

# Zinkoxid – ein alter, neuer Halbleiter

Neue Wachstumsmethoden für Nanostrukturen und Hoffnung auf Anwendungen in der Elektronik haben zu einer stürmischen Renaissance geführt.

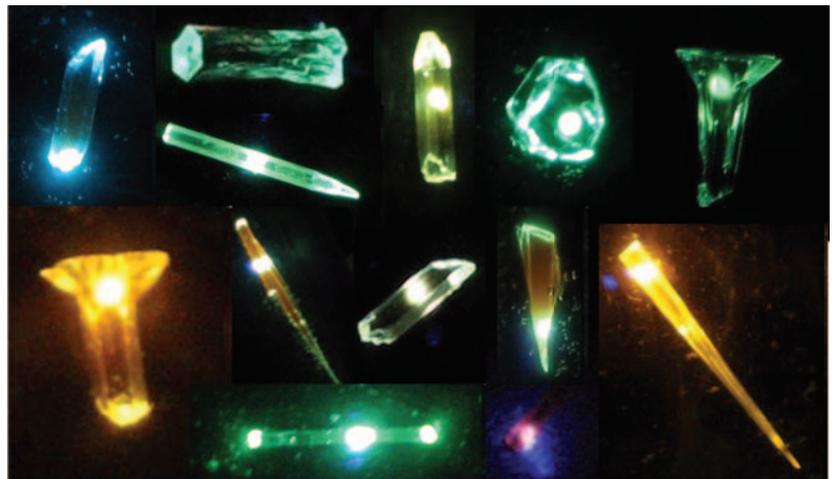
Claus Klingshirn, Marius Grundmann, Axel Hoffmann, Bruno Meyer und Andreas Waag

Nach fünf Jahrzehnten der Forschung erlebt der in der Vergangenheit bereits totgesagte Halbleiter Zinkoxid derzeit eine stürmische Renaissance, die vor allem von der Hoffnung genährt wird, künftig blaue Leuchtdioden aus ZnO herstellen zu können. Die möglichen Anwendungen gehen aber weit darüber hinaus und umfassen zum Beispiel auch transparente Leiter für Solarzellen oder magnetische Verbindungen für die Spintronik.

Weltweit werden derzeit viele hundert Tonnen Zinkoxid (ZnO) pro Jahr verbraucht: Als Additiv fördert es den Vulkanisierungsprozess in der Gummierstellung für Autoreifen und erhöht besonders durch seine gute Wärmeleitfähigkeit die Abfuhr der durch die Walkarbeit entstehenden Wärme. Als Zuschlag zum Zement erhöht ZnO dessen Beständigkeit gegen Wasser und verlängert die Verarbeitungszeit. Und die Liste der Anwendungsgebiete lässt sich fortsetzen: ZnO eignet sich auch als UV-Blocker in Sonnenschutzmitteln, als Katalysator, als Gassensor, als weißes Farbpigment und als eine Komponente von Mischoxid-Varistoren, das sind Leistungsbauelemente zur Spannungsbegrenzung. Seit Kurzem dient ZnO sogar als Nahrungsergänzungsmittel für Menschen, aber schon seit den 60er-Jahren auch als Zusatz zum Schweinefutter. Da es um diese Zeit gelang, Schweine mit einigen Rippen- und damit auch Kotelettpaaren mehr zu züchten als von der Natur zunächst vorgesehen, machte im Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen damals das Wort vom „hexagonalen Langschwein“ die Runde. Dieses Institut war unter der Leitung von Erich Mollwo ganz auf den hexagonalen Halbleiter ZnO ausgerichtet nach dem Motto „die Festkörperphysik am Beispiel des ZnO“. Zusammen mit weiteren Gruppen in Deutschland (z. B. Heiland in Aachen; Broser in Berlin), in USA oder Japan war dieses Institut damit eines der ZnO-Zentren in dieser ersten intensiven Forschungsphase, die in den 50er-Jahren einsetzte. Mollwo selbst hatte seine Arbeiten an ZnO in den 40er-Jahren im Pohlschen Institut in Göttingen begonnen auf der

## KOMPAKT

- ▶ ZnO ist ein II-VI-Halbleiter mit großer Bandlücke, der sich heute mit unterschiedlichen Verfahren sowohl als Volumenkristall als auch in niederdimensionalen Strukturen wie Quantentrögen oder Nanosäulen wachsen lässt.
- ▶ Anwendungen in der Elektronik und Optoelektronik stand bislang vor allem im Wege, dass eine hohe, homogene und stabile p-Dotierung von ZnO nicht gelang.
- ▶ Hier zeichnen sich aber deutliche Fortschritte ab. So wurden kürzlich erste blaue ZnO-Leuchtdioden vorgestellt.



ZnO-Kristalle, die im UV bei 77 K angeregt werden, leuchten je nach Dotierung

in verschiedenen Spektralbereichen vom Blauen bis zum Roten. (Quelle: H. Priller).

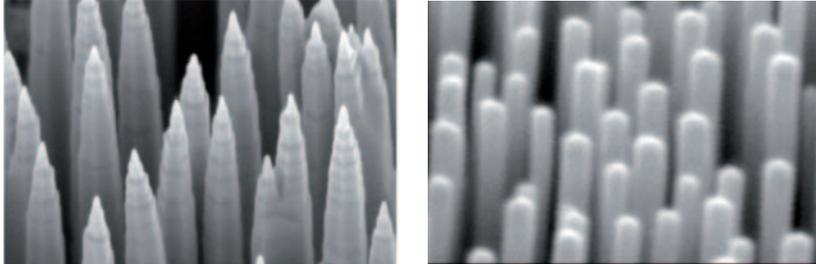
Suche nach einem besonders feinkörnigen Material für die Leuchtschirme von Kathodenstrahlröhren. Da diese Arbeiten offenbar als kriegswichtig eingestuft worden waren, musste er sich nach dem Krieg gegenüber den Alliierten verpflichten, künftig nie mehr an ZnO zu forschen. Wer die Persönlichkeit von Mollwo etwas kennt, wird nicht überrascht sein, dass er nach seiner Berufung nach Erlangen 1949 dieses damals neu gegründete Institut fast vollständig auf ZnO-Forschung ausrichtete.

Diese erste Forschungsphase erreichte Ende der 70er- und Anfang der 80er-Jahre ihren Höhepunkt und flachte dann ab, da es nicht gelang, ZnO wahlweise n- oder p-leitend zu dotieren, d. h. die Leitfähigkeit durch freie Elektronen oder Löcher zu verändern. Dies ist aber eine Grundvoraussetzung für jede Anwendung in der (Opto-)Elektronik. Die Ergebnisse dieser Forschungsphase fanden ihren Niederschlag z. B. in den Übersichtsartikeln [1, 2] oder in Lehrbüchern [3]. Seit Mitte der 90er-Jahre erlebt ZnO eine stürmische Renaissance, die sich in zahlreichen nationalen und internationalen Symposien ausdrückt und zu derzeit über 1000 ZnO-relevanten Publikationen pro Jahr führt [4, 5].

