Phonons and plasmons in ZnO-based alloy and doped ZnO thin films studied by infrared spectroscopic ellipsometry and Raman scattering spectroscopy

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig genehmigte DISSERTATION zur Erlangung des akademischen Grades Doctor rerum naturalium Dr. rer. nat.

> vorgelegt von Carsten Bundesmann geboren am 06. Juni 1973 in Wurzen

Gutachter:

Prof. Dr. M. Grundmann (Universität Leipzig)Prof. Dr. W. Grill (Universität Leipzig)Prof. Dr. H. Arwin (Linköpings Universitet, Schweden)

Tag der Verleihung 21.11.2005

Berichte aus der Physik

Carsten Bundesmann

Phonons and plasmons in ZnO-based alloy and doped ZnO thin films studied by infrared spectroscopic ellipsometry and Raman scattering spectroscopy

> Shaker Verlag Aachen 2006

Bibliographic information published by Die Deutsche Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data is available in the internet at <u>http://dnb.ddb.de</u>.

Zugl.: Leipzig, Univ., Diss., 2005

Copyright Shaker Verlag 2006

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-4730-0 ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9 Internet: www.shaker.de • eMail:info@shaker.de

Bibliographische Beschreibung

Bundesmann, Carsten:

"Phonons and plasmons in ZnO-based alloy and doped ZnO thin films studied by infrared spectroscopic ellipsometry and Raman scattering spectroscopy"

Universität Leipzig, Dissertation 181 S., 186 Lit., 94 Abb., 46 Tab.

Referat:

Die vorliegende Arbeit berichtet über die umfassende Untersuchung der Eigenschaften von Phononen und Plasmonen in ZnO-basierten Mischkristall- und dotierten ZnO-Filmen unter Verwendung der spektroskopischen Infrarotellipsometrie und der Raman-Streuung. Gegenstand der Untersuchungen sind einkristalline (Mg,Cd)ZnO-Mischkristall-, (N,Li,P,Sb,Ga,Al)-dotierte ZnO- und (Mn,Fe,Co,Ni,Cu)ZnO-Mischkristallfilme, die mit gepulster Laserdeposition auf Saphirsubstraten abgeschieden wurden. Zum Vergleich werden polykristalline ZnO-Filme auf Silizium, Glas und flexiblen Folien, sowie kommerziell erhältliche ZnO-Einkristalle betrachtet. Außerdem wird die Entwicklung einer in-situ-Raman-Sonde zur Überwachung von Dünnschichtwachstumsprozessen beschrieben.

Mit der spektroskopischen Infrarotellipsometrie werden unter Verwendung von parametrisierten dielektrischen Funktionen Phononen- und Plasmonenparameter, sowie Schichtdicken der Filme bestimmt. Die Raman-Streuung ist eine zur Infrarotellipsometrie komplementäre Methode zur Untersuchung von Phononen- und Plasmoneneigenschaften.

Ausgehend von der Betrachtung undotierter ZnO-Filme werden die Änderungen der Phononenmoden bei Einbau von Mischkristall- oder Dotieratomen untersucht. aus denen Aussagen über die Kristallqualität und über den Einbau der Mischkristalloder Dotieratome abgeleitet werden. Im Mischsystem $Mg_xZn_{1-x}O$ tritt ein Phasenübergang von der Wurtzit- (ZnO, vierfach koordiniert) zur Kochsalzstruktur (MgO, 6-fach koordiniert) auf. Beim Phasenübergang wird ein sprunghafter Anstieg der Polarität der Phononen beobachtet. Für die (N,Li,P,Sb,Ga,Al)-dotierten ZnO-Filme, $Cu_xZn_{1-x}O$ - und $Co_xZn_{1-x}O$ -Mischkristallfilme werden Plasmonenbeiträge in den Ellipsometriespektren detektiert. Die daraus bestimmten Ladungsträgerdichten stimmen gut mit denen aus elektrischen Halleffektmessungen überein. Die optischen Beweglichkeiten sind anisotrop, wobei die optische Beweglichkeit für die Polarisation senkrecht zur optischen Achse stets größer als die optische Beweglichkeit für die Polarisation parallel zur optischen Achse ist. Mit der Raman-Streuung werden zusätzliche Moden beobachtet, die tendenziell dem Einbau einzelner Elemente (Mg, Cd, Li, Sb, Ga, Mn, Fe) oder Defekten, die durch den Einbau unterschiedlicher Elemente entstehen, zugeordnet werden können. Die experimentellen Ergebnisse werden mit Modellrechnungen verglichen.

Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse zur Dissertation

"Phonons and plasmons in ZnO-based alloy and doped ZnO thin films studied by infrared spectroscopic ellipsometry and Raman scattering spectroscopy"

(Phononen und Plasmonen in ZnO-basierten Mischkristall- und dotierten ZnO-Dünnfilmen untersucht mit spektroskopischer Infrarotellipsometrie und Raman-Spektroskopie)

der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig, eingereicht von Carsten Bundesmann, angefertigt am Institut für Experimentelle Physik II, Abteilung Festkörperoptik und -akustik, Mai 2005

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit berichtet über die umfassende Untersuchung der Eigenschaften von langwelligen Phononen und Plasmonen in Zinkoxid(ZnO)-Mischkristallfilmen und dotierten ZnO-Filmen unter Verwendung der spektroskopischen Infrarotellipsometrie (IRSE) und der Raman-Spektroskopie. ZnO-basierte Mischkristalle oder dotiertes ZnO können interessante physikalische Eigenschaften besitzen, zum Beispiel eine mit der Zusammensetzung variierende Bandlücke in den Mischsystemen $Mg_xZn_{1-x}O$ oder $Cd_xZn_{1-x}O$, *n*- und *p*-Typ Leitfähigkeit in (Al,Ga)- beziehungsweise (Li,N,P,Sb)-dotiertem ZnO oder Ferromagnetismus in $A_xZn_{1-x}O$ -Mischsystemen (A: Mn, Fe, Co, Ni oder Cu). Diese Eigenschaften sind vielversprechend für mögliche Anwendungen, zum Beispiel in Halbleiterbauelementen für die Optoelektronik oder für die Spintronik. Zu bemerken ist, dass reproduzierbare *p*-Typ Leitfähigkeit noch nicht erreicht ist. Weiterhin ist der Zusammenhang zwischen Ferromagnetismus und der Dotierung mit den 3d-Übergangsmetallen zur Zeit noch nicht geklärt.

Gegenstand der hier beschriebenen Untersuchungen sind einkristalline (Mg,Cd,Mn,Fe,Co,Ni,Cu)ZnO- und (Li,N,Al,P,Ga,Sb)-dotierte ZnO-Filme, die mit gepulster Laserdeposition (PLD) auf Saphirsubstraten abgeschieden wurden. Zum Vergleich werden polykristalline ZnO-Filme auf Silizium, auf Glas und auf Polyimidfolie, sowie kommerziell erhältliche ZnO-Einkristalle betrachtet. Außerdem werden die gepressten Targets, die zur Abscheidung der Dünnfilme verwendet wurden, untersucht.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung und Aufklärung des Einflusses von Komposition und Dotierstoffkonzentration auf die Eigenschaften von Phononen und Plasmonen in den oben genannten Dünnfilmen. Daraus werden Aussagen über grundlegende physikalische Eigenschaften, wie Kristallgüte, Verspannung, Einbauverhalten der Fremdatome, Dichte und Beweglichkeit der freien Ladungsträger bestimmt.

