [145] CHEN, Z. Q. ; WANG, S. J. ; MAEKAWA, M. ; KAWASUSO, A. ; NARAMOTO, H. ; YUAN, X. L. ; SEKIGUCHI, T.: Thermal evolution of defects in as-grown and electron-irradiated ZnO studied by positron annihilation. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 75 (2007), Nr. 24, S. 245206
- [146] TZOLOV, M. ; TZENOV, N. ; DIMOVA-MALINOVSKA, D. ; KALITZOVA, M. ; PIZZUTO, C. ; VITALI, G. ; ZOLLO, G. ; IVANOV, I.: Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 379 (2000), Nr. 1-2, S. 28 – 36
- [147] CALLEJA, J. M. ; CARDONA, Manuel: Resonant Raman scattering in ZnO. In: *Phys. Rev. B* 16 (1977), Nr. 8, S. 3753–3761
- [148] BERGMAN, Leah ; CHEN, Xiang-Bai ; HUSO, Jesse ; MORRISON, John L. ; HOECK, Heather: Raman scattering of polar modes of ZnO crystallites. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 9, S. 093507
- [149] WAGNER, Markus R. ; BARTEL, Til P. ; KIRSTE, Ronny ; HOFFMANN, Axel ; SANN, Joachim ; LAUTENSCHLÄGER, Stefan ; MEYER, Bruno K. ; KISIELOWSKI, C.: Influence of substrate surface polarity on homoepitaxial growth of ZnO layers by chemical vapor deposition. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 79 (2009), Nr. 3, S. 035307
- [150] LEITE, R. C. C. ; PORTO, S. P. S.: Enhancement of Raman Cross Section in CdS due to Resonant Absorption. In: *Phys. Rev. Lett.* 17 (1966), Nr. 1, S. 10–12
- [151] COLWELL, Priscilla J. ; KLEIN, Miles V.: Wave vector dependence and numerical value of the scattering efficiency for the resonant Raman effect in CdS. In: *Solid State Communications* 8 (1970), Nr. 24, S. 2095 – 2100

- [152] MARTIN, R. M.: Selection rules in Resonance Raman Scattering. In: BALKANSKI, M. (Hrsg.): *Light Scattering in Solids*, Flammarion, Paris, 1971, S. 25
- [153] MARTIN, Richard M. ; DAMEN, T. C.: Breakdown of Selection Rules in Resonance Raman Scattering. In: *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971), Nr. 2, S. 86–88
- [154] MENÉNDEZ, José ; CARDONA, Manuel: Interference effects: A key to understanding forbidden Raman scattering by LO phonons in GaAs. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), Nr. 6, S. 3696–3704
- [155] WANG, Xinqiang ; YANG, Shuren ; WANG, Jinzhong ; LI, Mingtao ; JIANG, Xiuying ; DU, Guotong ; LIU, Xiang ; CHANG, R. P. H.: Nitrogen doped ZnO film grown by the plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition. In: *Journal of Crystal Growth* 226 (2001), Nr. 1, S. 123 – 129
- [156] BRUS, Louis: Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. In: *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986), Nr. 12, S. 2555
- [157] TIAGO, Murilo L. ; NORTHRUP, John E. ; LOUIE, Steven G.: Ab initio calculation of the electronic and optical properties of solid pentacene. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), Nr. 11, S. 115212
- [158] LEE, Eun-Cheol ; KIM, Y.-S. ; JIN, Y.-G. ; CHANG, K. J.: Compensation mechanism for N acceptors in ZnO. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), Nr. 8, S. 085120
- [159] CHEN, Z. Q. ; KAWASUSO, A. ; XU, Y. ; NARAMOTO, H. ; YUAN, X. L. ; SEKIGUCHI, T. ; SUZUKI, R. ; OHDAIRA, T.: Microvoid formation in hydrogen-implanted ZnO probed by a slow positron beam. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), Nr. 11, S. 115213
- [160] YU, J. ; XING, H. ; ZHAO, Q. ; MAO, H. ; SHEN, Y. ; WANG, J. ; LAI, Z. ; ZHU, Z.: The origin of additional modes in Raman spectra of N+-implanted ZnO. In: *Solid State Communications* 138 (2006), S. 502
- [161] SANN, J. ; STEHR, J. ; HOFSTAETTER, A. ; HOFMANN, D. M. ; NEUMANN, A. ; LERCH, M. ; HABOECK, U. ; HOFFMANN, A. ; THOMSEN, C.: Zn interstitial related donors in ammonia-treated ZnO powders. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 76 (2007), Nr. 19, S. 195203
- [162] JANOTTI, Anderson ; WALLE, Chris G. d.: New insights into the role of native point defects in ZnO. In: *Journal of Crystal Growth* 287 (2006), Nr. 1, S. 58 – 65
- [163] *Abbildung freundlicherweise zur Verfügung gestellt von M. A. Gluba.* 2009

- [164] JOKELA, S. J. ; MCCLUSKEY, M. D.: Unambiguous identification of nitrogen-hydrogen complexes in ZnO. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 76 (2007), Nr. 19, S. 193201
- [165] FÖLL, Helmut: *Einführung in die Materialwissenschaft I, Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaft, Universität Kiel*. http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_3/backbone/r3_2_1.html. Version: 2009
- [166] LORETTO, M. H.: *Electron Beam Analysis of Materials*. 2nd edition. Chapman & Hall, London, 1994

Eigene Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge zum Thema dieser Arbeit