Während sich die erste Forschungsphase fast ausschließlich

Prof. Dr. Claus Klingshirn, Inst. f. Angewandte Physik, Uni Karlsruhe, Wolfgang-Gaede-Str. 1, 76131 Karlsruhe; Prof. Dr. Marius Grundmann, Inst. f. Exp. Physik II, Uni Leipzig, Linnéstraße 5, 04103 Leipzig; Priv.-Doz. Dr. Axel Hoffmann, Inst. f. Festkörperphysik, Hardenbergstraße 36, 10623 Berlin; Prof. Dr. Bruno Meyer, I. Physikal. Inst., Uni Gießen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35592 Gießen; Prof. Dr. Andreas Waag, Inst. f. Halbleitertechnik, TU Braunschweig, Hans-Sommer-Straße 66, 38106 Braunschweig

auf Volumenkristalle konzentrierte, wurde die neue ausgelöst durch die Möglichkeiten, ZnO-Strukturen reduzierter Dimensionalität herzustellen (wie Quantentröge, Nanosäulen oder Quantenpunkte) und Dotierprofile jenseits des thermodynamischen Gleichgewichtes einzubauen. Genährt wird das international (wieder einmal) steil anwachsende Interesse von der Hoffnung, mit ZnO ein alternatives Material zu GaN für eine Optoelektronik im blauen bzw. UV-Spektrum zu erhalten. GaN ähnelt in seinen optischen und elektronischen Eigenschaften ZnO sehr, lässt sich technologisch aber sehr schwer handhaben, sodass trotz



**Abb. 1:** ZnO hat eine starke Tendenz zur Selbstorganisation. Das ermöglicht mittlerweile, mit verschiedenen Verfahren wie Molekularstrahlepitaxie (MOVPE, links) oder gepulster Laserdeposition (PLD,

rechts) Zinkoxid-Nanosäulen mit Durchmessern von 30 bis 300 nm herzustellen. (Quelle: R. Kling [9], RTM-Bild: F. Bertram, Th. Hempel, J. Christen, U Magdeburg (li.), T. Nobis [9] (re.))

der kommerziellen Verfügbarkeit von GaN-basierten Leucht- und Laserdioden [6] die Suche nach einem alternativen Material anhält. Darüber hinaus ist es denkbar, semi- oder ferromagnetisches ZnO:Y (Y = Mn, V, Co...) für die sog. Spintronik zu verwenden und mit ZnO:Al ein preisgünstiges, elektrisch leitfähiges, transparentes Oxid (TCO), alternativ zu Indium-Zinn-Oxid (ITO), zu gewinnen. Da aufgrund der geringeren mechanischen Härte strahlungsinduzierte Defekte in ZnO schneller ausheilen als in Si oder GaAs, sollte sich ZnO auch für eine strahlungsharte Elektronik eignen. Die derzeitige Phase wird besonders getragen von Arbeitsgruppen in Japan, Korea, China oder USA, aber auch in Europa mit wesentlichen Beiträgen aus Deutschland.

Die Fragen der ZnO-Forschung sind zum Teil die gleichen geblieben. Da beim neuentflammten Interesse an einem Material nicht nur schöne neue Erkenntnisse gewonnen, alte Fehler ausgemerzt und neue gemacht werden, sondern auch vieles Altbekannte wieder entdeckt wird, bringen wir hier gezielt alte und neue Ergebnisse aus den letzten sechs Jahrzehnten.

### Vielfältiges Wachstum

ZnO lässt sich durch Gasphasen-Transportverfahren als sehr ebene hexagonale Prismen mit Durchmessern in mm- und Längen im cm-Bereich wachsen sowie in Form dünner Plättchen [7]. Hydrothermale Verfahren ermöglichen Einkristalle mit einem Volumen von bis zu mehreren  $\text{cm}^3$  [7]. Dabei wird ZnO unter Druck in heißer Kalium/Lithium-Lauge gelöst und durch Übersättigung daraus wieder abgeschieden, ähnlich wie man Zucker- oder Kochsalzkristalle aus einer verdunstenden wässrigen Lösung gewinnen kann. Kürzlich gelang es mit Molekularstrahlepitaxie (MBE), Metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) oder gepulster Laserdeposition (PLD), Epitaxieschichten und Quantentröge herzustellen, oft mit ZnMgO als Barrieren [4, 5]. Großflächig (in vielen  $\text{m}^2$ ) lässt sich ZnO mittels Magnetronspattering als polykristalline

Schicht abscheiden für die oben genannten TCO-Anwendungen [8].

Eine interessante Eigenschaft von ZnO ist die starke Tendenz zur Selbstorganisation, die es – mittels MOVPE, PLD oder thermisches Verdampfen [9] – kürzlich ermöglicht hat, ZnO-Nanosäulen herzustellen (Abb. 1). Die Nanosäulen weisen Durchmesser von 30 bis 300 nm und Höhen – je nach Wachstumsdauer – von bis zu  $5 \mu\text{m}$  auf. Das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser (Aspektverhältnis) kann 100 und mehr erreichen. Werden diese Nanosäulen auf bestimmten Substraten, wie a-Saphir, aufgebracht, so stehen die Säulen parallel zueinander und sind bezüglich ihrer kristallographischen Orientierung sehr gut ausgerichtet. Die Nanosäulen wachsen spontan auf unterschiedlichen Substraten wie Saphir, Si und sogar auf organischen Templaten. Sie lassen sich regelmäßig angeordnet auf vorstrukturierten Unterlagen herstellen. Es ist bereits gelungen,  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}/\text{ZnO}$ -Übergitter in Nanosäulen einzuwachsen [9]. Neben ZnO-Nanosäulen gibt es einen ganzen Zoo verwandter Nanostrukturen wie Tetrapoden, Nano-Bänder, -Ringe, -Kämme, -Wände, -Bürsten oder -Röhren [9].