Die spektroskopische Ellipsometrie misst die Anderung des Polarisationszustandes von linear polarisiertem Licht bei Reflexion (oder Transmission). Unter Verwendung von parametrisierten dielektrischen Funktionen ('Model dielectric functions (MDFs)') werden die Parameter der dielektrischen Funktionen und Schichtdicken der Filme bestimmt. Die Parameter der dielektrischen Funktion im infraroten Spektralbereich sind die Frequenzen der transversal (TO) und longitudinal optischen (LO) Phononen und deren Verbreiterungen, die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante, die Plasmafrequenz und deren Verbreiterung. ZnO kristallisiert in der hexagonalen Wurtzitstruktur, so dass zwischen den Parametern der dielektrischen Funktionen für die Polarisation parallel (Phononen mit A_1 -Symmetrie) beziehungsweise senkrecht zur optischen Achse (Phononen mit E_1 -Symmetrie) unterschieden werden muss. Die Plasmafrequenz und deren Verbreiterung sind verknüpft mit der Dichte der freien Ladungsträger, deren optischer Beweglichkeit und ihrer effektiven Masse. Optische Beweglichkeit und effektive Masse können anisotrop sein. Die Raman-Spektroskopie basiert auf dem Prinzip der inelastischen Lichtstreuung an optischen Phononen. Sie wird komplementär zur Infrarotellipsometrie bei der Bestimmung der langwelligen Phononen eingesetzt. Die strukturellen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung der Filme werden ergänzend mittels Röntgenbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie beziehungsweise Rutherfordstreuung in Verbindung mit teilcheninduzierter Emission von Röntgenoder Gammastrahlung untersucht. Zu Vergleichszwecken werden die Ladungsträgerkonzentrationen und Hall-Beweglichkeiten mittels Halleffektmessungen bestimmt. Zum Verständnis der beobachteten Phononenmoden beim Einbau von Fremdatomen in ZnO und des kompositionsabhängigen Verhaltens der Phononenmoden in ZnObasierten Mischkristallen werden Modellrechnungen durchgeführt.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen grundlagenphysikalischen Untersuchungen lassen sich in die folgenden Schwerpunkte gliedern:

- Untersuchung des Einflusses von Fremdatomen auf die Eigenschaften von langwelligen Phononen und Plasmonen in ZnO-basierten Mischkristallfilmen und in dotierten ZnO-Filmen zur Gewinnung von Aussagen über den Einbau der Fremdatome, die Kristallqualität und die Eigenschaften freier Ladungsträger [1,2,3,4].
- Untersuchung des Phasenübergangs zwischen Wurtzit- und Kochsalzstruktur und dessen Einfluss auf die langwelligen Phononen am Beispiel des Mischsystems Mg_xZn_{1-x}O [1,4].
- Bestimmung des vollständigen infrarotdielektrischen Tensors einschließlich der Kristallorientierung von hexagonalen Filmen mittels verallgemeinerter Ellipsometrie am Beispiel von a-achsenorientierten ZnO- und Mg_xZn_{1-x}O-Filmen [5].

In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten experimentellen Ergebnisse geordnet nach Probengruppen dargestellt.

2. Undotierte ZnO-Filme und ZnO-Einkristalle

Zunächst werden nominell undotierte ZnO-Filme auf unterschiedlichen Substraten mit der spektroskopischen Infrarotellipsometrie und der Raman-Spektroskopie charakterisiert [2]. Die untersuchten Filme wurden mit PLD auf Saphir- oder auf Siliziumsubstraten sowie mit Magnetronsputtering auf metallisiertem Glas oder auf metallisierter Polyimidfolie abgeschieden. Zum Vergleich werden kommerziell erhältliche ZnO-Einkristalle betrachtet.

Die Phononenmoden der ZnO-Filme auf Saphir sind vergleichbar mit denen der ZnO-Einkristalle. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die kristalline Qualität der ZnO-Filme vergleichbar mit denen der ZnO-Einkristalle ist. Diese Schlussfolgerung wird durch Elektronenmikroskopie, Elektronen- und Röntgenbeugungsexperimente bestätigt [2]. Im Gegensatz zu den ZnO-Filmen auf Saphir zeigen die ZnO-Filme auf Silizium in den Elektronenmikroskopieaufnahmen ein kolumnares Wachstum, was sich in größeren Verbreiterungen der Phononenmoden in der infrarotdielektrischen Funktion niederschlägt. Aus dem Vergleich der Verbreiterungen in verschiedenen ZnO-Filmen, die mit unterschiedlichen Züchtungsparametern auf Silizium abgeschieden wurden, wird gefunden, dass die Verbreiterungen am kleinsten sind, wenn der Sauerstoffpartialdruck zwischen p = 0, 1 mbar und p = 0, 3 mbar liegt und eine Substrattemperatur von $T \sim 675^{\circ}$ C gewählt wird. Für die ZnO-Filme auf metallisiertem Glas oder metallisierter Folie wird eine geringere kristalline Qualität festgestellt, was sich insbesondere daran zeigt, dass zur Beschreibung der experimentellen Ellipsometriedaten eine isotrope dielektrische Funktion ausreicht.

