



Dielektrische Funktion im Bereich der Absorptionskante von ZnO und ZnO-MgO- und ZnO-GaO-Mischkristallen untersucht mittels spektroskopischer Ellipsometrie

R.Schmid^{1,*}, C.Bundesmann¹, E.M.Kaidashev^{1,2}, B.Rheinländer¹, M.Lorenz¹, H. v. Wenckstern¹, A.Kasic¹, M.Schubert¹, M.Grundmann¹

¹Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Institut für Experimentelle Physik II, Universität Leipzig, Linnéstraße 5, D-04103 Leipzig
²Mechanics and Applied Mathematics Research Institute, Rostov State University, Russia

* e-mail: pge97ipx@studserv.uni-leipzig.de

Einführung

- ZnO:**
- breittückiger Halbleiter ($E_g \approx 3,4$ eV)
 - hohe Exzitonen-Bindungsenergie ($B_{EX} \approx 60$ meV).
- Anwendung:**
- vielversprechendes Material für die Optoelektronik
 - Laser [1-3] und LED [4-6] im nahen UV-Spektralbereich
 - transparente Kontakte [7]
- Mischkristall:** $Zn_{1-x}Mg_xO$
- Erhöhen des MgO-Anteils $x \rightarrow$ Blauverschiebung der fundamentalen Bandlücke [8].
- Dotierung:**
- n-Leitung durch
 - nichtstöchiometrischen Sauerstoffüberschuss
 - Mischung mit Ga_2O_3

Experimentelles

Probenpräparation

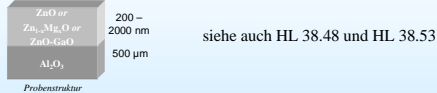
Die ZnO-, $Zn_{1-x}Mg_xO$ - und ZnO-GaO-Schichten wurden mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) auf c-plane Saphir-Substraten hergestellt.

Wachstumsbedingungen:

- Abscheidetemperaturen zwischen 720°C und 840°C
- Sauerstoffpartialdrücke zwischen 10^{-4} mbar und 10^{-1} mbar

Targets:

- 5N ZnO-, 4N MgO- und 4N Ga_2O_3 -Puder
- MgO-Anteile von 5% und 7,5%
- Ga_2O_3 -Anteile von 0,5% und 5%



Messmethode

Spektroskopische Ellipsometrie (J.A. Woollam V.A.S.E. - Ellipsometer in Rotating-Analyzer-Mode)

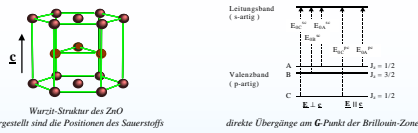
- Spektralbereich: 1 eV bis 5 eV
- Einfallswinkel: 60°, 65°, 70°
- Ellipsometrische Parameter Ψ und Δ :

Amplitudenverhältnis $\tan\Psi$ und Phasenverschiebung Δ der p- und s-polarisierten Anteile der von der Probenoberfläche reflektierten elektromagnetischen Welle:

$$r = (r_p / r_s) = \tan \Psi \exp(i\Delta)$$

r_p und r_s : komplexe Fresnel-Reflexionskoeffizienten

Bandstruktur und Modell-Dielektrische-Funktion



ZnO sowie dessen Mischkristalle mit MgO und Ga_2O_3 kristallisieren in der Wurtzit-Struktur. Diese Materialien sind somit optisch einachsig, wobei die optische Achse parallel zur kristallographischen c-Achse liegt.

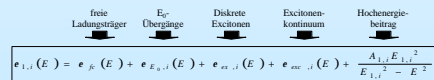
optische Übergänge am Γ -Punkt der Brillouinzone:

- von dem durch Spin-Bahn- und Kristallfeldwechselwirkung dreifach aufgespaltenen höchsten Valenzband zum niedrigen Leitungsband
- verschiedene Polarisierungen in Bezug auf die optische Achse
- freie Exzitonen bezüglich jedes Übergangs

Modell-Dielektrische-Funktion nach Yoshikawa und Adachi [9]