### Dotierung, Leitfähigkeit und Dioden

ZnO lässt sich mit den Elementen Al, In oder Ga der Gruppe III sehr hoch n-leitend dotieren mit Elektronendichten bis über  $10^{20} \text{cm}^{-3}$ . Die Dotieratome befinden sich dabei auf den Plätzen des  $\text{Zn}^{++}$  und geben ihr drittes Elektron leicht an das Leitungsband ab. Die Bindungsenergie dieser Donatorelektronen liegt bei ca. 50 meV (siehe auch Abb. 6), sodass sie bei Raumtemperatur (entspricht ca. 25 meV) weitgehend ionisiert sind. Solche Proben aus ZnO:Y (Y = Al, In, Ga) sind dann gute elektrische Leiter und zugleich im sichtbaren Spektrum transparent. Daher eignen sie sich z. B. als Frontkontakte von Solarzellen, da die bei Metallkontakten unvermeidliche, aber unerwünschte Abschattung entfällt. Darüber hinaus erstreckt sich das hohe Reflexionsvermögen solcher Schichten bis ins nahe Infrarote (IR) [3]. Das lässt sich im Wohnungsbau ausnutzen: Entsprechend beschichtete Wärmeschutzgläser lassen das sichtbare Licht in den Raum einfallen, reflektieren aber die IR-Strahlung aus dem Raum in diesen zurück.

Neben der Elektronendichte bestimmt auch die Hall-Beweglichkeit  $\mu_H$  der Elektronen die Leitfähigkeit. Die Beweglichkeit gibt das Verhältnis der mittleren Driftgeschwindigkeit der Elektronen zur angelegten elektrischen Feldstärke an. Abb. 2a zeigt die vor 30 Jahren gemessene Beweglichkeit in Abhängigkeit der Temperatur für einen ZnO-Einkristall [10]. Sehr ähnliche Daten wurden kürzlich an Einkristallen reproduziert mit Werten bis  $\mu_H = 400 \text{cm}^2/\text{Vs}$  bei Raumtemperatur. Dieser Wert ist limitiert durch die intrinsische Streuung der Elektronen an optischen Phononen und lässt sich daher auch nicht durch ein optimiertes Wachstum, d. h. Vermeidung von Defekten, verbessern. Epitaktische oder gesputterte Schichten zeigen aufgrund der zusätzlichen Streuung an Korn- oder Domänengrenzen dagegen nur Beweglichkeiten von  $50\text{--}155 \text{cm}^2/\text{Vs}$  [9]. Diese Werte liegen zwar deutlich unter denjenigen der mehr kovalent gebundenen Halbleiter Si oder GaAs, da sie aber nur geringfügig kleiner sind als die GaN-Werte, reichen sie für viele Anwendungen aus.

Schottky-Dioden bestehen aus einem Metall-Halbleiter-Kontakt und lassen sich auf ZnO-Einkristallen oder -Epitaxieschichten mit verschiedenen Metallen

wie z. B. Ag, Ni und Pd herstellen. Die aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen (100–330 K) bestimmte (mittlere) Barrierenhöhe für Pd/ZnO beträgt  $\phi_B = 1,1$  eV. Der Sperrstrom hängt wie erwartet nur wenig von der Spannung ab, während der Durchlassstrom exponentiell mit der Spannung über mehrere Zehnerpotenzen ansteigt, bis er in einen eher linearen Verlauf übergeht, bedingt durch den ohmschen Widerstand der ZnO-Schicht (Abb. 2b).

Für die Entwicklung einer (strahlungsharten) Elektronik [5] sowie für lichtemittierende Dioden ist die p-Dotierung von ZnO unerlässlich. Die einwertigen Elemente Li und Na der Gruppe I auf Zn-Platz sollten als Akzeptoren wirken und ein Elektron aus dem Valenzband aufnehmen bzw. ein Loch in dieses abgeben. Leider zeigte sich, dass diese Dotieratome sog. tiefe Akzeptoren bilden [11], an denen die Löcher mit mehreren 100 meV gebunden sind, sodass sie für Anwendungen bei Raumtemperatur ungeeignet sind. Außerdem wirken Li oder Na auf Zwischengitterplätzen ähnlich wie der bei vielen Wachstumsprozessen vorhandene Wasserstoff als Donator, sodass sich Elektronen und Löcher gegenseitig neutralisieren (Selbstkompensation). Daher wurden selbst Proben mit extrem hoher Li-Dotierung zwar hochohmig, zeigten aber keine p-Leitung. Aktuell wendet sich das Interesse den Gruppe-V-Elementen N, P, As zu, die auf Sauerstoffplatz ebenfalls als Akzeptoren wirken sollten [4]. Insbesondere von N ist bekannt, dass es in der II-VI-Verbindung ZnSe einen relativ günstigen Akzeptor mit einer Ionisierungsenergie von nur 90 meV bildet. Verglichen mit dem Akzeptor Magnesium auf Ga-Platz in GaN ist die Bindungsenergie des Loches an den N-Akzeptor im ZnO mit ca. 160 meV geringer und damit günstiger. Andererseits sind die derzeit maximal erreichbaren Löcherkonzentrationen in ZnO:N für Anwendungen noch zu gering, sodass man auch mit ersten Erfolgen ZnO:P und ZnO:As untersucht. Die große Differenz der Ionenradien von Sauerstoff und Phosphor oder Arsen könnte aber hier begrenzend wirken. Zwar ist es gelungen, erste p-leitende Schichten und pn-Übergänge herzustellen [4, 5], doch ist man noch weit von einer hohen, homogenen, reproduzierbaren und stabilen p-Dotierung entfernt. Aktuelle und zum Teil recht optimistische Überblicke über die Dotiermöglichkeiten und Probleme geben [12].