Bei uniaxialen Proben, bei denen die c-Achse parallel zur Probennormale ist (c-achsenorientiert), können mit der Infrarotellipsometrie nicht alle infrarotaktiven Moden detektiert werden. Speziell die $A_1(TO)$ -Mode ist nicht und die $E_1(LO)$ -Mode nur beschränkt zugänglich. Um diese Beschränkungen zu umgehen, wird hier erstmalig die verallgemeinerte Infrarotellipsometrie für a-achsenorientierte ZnO-Filme angewendet. Damit gelingt es, den kompletten infrarotdielektrischen Tensor, die Orientierung der optischen Achse des a-achsenorientierten ZnO-Films und des Saphirsubstrats, und die Dicke des ZnO-Films unabhängig voneinander zu bestimmen [5]. Die Phononenmoden und Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten der a-achsenorientierten ZnO-Filme sind vergleichbar mit den bestimmbaren Größen der *c*-achsenorientierten ZnO-Filme. Die mit der verallgemeinerten Infrarotellipsometrie bestimmten Orientierungen des Substrats und des a-achsenorientierten ZnO-Films stimmen innerhalb des Fehlertoleranzen (etwa 1° für die Winkel, die mit der verallgemeinerten Infrarotellipsometrie gemessen wurden) mit den Angaben des Substratherstellers beziehungsweise mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungsexperimente überein.

Außerdem werden temperatur
abhängig Raman-Spektren für die ZnO Einkristalle im Bereich von Zimmertemperatur bis
 $T \sim 400^{\circ} {\rm C}$ gemessen und das Temperaturverhalten der Phononen
moden mit einem empirischen Modell beschrieben.

3. (Mg,Cd)ZnO-Mischkristallfilme

Für Mg_xZn_{1-x}O-Filme wird die Kompositionsabhängigkeit der langwelligen Phononen im Kompositionsbereich $0 \le x \le 1$ bestimmt [1,4]. Besonders interessant am Mischsystem Mg_xZn_{1-x}O ist, dass ZnO in der hexagonalen Wurtzitstruktur (vierfach koordiniert), MgO jedoch in der kubischen Kochsalzstruktur (sechsfach koordiniert) kristallisiert. Deshalb wird ein Phasenübergang mit Koordinationswechsel erwartet. Röntgenbeugungsexperimente zeigen, dass der Phasenübergang in den untersuchten Mg_xZn_{1-x}O-Filmen im Kompositionsbereich 0, 53 < x < 0, 69 auftritt.

Für die hexagonalen *c*-achsenorientierten $Mg_xZn_{1-x}O$ -Filme ($x \le 0, 53$) wird ein Einmodenverhalten mit einer zusätzlichen schwachen Mode jeweils für die Phononen mit A₁- und E₁-Symmetrie beobachtet. Die Phononen der kubischen $Mg_xZn_{1-x}O$ -Filme ($x \ge 0, 69$) zeigen ein Einmodenverhalten. Die Phononenmoden mit A₁-Symmetrie der hexagonalen Filme und die Phononenmoden der kubischen Filme verschieben sich annähernd linear mit dem Mg-Molanteil x. Im Gegensatz dazu zeigen die Phononenmoden mit E₁-Symmetrie ein nichtlineares Verhalten, welches sich mit 'Modified-random-element-isodisplacement' (MREI)-Modellrechnungen gut beschreiben lässt [6].

Beim Phasenübergang wird neben dem diskontinuierlichen Verhalten der TO-Moden eine sprunghafte Vergrößerung der Aufspaltung der TO-LO-Moden beobachtet, welche hier dem Koordinationswechsel zugeordnet wird. Damit verbunden ist die sprunghafte Veränderung der statischen Dielektrizitätskonstante. Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften werden anhand der Vergrößerung der reduzierten Exzitonenmasse beim Phasenübergang diskutiert.