- zusätzlicher Term zur Berücksichtigung höherer energetischer Beiträge

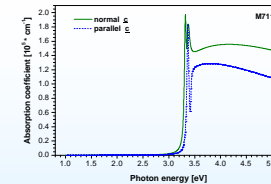
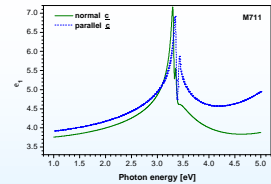
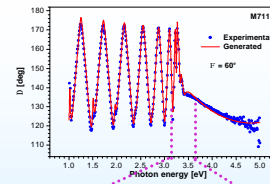
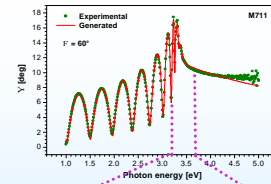
- inhomogene (energieabhängige) Verbreiterungen
- bei ZnO-GaO Beitrag freier Ladungsträger [10]



$$\epsilon_{1,2}(E) = \epsilon_{\infty}(E) + \epsilon_{ex,1}(E) + \epsilon_{ex,2}(E) + \epsilon_{exc}(E) + \epsilon_{hc}(E) + \frac{A_{1,2} E_{1,2}^{-2}}{E_{1,2}^2 - E^2}$$

Für wurtzite Materialien: $i = ||$, o = c-Achse

ZnO

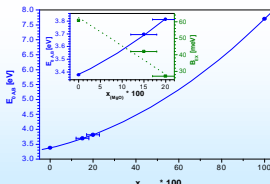
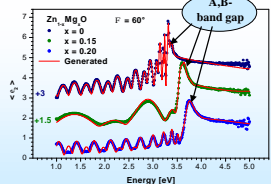


Die Modell-Dielektrische-Funktion wurde simultan an die Mess-Spektren von 4 ZnO-Proben mit unterschiedlichen Dicken angepasst.

- energetische Lage der fundamentalen Bandlücke $E_{0,AB} = (3,377 \pm 0,002)$ eV
- Exzitonen-Bindungsenergie $B_{EX} = (61 \pm 1)$ meV
- für Polarisation parallel beziehungsweise senkrecht zur optischen Achse $\epsilon_{||}$ wurde $\epsilon_{||}(8 \mu\text{eV}) = (3,86 \pm 0,02)$ und $\epsilon_{\perp}(8 \mu\text{eV}) = (3,71 \pm 0,02)$ gefunden
- gute Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur [10-15]

Für die ZnO-Schichten mit Dicken zwischen 630 nm und 830 nm wurden für Probenflächen von ca. 20 nm² Dickeninhomogenitäten im Bereich um 8% ermittelt.

Mischkristall $Zn_{1-x}Mg_xO$

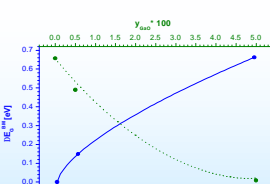
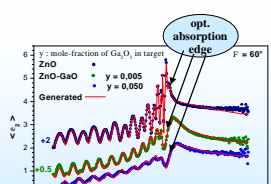


Pseudo-Dielektrische-Funktion ϵ_{∞} für die Mischkristallreihe $Zn_{1-x}Mg_xO$. Die Schichten liegen zwischen 200 nm und 800 nm. Die Spektren sind aus Gründen der Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben.

Mischkristallreihe $Zn_{1-x}Mg_xO$ (vergleichbare Wachstumsbedingungen):

- mit steigendem MgO-Gehalt x
- Abnahme der Amplituden der Übergänge
- Zunahme der Verbreiterung der Übergänge
- starke **Blauverschiebung** der energetischen Lage der fundamentalen Bandlücke $E_{0,AB}$ in Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur [8]
- Beschreibung der Abhängigkeit $E_{0,AB}$ von x durch ein Polynom 2. Grades mit einem Bowing-Parameter $C = (-2,7 \pm 0,2)$ eV
- Verringerung der Exzitonen-Bindungs-Energie B_{EX}

Dotierung ZnO:Ga



Pseudo-Dielektrische-Funktion ϵ_{∞} für die Mischkristallreihe ZnO-GaO. Die Schichten liegen zwischen 700 nm und 1250 nm. Die Spektren sind aus Gründen der Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben.