### Störstellen mit Potenzial

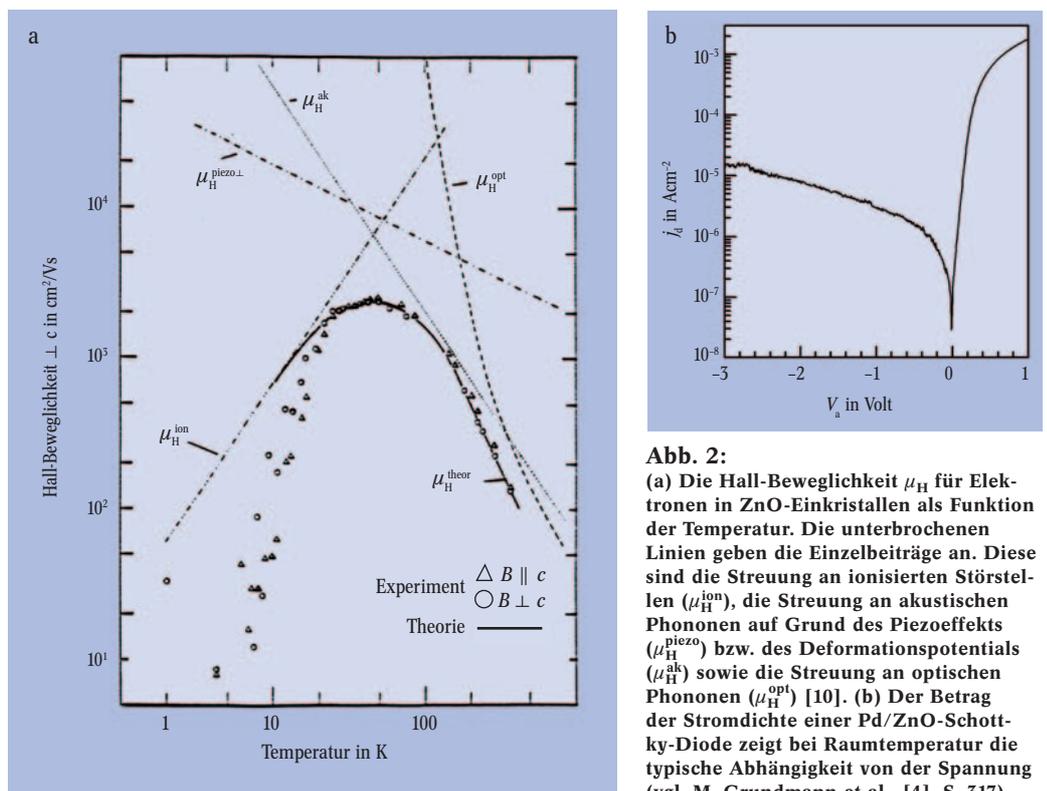
Neben der nachfolgend zu besprechenden Lumineszenz<sup>1)</sup> in der Nähe der Bandkante bei UV-Energien zeigt ZnO auch ausgeprägte Absorptions- und Lumineszenzbanden im Sichtbaren und nahen IR. Als Beispiele seien genannt die gelbe Lumineszenz in Verbindung mit den schon oben erwähnten tiefen Li- und Na-Akzeptoren, weiter zwei unterschiedliche Banden im Grünen hervorgerufen durch Cu<sup>2+</sup> sowie durch Sauerstoffleerstellen oder die mit Eisenionen verbundene Emission im Roten [5] (Abb. auf S. 33).

Kürzlich wurde eine Lumineszenzbande im Orangen beobachtet, die sich nach Anschalten einer Gleichlichtanregung im UV bei Temperaturen von 70–200 K aus dem Anregungsfleck in einigen 100 ms über Distanzen von einigen mm ausbreitet [13]. Der zugrundeliegende Mechanismus ist noch nicht verstanden. Tiefe Störstellen könnten es gestatten, bei dem Einbau in einen pn-Übergang Leuchtdioden für den gesamten Spektralbereich vom Blauen bis ins nahe IR zu entwickeln, ohne dass die Bandlücke durch das oft recht aufwändige „band gap engineering“, z. B. durch Legierungsbildung, abgestimmt werden müsste.

### Magnetische Beimischung

Bereits seit Jahrzehnten ist bekannt, dass die Beimischung von ZnO zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-Ferriten deren magnetische Eigenschaften entscheidend verbessert [1]. Während solche Ferrite vom Spinell-Typ inzwischen technologisch weniger wichtig sind, erfreut sich die Untersuchung verdünnter (oder semimagnetischer) Halbleiter seit einigen Jahren anhaltender Beliebtheit [3, 5, 14]. Diese *diluted magnetic semiconductors* sind Legierungshalbleiter wie Zn<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>Se oder Ga<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>As, denen magnetische Ionen Y wie Mn, Fe, Co, Ni, V im Bereich von einigen bis zu wenigen zehn Prozent beigemischt sind. Während reine Verbindungen wie MnSe antiferromagnetische Ordnung aufweisen, findet mit zunehmender Verdünnung, z. B. in Zn<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>Se, ein Übergang zu einem paramagnetischen Material mit ungewöhnlichen Eigenschaften statt: Das magnetische Moment eines Ladungsträgers, z. B. eines Elektrons, kann die magnetischen Momente der umgebenden Mn<sup>2+</sup>-Ionen derart ausrichten, dass ein effektiver g-Faktor mit Werten um 100 entsteht. Entsprechend groß ist die Zeeman-Aufspaltung beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes. Da bei diesem „giant“ Zeeman-Effekt in thermischem Gleichgewicht fast ausschließlich das untere Zeeman-Niveau bevölkert wird, eignen sich

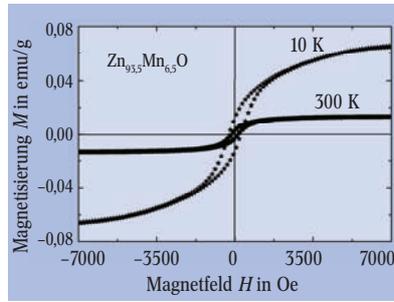
1) Unter der Lumineszenz versteht man die Abstrahlung von Licht eines Systems, das von einem angeregten Zustand in den Grundzustand übergeht nach Energiezufuhr z. B. durch optische oder Elektronenstrahlanregung. Die Energie des abgestrahlten Lichts spiegelt direkt die Energien möglicher Anregungen wider. Thermische Emission (Glühlicht) zählt nicht als Lumineszenz.



**Abb. 2:** (a) Die Hall-Beweglichkeit  $\mu_H$  für Elektronen in ZnO-Einkristallen als Funktion der Temperatur. Die unterbrochenen Linien geben die Einzelbeiträge an. Diese sind die Streuung an ionisierten Störstellen ( $\mu_H^{ion}$ ), die Streuung an akustischen Phononen auf Grund des Piezoeffekts ( $\mu_H^{piezo}$ ) bzw. des Deformationspotentials ( $\mu_H^{ak}$ ) sowie die Streuung an optischen Phononen ( $\mu_H^{opt}$ ) [10]. (b) Der Betrag der Stromdichte einer Pd/ZnO-Schottky-Diode zeigt bei Raumtemperatur die typische Abhängigkeit von der Spannung (vgl. M. Grundmann et al., [4], S. 317).

solche Materialien zur Erzeugung spinpolarisierter Ladungsträgern. Die Spinpolarisation der Elektronen bleibt sogar zum Teil erhalten, wenn diese in einem Heteroübergang in ein nichtmagnetisches Material injiziert werden, z. B. von  $Zn_{1-y}Mn_ySe$  in einen benachbarten GaAs-Quantentrog zwischen  $Al_{1-y}Ga_yAs$ -Barrieren. Diese Beobachtung nährt (recht futuristische) Spekulationen über eine spin-basierte (Opto-)Elektronik in Halbleitern, die so genannte Spintronik, bei der nicht nur die Ladung, sondern auch die Spinpolarisation als Informationsträger verwendet wird [3, 5, 15].