Des Weiteren werden hexagonale *a*-achsenorientierte $Mg_xZn_{1-x}O$ -Filmen mit der verallgemeinerten Infrarotellipsometrie untersucht, um entsprechend den Untersuchungen an *a*-achsenorientierten ZnO-Filmen (siehe Abschnitt 2) Zugang zum kompletten infrarotdielektrischen Tensor und zur Kristallorientierung zu bekommen. Die Untersuchungen zeigen jeweils drei Moden mit A₁- und E₁-Symmetrie. Jeweils eine der Moden konnte einer Mischmode im ternären Kristall zugeordnet werden, deren Ursprung in der lokalen Mode der Mg-Atome im ZnO-Gitter liegt. Eine andere Mode ist vermutlich auf Ordnungseffekte oder Gitterstörungen zurückzuführen.

Mögliche Anwendungen der Ergebnisse, die an den $Mg_xZn_{1-x}O$ -Filmen gewonnen wurden, werden an einer $ZnO/Mg_xZn_{1-x}O$ -Heterostruktur und einer $Mg_xZn_{1-x}O$ -Mikrostruktur demonstriert.

Im Rahmen dieser Arbeit werden auch $\operatorname{Cd}_x \operatorname{Zn}_{1-x} O$ -Filme untersucht. Der Cd-Molanteil ist $x \leq 0,01$, da $\operatorname{Cd}_x \operatorname{Zn}_{1-x} O$ -Filme mit größerem Cd-Molanteil nicht zur Verfügung standen. Die Ursache für den begrenzten Cd-Molanteil ist der geringe Übertrag des Cadmiums vom PLD-Target in die $\operatorname{Cd}_x \operatorname{Zn}_{1-x} O$ -Filme von nur etwa 10%. Die Phononenmoden der $\operatorname{Cd}_x \operatorname{Zn}_{1-x} O$ -Filme mit $x \leq 0,01$ sind vergleichbar mit denen der undotierten ZnO-Filme auf Saphir. Eine leichte Verschiebung der Phononenmoden zu geringeren Wellenzahlen wird beobachtet, welche dadurch erklärt wird, dass die Wellenzahlen der Phononenmoden von CdO kleiner sind als die Wellenzahlen der Phononenmoden von ZnO.

4. (Li,N,Sb,P,Ga,Al)-dotierte ZnO-Filme

Hauptziele der Untersuchungen der dotierten ZnO-Filme sind die Bestimmung der Parameter der freien Ladungsträger und die Beobachtung eventuell auftretender elementspezifischer zusätzlicher Phononenmoden. Speziell die Ga- und Al-dotierten ZnO-Filme sind hochleitfähig [7,8], so dass bei der Analyse ihrer Ellipsometriespektren die Beiträge freier Ladungsträger berücksichtigt werden müssen. Unter Annahme einer isotropen effektiven Masse von $m^* = 0,28m_e$ werden die Ladungsträgerdichten im Bereich von $N \sim 5 \times 10^{17} \text{cm}^3$ bis $N \sim 5 \times 10^{19} \text{cm}^3$ sowie die optischen Beweglichkeiten im Bereich bis 60cm²/Vs bestimmt. Der Vergleich der Ladungsträgerdichten mit den entsprechenden Ergebnissen der Halleffektmessungen zeigt eine gute quantitative Übereinstimmung. Für die optischen Beweglichkeiten wird eine qualitative Übereinstimmung mit den Hallbeweglichkeiten beobachtet. Die Analyse der Ellipsometriespektren zeigt auch eine Anisotropie der optischen Für alle dotierten ZnO-Filme, deren Ladungsträgerbeiträge Beweglichkeiten. oberhalb der Detektionsgrenze ($N \sim 5 \times 10^{17} \text{cm}^3$) der Infrarotellipsometrie liegt, wird festgestellt, dass die optische Beweglichkeit für die Polarisation senkrecht zur optischen Achse größer ist als die optische Beweglichkeit für die Polarisation parallel zur optischen Achse.

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie werden zusätzliche Moden detektiert, die dem Einbau der Dotieratome oder dadurch verursachten Defekten zugeordnet werden können. Zusätzliche Moden, die bisher dem Einbau von N zugeordnet wurden [9], werden auch in Li-, Al-, P- oder Sb-dotierten ZnO-Filmen beobachtet. Deshalb werden diese zusätzlichen Moden hier defektinduzierten Moden zugeordnet. Diese Zuordnung wird durch neueste theoretische Betrachtungen unterstützt [10]. Darüber hinaus werden auch zusätzliche Moden beobachtet, die tendenziell ihre Ursache im Einbau von Li, Sb, Ga oder Al haben [3]. Der Vergleich der experimentell beobachteten zusätzlichen Moden mit den Ergebnissen von Modellrechnungen für lokale Moden bestätigt diese Zuordnung teilweise.