Veröffentlichungen

FRIEDRICH, F.; M. A. GLUBA; N. H. NICKEL: Identification of nitrogen and zinc related vibrational modes in ZnO. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 14, S. 141903

FRIEDRICH, F. ; SIEBER, I. ; KLAUS, M. ; GENZEL, CH. ; NICKEL, N.H.: Pulsed-laser deposition of ZnO thin-films on MgO substrates. In: *Physica Status Solidi C* 5 (2008), Nr. 10, S. 3288-3292

FRIEDRICH, F. ; NICKEL, N.H.: Resonant Raman scattering in hydrogen and nitrogen doped ZnO. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), Nr. 11, S. 111903

FRIEDRICH, F. ; SIEBER, I. ; NICKEL, N.H.: The influence of structural disorder on the phonon modes in zinc oxide. In: *Superlattices and Microstructures* 42 (2007), S. 52-54

NICKEL N.H. ; FRIEDRICH F. ; ROMMELUÈRE J.F. ; GALTIER P.: Vibrational spectroscopy of undoped and nitrogen-doped ZnO grown by metalorganic chemical vapor deposition. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), Nr. 21, S. 211905

Konferenzbeiträge

Laser Processing for Semiconductor Devices 2007, Saint-Malo: Pulsed-laser deposition of ZnO thin-films on MgO substrates. FRIEDRICH, F. ; I. SIEBER ; M. KLAUS ; CH. GENZEL ; N. H. NICKEL

DPG Frühjahrstagung Festkörperphysik 2007, Regensburg: Investigation of complex formation in pulsed-laser deposited Sb-doped ZnO thin-films. FRIEDRICH, F. ; N. H. NICKEL

Deutsche Physikerinnentagung 2006, Berlin: Ramanspektroskopie an Phononen im Zinkoxid. FRIEDRICH, FELICE ; N. H. NICKEL

4th International Workshop on ZnO and Related Materials 2006, Gießen: Influence of antimony doping on the properties of pulsed-laser deposited zinc oxide thin-films. FRIEDRICH, F. ; I. SIEBER ; N. H. NICKEL

EMRS Spring Meeting 2006, Nizza: Raman investigation on the disorder activation of silent phonon modes in zinc oxide. FRIEDRICH, F. ; I. SIEBER ; N. H. NICKEL

DPG Frühjahrstagung Festkörperphysik 2006, Dresden: A comparative study of the substrate influence on the structure of pulsed laser-deposited ZnO thin films. FRIEDRICH, FELICE ; INA SIEBER ; NORBERT H. NICKEL

Danksagung

Mein Dank für die Hilfe zum Fertigstellen dieser Arbeit gebührt

- Prof. Dr. Norbert H. Nickel, für das interessante Thema, die spürbare Forscherbegeisterung, sowie die perfekte Balance von Betreuung und Freiraum im Forschungsalltag,
- Prof. Dr. Michael Lehmann, für das stetige Interesse an der Arbeit und die Anregungen zu den tiefergehenden TEM-Analysen,
- Prof. Dr. Walther Fuhs, für die dauerhafte Unterstützung und Ermutigung, und
- Prof. Dr. Bernd Rech, für die sehr guten Arbeitsbedingungen am Institut E-I1 des Helmholtz-Zentrums Berlin.

Weiterhin danke ich im speziellen

- Marc Andy Gluba für extensive DFT-Hilfe, unzählige fruchtbare Diskussionen sowie das Korrekturlesen,
- Dr. Markus Wollgarten, Dr. Ulrike Bloeck, Dr. P. Schubert-Bischoff und Sebastian Schmidt für die TEM-Aufnahmen, die TEM-Probenpräparation und die Unterstützung bei der Auswertung,
- Ina Sieber und Carola Klimm für die SEM-, EDX- und EBSD-Aufnahmen,
- Prof. Dr. Carsten Ronning und Gerald Lenk (U Jena) für die Ionenimplantationen,
- Manuela Klaus und Prof. Dr. Christoph Genzel für die XRD-Aufnahmen und die Unterstützung bei der Auswertung,
- Dr. Jörg Rappich und Kerstin Jacob für Unterstützung bei chemischen Belangen,
- Lars-Peter Scheller und Nadja Becker für die Hall-Effekt-Messungen,
- Marion Krusche, Gerd Winkler und Andreas von Kozierowski für ihre freundliche und kontinuierliche administrative und technische Unterstützung
- Jan Behrends für Latex- und allgemeine Assistenz und Diskussionsbereitschaft

sowie Sebastian-Jakob Kees, Neele und Paul für Ihre Geduld und Aufmunterung.

Wissenschaftlicher Werdegang

1997 Abitur am Friedrich-List-Gymnasium in Berlin-Pankow

1998-2001 Studium der Physik an der Humboldt-Universität zu Berlin

2001-2002 Studium der Physik an der Université de Genève (Erasmus-Stipendium)

2002-2004 Diplomandin an der Humboldt-Universität zu Berlin, in Kooperation mit dem Hahn-Meitner-Institut Berlin, Abteilung Silizium-Photovoltaik
Thema: Dynamik der Ladungsträgerrekombination an P_b -Defekten der c-Si/SiO₂-Grenzfläche

seit 2004 Doktorandin am Hahn-Meitner-Institut Berlin, seit 2009 Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, in Kooperation mit der Technischen Universität Berlin,
davon 2004-2005 und 2008-2009 in Elternzeit