In den III-V-Halbleitern wie GaAs oder GaN wirkt das  $Mn^{2+}$  gleichzeitig als Akzeptor und führt zu p-Leitung. Durch Wechselwirkung der Löcher mit den  $Mn^{2+}$ -Ionen kann sogar ferromagnetisches Verhalten auftreten, das sich durch eine kompensierende Donator-dotierung oder durch eine Steuerelektrode in einem Feldeffekttransistor beeinflussen lässt. In den II-VI-Halbleitern bildet  $Mn^{2+}$  dagegen eine isoelektronische Störstelle, die wenig Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration hat. Derzeit werden solche Erscheinungen intensiv auch an  $Zn_{1-y}Y_yO$  gesucht. Dabei ist hohe p-Dotierung, wie erwähnt, in ZnO noch nicht möglich. Dennoch gelang es in einigen  $Zn_{1-y}Mn_yO$ - und  $Zn_{1-y}Co_yO$ -Filmen, eine ferromagnetische Hystereseschleife bis zu Raumtemperatur zu beobachten (Abb. 3). Derzeit wird sehr intensiv



**Abb. 3:** Magnetische Hystereseschleife eines  $Zn_{1-y}Mn_yO$ -Films bei 10 K und 300 K (nach M. Grundmann [15])

diskutiert, ob der Ferromagnetismus in  $Zn_{1-y}Y_yO$  auf die Legierung selbst, auf Cluster einer zweiten Phase, auf Korngrenzen oder möglicherweise sogar auf das Saphir-Substrat selbst zurückzuführen ist [15].

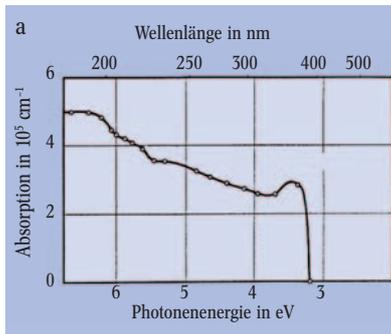
Inzwischen ist es ebenfalls gelungen, magnetische Ionen in ZnO-Nanosäulen einzubauen. Falls es gelingt, hier ebenfalls Ferromagnetismus zu erzielen, könnten sich interessante Aspekte für die magnetische Datenspeicherung oder für miniaturisierte Schreib- und Leseköpfe ergeben. Auch dieser Anwendungsaspekt ist – wie die ganze Halbleiter-Spintronik – noch extrem spekulativ.

### Bandstruktur und Excitonen

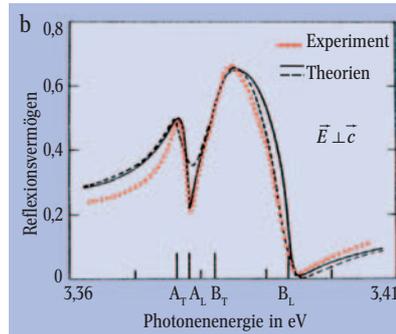
In Halbleitern dominieren Excitonen die optischen Eigenschaften nahe der Bandkante. In Analogie zum Wasserstoff- oder Positroniumatom handelt es sich dabei um gebundene Zustände aus einem Elektron und einem Loch, deren Zustände mit der Hauptquantenzahl  $n_B$  charakterisiert werden. Der Beginn des Ionisationskontinuums entspricht der Bandlücke (s. Infokasten „Die Bandstruktur von Zinkoxid“). Abb. 4a zeigt ein von Mollwo im Jahr 1943 gemessenes Absorptionsspektrum einer dünnen ZnO-Schicht auf Glas bei Raumtemperatur, die durch Oxidieren einer aufgedampften Zn-Schicht hergestellt wurde [16]. Das Absorptionsmaximum bei etwa 3,3 eV ist auf die Absorption der A- und B-Excitonen zurückzuführen. Es dürfte sich dabei um die ersten Beobachtungen von Excitonen in einem Halbleiter handeln, wenn auch Mollwo damals diese Tatsache wohl kaum bewusst war. Abb. 4b zeigt die A-, B-Excitonen in Reflexion, und zwar die Grundzustände mit der Hauptquantenzahl  $n_B = 1$ . Die Auswahlregeln sind im Infokasten erläutert.

In der Lumineszenz<sup>1)</sup> (Abb. 5a) zeigen sich bei tieferen Temperaturen in der Nähe der Bandkante freie (FE) und gebundene Excitonen ( $D^+X$ ,  $D^0X$ ) und deren LO-Phononenwiederholer<sup>2)</sup> 72 meV tiefer sowie dazwischen die sog. Zwei-Elektronen-Übergänge (siehe Infokasten). Abb. 6 zeigt ein Beispiel für die Haynes-Regel (siehe Infokasten), die es erlaubt hat, mehrere der Donatoren nach ihrer chemischen Natur zu identifizieren. Die früher weit verbreitete Zuordnung der stärker gebundenen Linien zu  $A^0X$ -Komplexen konnte damit widerlegt werden.

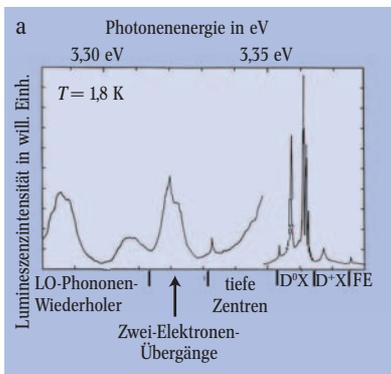
Mit zunehmender Temperatur, bei etwa 100 K, verschwinden die gebundenen Excitonen und ihre Phononenwiederholer, und die Emission der freien Excitonen und ihrer Phononensatelliten dominiert (Abb. 5b). Durch thermische Verbreiterung gehen diese Strukturen bei Raumtemperatur in eine unstrukturierte Emissionsbande über mit einem Maximum bei 3,2 eV und einer Halbwertsbreite von etwa 100 meV. Die Verbreiterung ist wiederum auf die starke intrinsische Ankopplung an LO-Phononen zurückzuführen. Die Lumineszenz klingt nach gepulster Anregung i. A. nichtexponentiell ab mit typischen Zeiten im Bereich von 0,1–1 ns. Derart kurze Abklingzeiten sind typisch für Halbleiter mit direkter, dipolerlaubter Bandlücke.<sup>3)</sup>



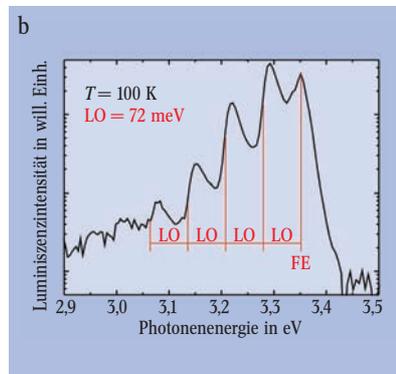
**Abb. 4:** a) Dieses 1943 gemessene Absorptionsspektrum von ZnO zeigt vermutlich die erste Beobachtung von Excitonen.



b) Die A-, B-Excitonen sind (wie auch die hier nicht gezeigten C-Excitonen) deutlich im Reflexionsspektrum zu sehen.