5. (Mn,Fe,Co,Ni,Cu)ZnO-Mischkristallfilme

Gegenstand der Untersuchungen sind $A_x Zn_{1-x}O$ -Mischkristallfilme (A: Mn, Fe, Co, Ni, Cu) mit geringen Beimengungen von Mn (0,01 < x < 0,14), Fe (0,05 < x < 0,08), Co (0,16 < x < 0,20), Ni (x < 0,02) oder Cu (x < 0,01). Die ZnO-Moden verschieben sich nicht oder nur geringfügig beim Einbau dieser Elemente, was durch die ähnlichen atomaren Massen der Fremdatome (54,9 amu bis 65,5 amu) und des substituierten Zn-Atoms (65,39 amu) erklärt wird. Allerdings treten in den Raman-Spektren der $A_x Zn_{1-x}O$ -Filme zusätzliche Moden auf, die dem Einbau der Mischatome in ZnO oder dadurch verursachten Defekten zugeordnet

werden. Einige der zusätzlichen Moden erscheinen unabhängig davon, welches der Elemente A eingebaut wird, was auf die nur leicht variierenden atomaren Massen der Elemente (54,9 amu bis 65,5 amu) zurückgeführt werden könnte. Es gibt auch zusätzliche Moden, die nur beim Einbau spezieller Elemente, zum Beispiel Mn oder Fe, auftreten.

Des Weiteren werden in den Ellipsometriespektren der $\text{Co}_x \text{Zn}_{1-x}$ O- und $\text{Cu}_x \text{Zn}_{1-x}$ O-Filme Beiträge freier Ladungsträger mit einer Ladungsträgerdichte bis maximal $N \sim 8 \times 10^{18} \text{cm}^3$ beobachtet. Die Ladungsträgerdichten aus der Analyse der Ellipsometriespektren stimmen gut mit denen aus Halleffektmessungen überein, und die optischen Ladungsträgerbeweglichkeiten zeigen erneut die in Abschnitt 4 beschriebene Anisotropie.

6. Methodische Weiterentwicklung

Weiterhin wird die Entwicklung einer in-situ-Raman-Sonde zur Überwachung von Dünnschicht-Wachstumsprozessen beschrieben [11], die bereits erfolgreich bei der industriellen Abscheidung von CuInSe₂-Absorberschichten für Dünnschichtsolarzellen eingesetzt wird. Mit der in-situ-Raman-Sonde wurde die Temperaturabhängigkeit der Phononenmoden der ZnO-Einkristalle bestimmt (siehe Abschnitt 2). Darauf aufbauend könnte die in-situ-Raman-Sonde auch zur Beobachtung der Veränderungen von PLD-Targets während der Abscheidung von dotierten ZnO-Filmen oder ZnO-Mischkristallfilmen eingesetzt werden. So könnten Aussagen über die zeitliche Veränderung der Temperatur und Zusammensetzung des Targets abgeleitet werden, welche wiederum Rückschlüsse auf die Ursachen für auftretende Inhomogenitäten in den abgeschiedenen Filmen geben könnten.

7. Ausblick

Mit den oben beschriebenen Ergebnissen der Untersuchungen an ZnO-basierten Mischkristallfilmen und an dotierten ZnO-Filmen lassen sich folgende interessante Aufgabenstellungen ableiten, die Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein könnten:

- Untersuchung des Phasenübergangs anhand des kompositionsabhängigen Verhaltens der Phononen in $Cd_xZn_{1-x}O$ -Filmen im Kompositionsbereich $0 \le x \le 1$.
- Aus den Kenntnissen über den Einfluss des Einbaus von Fremdatomen auf die Phononenmoden des ZnO oder das Auftreten zusätzlicher Moden in den Spektren der ZnO-Filme können Aussagen über den Einbau von Fremdatomen in ZnO-basierten Mikro- oder Heterostrukturen unter Verwendung der Raman-Spektroskopie abgeleitet werden.
- Unter Verwendung der in dieser Arbeit bestimmten Beiträge der Phononen zur infrarotdielektrischen Funktion ist es möglich, die Parameter der freien

Ladungsträger einzelner Schichten in ZnO-basierten Heterostrukturen kontaktlos und zerstörungsfrei zu bestimmen. Dieser Ansatz wurde bereits erfolgreich am Beispiel der Gruppe-III Nitride demonstriert [12].