Mischkristallreihe ZnO - ZnO-GaO (vergleichbare Wachstumsbedingungen):

- mit steigendem Ga_2O_3 -Gehalt im Target y
- starke Abnahme der Amplituden der Übergänge
- Zunahme der Verbreiterung der Übergänge
- Zunahme der Konzentration freier Elektronen bis $n_1 = 3,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ für 5% Ga_2O_3 im Target \rightarrow „band-filling“ (Burstein-Moss-Shift) [16,17].
- Blauverschiebung der Absorptionskante um bis zu $DE_{0,AB} = 0,66$ eV
- Rotverschiebung der energetischen Lage der fundamentalen Bandlücke $E_{0,AB}$
- Bestimmung der Exzitonen-Bindungsenergie nicht möglich (zu geringe Amplituden)

Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

Die Parameter der Modell-Dielektrischen-Funktionen für ZnO, $Zn_{1-x}Mg_xO$ und ZnO-GaO mit wurden mittels spektroskopischer Ellipsometrie bestimmt. Daraus wurden die energetischen Lagen der optischen Übergänge ermittelt.

- $Zn_{1-x}Mg_xO$:**
- mit steigendem Mg-Gehalt
 - Blauverschiebung der fundamentalen Bandlücke
 - Abnahme der Exzitonen-Bindungsenergie
- ▷ Variation der energetische Lage der fundamentalen Bandlücke @ Bandgap-Engineering**
- ZnO-GaO:**
- mit steigendem Ga-Gehalt
 - geringe Variation der optischen Absorptionskante
 - durch hohe Konzentration freier Elektronen \rightarrow Blauverschiebung der Absorptionskante (Burstein-Moss-Shift)
 - \rightarrow Rotverschiebung der fundamentalen Bandlücke
- ▷ Variation der n-Dotierung bei konstanter energetischer Lage der optischen Absorptionskante**

Literatur

- [1] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, T. Goto, Appl. Phys. Lett. 70, 2230 (1997)
- [2] P. Yu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtsuno, H. Koinuma, Y. Segawa, J. Cryst. Growth, 184/185, 601 (1998)
- [3] R. K. Thareja, A. Mitra, Appl. Phys. B, 71, 181-184 (2000)
- [4] T. Aoki, Y. Hatanaka, D. C. Look, Appl. Phys. Lett., 76, No. 22 (2000)
- [5] Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang, S. Q. Feng, Appl. Phys. Lett., 78, No. 4 (2001)
- [6] X.-L. Guo, J.-H. Choi, H. Tabata, T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., 40, Pt. 2, No. 3A (2001)
- [7] C. F. Klingshirn, Semiconductor Optics (Springer, Germany, 1997)
- [8] J. H. Kang, Y. R. Park, K. J. Kim, Solid State Comm., 115, 127-130 (2000)
- [9] H. Yoshikawa, S. Adachi, J. Appl. Phys., 36, 6237-6243 (1997)
- [10] F. Stern, Phys. Rev., 133, No. 6A (1964)
- [11] V. Srikant, D. R. Clarke, J. Appl. Phys., 81, No. 9 (1997)
- [12] P. L. Washington, H. C. Ong, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, Appl. Phys. Lett., 72, No. 25 (1998)
- [13] G. E. Jellison Jr., A. A. Boatner, Phys. Rev. B, 58, No. 7 (1998)
- [14] X. W. Sun, H. S. Kwok, J. Appl. Phys., 86, No. 1 (1999)
- [15] K. Postava, H. Sueki, M. Aoyama, T. Yamaguchi, Ch. Ino, Y. Igasaki, J. Appl. Phys., 87, No. 11 (2000)
- [16] N. Ueda, H. Masuda, H. Hoshino, H. Kawazoe, J. Appl. Phys., 84, No. 11 (1998)
- [17] K. Seeger, Semiconductor Physics (Springer, Germany, 1999)
- [18] Landolt-Börnstein (Springer, Germany, 1999-2002)