**Abb. 5:** Das Lumineszenzspektrum wird bei 1,8 K (a) von freien und gebundenen Excitonen, deren LO-Phononen-Wiederholern sowie Zwei-Elektronen-Übergängen dominiert, bei 100 K (b) jedoch von freien Excitonen



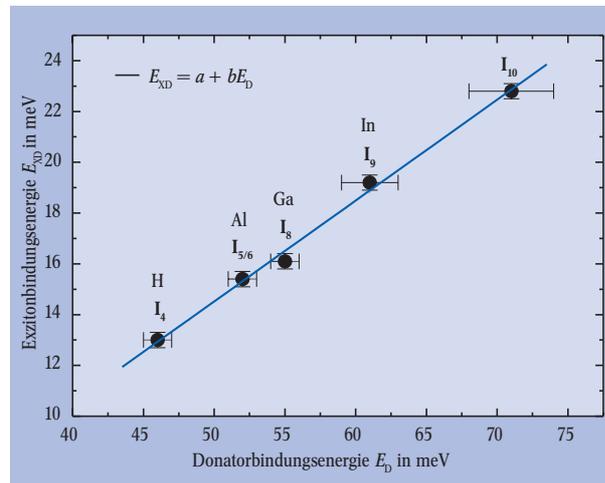
und deren LO-Photonen-Wiederholern. Die in der Abb. auf S. 33 gezeigte Lumineszenz im Sichtbaren entspricht Energien unterhalb 3 eV und ist daher hier nicht zu sehen. (nach [16–18])

### Von der nichtlinearen Optik bis zu Laserprozessen

An ZnO wurden schon früh typische Effekte aus dem Bereich der nichtlinearen Optik beobachtet wie Zwei-Photonen-Absorption oder die Gleichrichtung des elektrischen Feldes eines Laserstrahls [3, 19]. Derzeit wird ZnO als nichtlineares Material der extremen nichtlinearen Optik eingesetzt [20], bei der äußerst intensive Lichtpulse verwendet werden, die nur noch wenige optische Zyklen lang sind. In diesem Bereich können Frequenzen, die i. A. als klein betrachtet werden, in die Größe der Lichtfrequenz selbst kommen. Dazu gehört z. B. die Rabi-Frequenz, mit der die Energie des Lichtfeldes in Materie zwischen elektromagnetischer Welle und Polarisation hin und her oszilliert. Leider ist es aus Platzgründen nicht möglich, auch auf dieses aktuelle Gebiet näher einzugehen.

Weiterhin war und ist ZnO eine Modells substanz, die es gestattet, die im Excitonensystem mit zunehmender Anregungsdichte auftretenden Effekte zu beobachten: Im sog. mittleren Dichtebereich sind das z. B. die Bildung und der Zerfall von Biexcitonen (s. Infokasten) sowie inelastische Streuprozesse von Excitonen mit Phononen, Elektronen oder anderen Excitonen [2, 3]. Diese Prozesse werden in Volumenkristallen und inzwischen auch in Epitaxieschichten, Quantentrögen oder Nanostäbchen beobachtet. Abb. 7 links zeigt schematisch einen inelastischen Streuprozess zwischen zwei Excitonen. Ähnliche Streuprozesse finden zwischen Excitonen und Elektronen oder Phononen statt [2, 3].

Bei noch stärkerer Anregung und damit höherer Elektron-Loch-Paardichte verlieren die Excitonen ihre Existenz als einzelne Quasiteilchen und eine neue, kollektive und metallische Phase aus Elektronen und Löchern entsteht, das sog. Elektron-Loch-Plasma (EHP). In diesem Isolator-Metall- oder Mott-Übergang verschwinden die typischen excitonischen Signaturen aus den Reflexions-, Absorptions- und Lumineszenzspektren



**Abb. 6:** Die Bindungsenergie eines Excitons an einen neutralen Donator  $E_{XD}$  ist nach der Haynes-Regel eine lineare Funktion der Bindungsenergie eines Elektrons an den Donator  $E_D$  (nach B. Meyer [11]).

[2, 3, 22]. Während die Bildung des EHP nach intensiver Pulsanregung (Dauer: 100 fs) fast instantan verläuft, zerfällt das EHP auf einer Zeitskala von etwa 25 ps und die excitonischen Strukturen tauchen wieder auf [23].

Alle oben angesprochenen Rekombinationsprozesse bei mittleren und hohen Dichten können optische Verstärkung zeigen und zu Laseremission führen [2, 3]. Die inelastischen Streuprozesse lassen sich im Bild eines Vier-Niveau-Lasers verstehen mit niedrigen Laserschwel len bei tiefen Temperaturen. In den letzten Jahren wurde mehrfach über stimulierte Emission aus ZnO unter starker optischer Anregung bei Raumtemperatur und darüber berichtet [5, 24], und zwar aus epitaktischen Schichten, Quantenfilmen, Nanostäbchen und Quanteninseln. Während in fast allen bisher kommerziell verfügbaren Halbleiter-Laserdioden die optische Verstärkung auf die Besetzungsinversion zwischen Valenz- und Leitungsband in einem Elektron-Loch-Plasma zurückzuführen ist, könnten in ZnO-basierten (Quanten-)Strukturen bei Raumtemperatur auch noch Excitonen wegen ihrer hohen Bindungsenergie

2) Die Phononenwiederholer entstehen, wenn bei der Lumineszenz ein oder mehrere Phononen gleichzeitig mit dem Lumineszenzphoton erzeugt werden. Aufgrund der Energieerhaltung ist die Photonenenergie dann um ein Vielfaches der Phononenenergie reduziert.

3) Darüber hinaus ist ZnO eine Modells substanz, um Volumen- und Oberflächen-Exciton-Polaritonen zu untersuchen, d. h. die Quanten des Mischzustandes aus elektromagnetischer- und Polarisationswelle [2, 3, 17]. Weiterhin wurden an ZnO ausführliche magneto-optische Untersuchungen durchgeführt und aus der Zeeman-Aufspaltung der Excitonen die g-Faktoren bestimmt oder aus der Beobachtung der Zyklotronresonanz und der Landau-Niveaus die effektiven Massen [2, 3, 11, 17].