8. Literatur

- C. Bundesmann, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, M. Lorenz,
 E. M. Kaidashev, M. Grundmann, N. Ashkenov, H. Neumann, G. Wagner,
 Appl. Phys. Lett. 81, 2376-2378 (2002).
- N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz,
 E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner,
 H. Neumann, J. Appl. Phys. 93, 126-133 (2003).
- C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, M. Lorenz,
 E. M. Kaidashev, M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. 83, 1974-1976 (2003).
- [4] C. Bundesmann, M. Schubert, D. Spemann, A. Rahm, H. Hochmuth, M. Lorenz, and M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. 85, 905-907 (2004).
- C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, A. Rahm,
 H. v. Wenckstern, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, M. Grundmann, Thin Solid Films 455-456C, 161-166 (2004).
- [6] J. Chen and W. Z. Shen, Appl. Phys. Lett. 83, 2154-2156 (2003).
- [7] E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. v. Wenckstern, A. Rahm,
 H. C. Semmelhack, K. H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann,
 H. Hochmuth, M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. 82, 3901-3903 (2003).
- [8] M. Lorenz, E. M. Kaidashev, H. v. Wenckstern, V. Riede, C. Bundesmann, D. Spemann, G. Benndorf, H. Hochmuth, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, M. Grundmann, Solid-State Electronics 47, 2205-2209 (2003).
- [9] A. Kaschner, U. Haboeck, Martin Strassburg, Matthias Strassburg,
 G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, A. Zeuner, H. R. Alves,
 D. M. Hofmann, B. K. Meyer, Appl. Phys. Lett. 80, 1909-1911 (2002).
- F. J. Manjón, B. Mari, J. Serrano, A. H. Romero, J. App. Phys. 97, 053516 1-4 (2005).
- M. Schubert, C. Bundesmann, G. Lippold, Patentanmeldung P 10 2004 006 391.5 (2004).
- [12] A. Kasic, M. Schubert, J. Off, B. Kuhn, F. Scholz, S. Einfeldt, T. Böttcher, D. Hommel, D. J. As, U. Köhler, A. Dadgar, A. Krost, Y. Saito, Y. Nanishi, M. R. Correia, S. Pereira, V. Darakchieva, B. Monemar, H. Amano, I. Akasaki, G. Wagner, phys. stat. sol. (c) 0, 1750-1769 (2003).

Contents

1	Intr	oducti	ion	1		
2	Basic properties and physical concepts					
	2.1	Crysta	al structures	5		
	2.2	Vibrat	tional properties	7		
		2.2.1	Phonons in binary crystals	7		
		2.2.2	Local modes	10		
		2.2.3	Mixed modes	11		
			2.2.3.1 Two-mode behavior	13		
			2.2.3.2 One-mode behavior	15		
	2.3	Optica	al properties	16		
		2.3.1	Dielectric tensor	16		
		2.3.2	Infrared model dielectric function	17		
	2.4	Electr	on-phonon interactions	18		
		2.4.1	Phonon-plasmon coupling	19		
		2.4.2	The polaron concept	19		
		2.4.3	Deformation potential and Fröhlich interaction	20		
3	Met	hods a	and instrumentation	21		
	3.1	Spectr	oscopic ellipsometry	21		
		3.1.1	Standard spectroscopic ellipsometry	22		
		3.1.2	Generalized spectroscopic ellipsometry	22		
		3.1.3	Infrared ellipsometer	23		
		3.1.4	Data analysis	24		
			3.1.4.1 Basic concepts of the data analysis	24		
			3.1.4.2 Point-by-point versus model line shape analysis	24		
			3.1.4.3 Parameter accessibility	26		
	3.2	Rama	n scattering spectroscopy	27		
		3.2.1	Raman tensor and scattering configurations	27		
		3.2.2	Raman spectrometer	29		
		3.2.3	In-situ Raman measurement probe and spectrometer	29		