### Die Bandstruktur von Zinkoxid

ZnO ist ein II-VI-Halbleiter mit großer Bandlücke ( $E_g \approx 3,44$  eV bei 4 K, d. h. im nahen Ultraviolett), der in der hexagonalen Wurtzstruktur kristallisiert und relativ stark ionisch gebunden ist. Das tiefste Leitungsband (LB) entsteht aus den unbesetzten 4s-Orbitalen des  $Zn^{2+}$ , das oberste Valenzband (VB) aus den besetzten 2p-Orbitalen von  $O^{2-}$ . Das VB spaltet durch das hexagonale Kristallfeld und die Spin-Bahn-Wechselwirkung in drei Subbänder auf, die mit A, B und C bezeichnet werden.

Im Gegensatz zu den anderen II-VI-Halbleitern mit höherer Kernladungszahl (z. B. CdS) ist die Spin-Bahn-Aufspaltung (ca. 5 meV) deutlich kleiner als die Kristallfeld-Aufspaltung (ca. 50 meV). Daher sind die optischen Übergänge von den A- und B-Valenzbändern ins LB nur für die Polarisati-

on  $E \perp c$  ( $c$  = polare, hexagonale Achse) erlaubt und für das C-Valenzband für  $E \parallel c$ .

In ZnO werden die Excitonenserien mit einem Elektron im LB und je einem Loch im A-, B- oder C-VB gebildet. Sie heißen dementsprechend A-, B- und C-Excitonen. Die Bindungsenergie ist für alle drei Serien fast gleich mit etwa 60 meV. In Analogie zum Wasserstoffmolekül existieren auch sog. Biexcitonen oder Excitonemoleküle als gebundene Zustände von zwei Excitonen. Die Bindungsenergie für ein Biexciton in ZnO aus zwei A-Excitonen beträgt etwa 15 meV. Es wurden auch Biexcitonen mit je einem A- und B-Loch oder mit zwei B-Löchern beobachtet [2, 3], deren Energien jeweils etwa um die Valenzband-Aufspaltung zwischen A und B höher liegen.

Excitonen können bei tiefen Temperaturen an

Störstellen gebunden oder in Potentialfluktuationen lokalisiert sein. Als Störstellen kommen z. B. neutrale Akzeptoren oder Donatoren ( $D^0, A^0$ ) in Betracht. Da diese gebundenen Excitonen ( $D^0X, A^0X$ ) keine Translationsfreiheitsgrade haben, führen sie oft zu sehr schmalen Lumineszenzlinien. Neben der einfachen Rekombination von gebundenen Excitonen beobachtet man auch sog. Zwei-Elektronen-Übergänge. Dabei rekombiniert z. B. bei einem  $D^0X$  das gebundene Exciton ebenfalls strahlend, überträgt aber einen Teil seiner Energie auf das Donatorelektron, das dadurch in einen angeregten Zustand übergeht. Aus dem Energieabstand der beiden Emissionslinien lässt sich die Bindungsenergie des Elektrons an den Donator  $E_D$  bestimmen und damit seine chemische Natur. Zwischen  $E_D$  und der Bindungsenergie

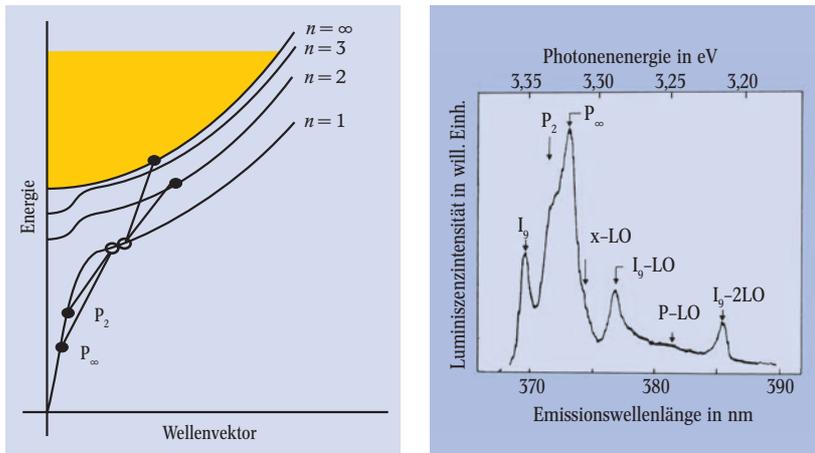
des Excitons an den Donator  $E_{XD}$  besteht oft eine Beziehung der Art  $E_{XD} = aE_D + b$ , die sog. Haynes-Regel. Dabei sind  $a$  und  $b$  Materialkonstanten.

Die Potentialfluktuationen, die zur Lokalisierung führen, können in Legierungen wie  $Zn_{1-y}Mg_yO$  durch Kompositionsfluktuation auf mesoskopischen Längenskalen hervorgerufen werden, in Quantentrögen auch durch Fluktuationen der Trogbreite und damit der Quantisierungsenergie.

Die dominierenden optischen Phononen liegen bei  $\hbar\omega_{TO} \approx 50$  meV und  $\hbar\omega_{LO} = 72$  meV. Wegen des polaren Bindungscharakters ist die Kopplung von Ladungsträgern und Excitonen an die LO-Phononen sehr stark. Insbesondere reicht die Absorption eines (thermisch) angeregten LO-Phonons aus, um das Exciton zu ionisieren.<sup>\*)</sup>

<sup>\*)</sup> Weitere Daten siehe Landoldt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III, 41B und 34 C2.

oder sogar Biexcitonen beitragen. Aus diesem Grund erfreuen sich die Excitonen und die auf ihnen beruhenden Hochanregungseffekte derzeit wieder großen Interesses, besonders in Strukturen reduzierter Dimensionalität, da dort die Bindungsenergien im Vergleich zu Volumenkristallen noch erhöht sind [3].



**Abb. 7:** Bei der Exciton-Exciton-Streuung (links) streuen zwei Excitonen (-polaritonen) mit der Hauptquantenzahl  $n_B = 1$  aneinander aufgrund ihrer Dipol-Dipol-Wechselwirkung unter Energie- und Impulserhaltung. Dabei wird ein Exciton in einen Zustand mit  $n_B = 2$  (oder in das Ionisationskontinuum) gestreut, das andere erscheint als Lumineszenzphoton. Die zugehörigen Emissionsbanden im Lumineszenzspektrum (rechts) sind als  $P_2$  (und  $P_\infty$ )-Banden bekannt. [2, 3, 21]

Die Emission aus hexagonalen (Nano-)Kristallen ist durch sog. *whispering gallery modes* strukturiert, die von hohen Ordnungen bis herab zu  $n = 1$  beobachtet und berechnet wurden [25]. Weiter zeigen auch ZnO-Pulver unter gepulster optischer Anregung stimulierte Emission, das sog. „random lasing“ [26]. Dabei wird das Licht nicht durch einen Resonator im Bereich des invertierten Mediums gehalten, sondern durch sog. schwache Lokalisierung, die durch die elastische (Rück-)Streuung an den Pulverkörnern entsteht.

### Ausblick

Bedingt durch neue Wachstumsmethoden für ZnO-Nanostrukturen und die Hoffnung auf Anwendungen erlebt die ZnO-Forschung derzeit weltweit wieder eine stürmische Renaissance. Ob diese anhalten wird, hängt sehr wesentlich davon ab, ob es gelingen wird, eine stabile, hohe p-Dotierung zu erzielen. Bei der letzten II-VI-Tagung im Herbst 2005 in Warschau haben Arbeitsgruppen aus Japan und Südkorea erste ZnO-Leuchtdioden für den blauen Spektralbereich mit Homoübergängen vorgestellt, während die Frage des Ferromagnetismus weiterhin kontrovers diskutiert wird. Man darf sicher auf die weitere Entwicklung des Gebietes sehr neugierig sein.

### Literatur

[1] ZnO Rediscovered, M. E. Brown et al., The New Jersey Zinc Company, New York (1957); G. Heiland, E. Mollwo und F. Stöckmann, Solid State Physics **8**, 191 (1959); W. Hirschwald et al., Current Topics in Material Science **7**, 143 (1981)  
 [2] C. Klingshirm und H. Haug, Phys. Rep. **70**, 315 (1981); B. Hönerlage et al., ibid. **124**, 161 (1985)  
 [3] C. Klingshirm, Semiconductor Optics, second edition, Springer, Berlin (2005)  
 [4] Superlattices and Microstr. **38** (4–6) (2005)  
 [5] Ü. Özgür et al., J. Appl. Phys. Rev. **98**, 041301 (2005); C. Klingshirm et al., Advances in Solid

State Physics **45**, 261 (2005) und [4], S. 209  
 [6] S. Nakamura und G. Fasol, The Blue Laserdiode, Springer, Berlin (1997)  
 [7] R. Helbig, J. Crystal Growth **15**, 25 (1972); E. Ohshima et al., ibid. **260**, 166 (2004)  
 [8] C. Agashe et al., J. Appl. Phys. **95**, 1911 (2004)  
 [9] R. Kling, A. Waag et al., Nanotechnology **15** 1043 (2004); T. Nobis, M. Grundmann, et al., Nano Letters **4**, 797 (2004); W. I. Park et al., Advanced Materials **15**, 526 (2003); M. Zacharias und P. Werner, Physik Journal, Mai 2005, S. 29  
 [10] P. Wagner und R. Helbig, J. Phys. Chem. Sol. **35**, 327 (1974)  
 [11] D. Zwingel und F. Gärtner, Solid State Commun., **14**, 45 (1974); B. K. Meyer et al., phys. stat. sol. b **241**, 231 (2004) und [4] S. 344; W. L. R. Lambrecht et al., Phys. Rev. B **65**, 075207 (2002)  
 [12] D. C. Look et al., Semicond. Science and Technol. **20**, S55 (2005); A. Dadgar et al., [4] S. 245  
 [13] H. Priller et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 111909 (2005)  
 [14] T. Dietl et al., Science **287**, 1019 (2000); K. Sato und H. Katayama-Yoshida, Semicond. Science and Technol. **17**, 367 (2002)  
 [15] H. Schmidt, M. Grundmann et al., Proc. 27th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, Flagstaff, (2004), S. 351, A. C. Mofor et al., Appl. Phys. Lett. **87**, 6250 (2005)  
 [16] E. Mollwo, Reichsberichte der Physik **1**, 1 (1943)  
 [17] E. Tomzig und R. Helbig, J. Luminesc. **14**, 403 (1976); R. Helbig, K. Hümmer, Habilitationsschriften Erlangen (1976) und (1978)  
 [18] H. Priller et al., J. Luminesc. **112**, 173 (2005)  
 [19] G. Pensl, Z. Physik **228**, 193 (1969); C. Klingshirm, Z. Physik **248**, 344 (1971); D. Fröhlich et al., Sol. State Commun. **105**, 301 (1998)  
 [20] M. Wegener, Extreme Nonlinear Optics, Springer, Berlin (2004)  
 [21] J. M. Hvam, Solid State Commun. **12**, 95 (1973)  
 [22] K. Bohnert et al., phys. stat. sol. b **98**, 175 (1980)  
 [23] K. Takagi et al., Molecular Crystals & Liquid Crystals Sci. & Technol. B **29**, 427 (2002),  
 [24] Y. Segawa et al., phys. stat. sol. A **192**, 14 (2002)  
 [25] T. Nobis et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 103903 (2004)  
 [26] G. Hackenbroich, Physik Journal, Juli 2004, S. 25

### Die Autoren

**Claus Klingshirm** hat seine Diplom- und Doktorarbeit bei Erich Mollwo, einem der Pioniere der ZnO-Forschung, in Erlangen gemacht. Nach seiner Habilitation 1980 in Karlsruhe war er zunächst Professor für Experimentalphysik in Frankfurt, bevor er 1987 und 1993 Rufen nach Kaiserslautern und Karlsruhe folgte. Sein Arbeitsgebiet ist die (nicht-)lineare, zeitlich oder räumlich aufgelöste Spektroskopie an Halbleiterstrukturen.  
**Marius Grundmann** hat an der TU Berlin Physik studiert und promoviert. Als Post-doc hat er bei Bellcore Quantenfäden untersucht und anschließend über selbstorganisierte Quantenpunkte habilitiert. Seit 2000 ist er Professor für Halbleiterphysik an der Universität Leipzig, wo er über selbstorganisierte Nanostrukturen und ZnO arbeitet.  
**Axel Hoffmann** hat ebenfalls an der TU Berlin Physik studiert, 1985 promoviert und 1991 habilitiert. Dort befasst er sich vor allem mit den optischen Eigenschaften von Halbleitern mit großer Bandlücke wie ZnO, GaN oder CdSe.  
**Bruno K. Meyer** ist seit 1996 Physikprofessor an der Universität Gießen. Er hat 1983 in Paderborn promoviert, wo er sich auch 1987 habilitierte. Von 1990 bis 1996 war er Professor an der TU München. Er beschäftigt sich unter anderem mit der Synthese von Oxidhalbleitern mithilfe unterschiedlicher Wachstumsverfahren.  
**Andreas Waag** hat in Würzburg studiert, promoviert (1990) und habilitiert (1996). Nach einem Aufenthalt an der Purdue University in den USA erhielt er 2000 einen Ruf an die Uni Ulm sowie 2003 einen Ruf an die TU Braunschweig, wo er sich vor allem oxidischen Halbleitern für die Optoelektronik und die Spintronik beschäftigt.