4	Samples				
	4.1	Sample growth and substrates	33		
		4.1.1 Sample categorization	33		
		4.1.2 PLD growth parameters and target preparation	34		
		4.1.3 Substrate materials	35		
	4.2	Structural properties	35		
		4.2.1 Thin film chemical composition	35		
		4.2.2 Thin film crystal structure and lattice constants	37		
		4.2.3 Thin film crystal fine structure	41		
5	Phonons in ZnO				
	5.1	Raman scattering spectroscopy	44		
		5.1.1 ZnO bulk	44		
		5.1.2 ZnO thin films	45		
		5.1.3 ZnO PLD target	46		
		5.1.4 Temperature dependence of phonon modes in ZnO bulk	46		
	5.2	Standard spectroscopic ellipsometry	49		
		5.2.1 Single-crystalline c-plane ZnO thin films and ZnO bulk \ldots .	49		
		5.2.2 Poly-crystalline ZnO thin films on silicon	56		
		5.2.3 Poly-crystalline ZnO thin films on metallized foil or glass	59		
	5.3	Summary and conclusions	60		
6	Infr	Infrared dielectric tensor in <i>a</i> -plane ZnO			
	6.1	Generalized spectroscopic ellipsometry	61		
	6.2	Summary and conclusions	65		
7	Pho	phones and dielectric functions in (Mg,Cd)ZnO	67		
	7.1	Calculated local modes of Mg and Cd in ZnO	68		
	7.2	Hexagonal $Mg_r Zn_{1-r}O$ thin films $(x < 0.53)$	69		
		7.2.1 <i>c</i> -plane $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films	69		
		7.2.2 <i>a</i> -plane $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films	75		
	7.3	Cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films $(x \ge 0.69)$	79		
	7.4	$\operatorname{Cd}_{x}\operatorname{Zn}_{1-x}\operatorname{O}$ thin films $(x \le 0.01)$	85		
	7.5	PLD targets	87		
	7.6	Applications	90		
		7.6.1 $Mg_x Zn_{1-x} O$ -ZnO-heterostructure	90		
		7.6.2 $Mg_x Zn_{1-x} O$ -microstructure	90		
	7.7	Summary and conclusions	92		
8	Pho	priority and plasmons in (Li,N,Al,P,Ga,Sb)-doped ZnO	95		
	8.1	Calculated local modes of Li, N, Al, P, Ga, and Sb in ZnO	96		
	8.2	Li-doped ZnO thin films	97		
	8.3	N-doped ZnO thin films	101		
	8.4	Al-doped ZnO thin films	105		

	8.4.1 PLD-grown Al-doped ZnO thin films	. 105		
	8.4.2 Magnetron-sputtered Al-doped ZnO thin films	. 107		
8.5	P-doped ZnO thin films	. 109		
8.6	Ga-doped ZnO thin films	. 110		
8.7	Sb-doped ZnO thin films	. 115		
8.8	PLD targets	. 118		
8.9	Summary and conclusions	. 119		
9 Ph	onons and plasmons in (Mn,Fe,Co,Ni,Cu)ZnO	121		
9.1	Calculated local modes of Mn, Fe, Co, Ni, and Cu in ZnO $\ . \ . \ .$.	. 122		
9.2	$Mn_x Zn_{1-x}O$ thin films $(0.01 < x < 0.14)$. 123		
9.3	$\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Zn}_{1-x}O$ thin films $(0.05 < x < 0.08)$. 127		
9.4	$Co_x Zn_{1-x}O$ thin films $(0.16 < x < 0.20)$. 130		
9.5	$Ni_x Zn_{1-x}O$ thin films $(x < 0.02)$. 132		
9.6	$\operatorname{Cu}_{x}\operatorname{Zn}_{1-x}\operatorname{O}$ thin films $(x < 0.01)$. 134		
9.7	PLD targets	. 137		
9.8	Summary and conclusions	. 139		
10 Summary and outlook				
Bibliography				
List of own and contributed articles				
List of acronyms				
Acknowledgement				
Curriculum vitae				