

Kontrollierte Dotierung von Al:ZnO-Schichten durch PLD mit zwei Lasern und zwei Targets

M. Kompitsas, A. Giannoudakos, NHRF, Athen, Griechenland
E. György, I. N. Mihailescu, Institute of Atomic Physics, Bukarest, Rumänien
J. Santiso, Consejo Superior de Investigación Científica, Bellaterra, Spanien
D. Pantelica, Natl. Inst. for Physics and Nuclear Engineering, Bukarest, Rumänien

Die gepulste Laser-Schichtabscheidung (Pulsed Laser Deposition, PLD) ist ein effizientes und flexibles Verfahren zur Herstellung dotierter dünner Schichten. Bisher wurden solche dotierten Schichten nur mit Hilfe einer einzigen Laserquelle abgeschieden, die ein dotiertes Target definierter Zusammensetzung bestrahlte. Dabei sind die Möglichkeiten zur Erreichung gewünschter Dotierungskonzentrationen aber begrenzt, weil die unterschiedlichen Ablations-Schwellenintensitäten von Dotierungs- und Wirtsgittermaterialien zu einer selektiven Verdampfung führen. Dieser Nachteil kann nun mit Hilfe zweier synchronisierter Lasersysteme überwunden werden, worüber hier berichtet wird.

Dotierungen spielen eine wichtige Rolle in der Optimierung von Materialeigenschaften planarer Komponenten wie z.B. Lichtwellenleiter, optische Verstärker, Laser, akustische Oberflächenwellen-Filter (SAW Filter) oder transparente leitfähige Schichten. Die Dichte und das Profil des Dotierungsmaterials erzeugen kontrollierte Änderungen in der Morphologie (dem kristallinen Zustand), in der elektrischen Leitfähigkeit sowie den optischen (Transmission/Absorption) und Photolumineszenz-Eigenschaften eines Materials.

Unsere neue Beschichtungs-Vorrichtung für Al-dotierte dünne ZnO-Schichten besteht aus einem ArF*-Excimerlaser für die Ablation des Wirtsgittermaterial-Targets (Zn) und einem Nd:YAG-Laser für das Dotierungsmaterial-Target (Al) unter Sauerstoffatmosphäre. Dieser Ansatz ermöglicht die voneinander unabhängige und präzise Einstellung der Fluenz (Energie pro Flächeneinheit) der zwei Laserstrahlen, entsprechend den energetischen Anforderungen des Wirtsgitter- und des Dotierungsmaterials.

Das hier vorgestellte Verfahren erlaubt außerdem eine *in-situ*-Änderung der Dotierungsbedingungen während des Schichtwachstumsprozesses. Die kontrollierte Änderung des Dotierungsprofils innerhalb der wachsenden Schicht kann relativ leicht durch entsprechende Variation der Fluenz des Nd:YAG-Lasers erreicht werden, sowie durch die Anzahl der auf das Al-Target einwirkenden Pulse während der Beschichtung.

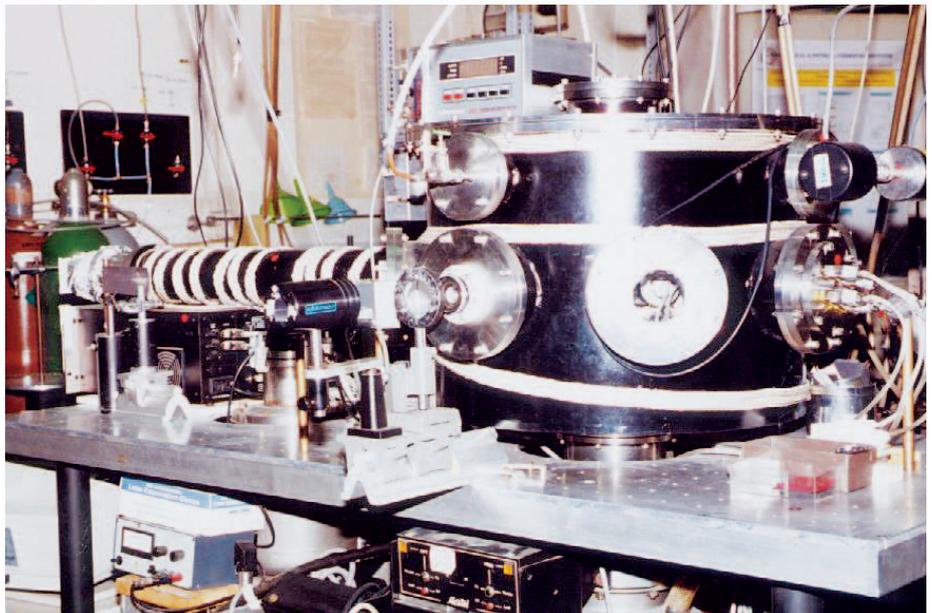


Bild 1: Hochvakuum-Beschichtungskammer mit angeschlossenem 1,2 m langem Flugzeit-Massenspektrometer zur Plasmadiagnose

1 Einleitung

In früheren PLD-Versuchen erreichte man eine Dotierung durch Bestrahlung von Targets, die aus vorab gemischten Pulvern gepresst oder gesintert waren, welche die gewünschte Zusammensetzung von Wirtsgitter- und Dotierungsmaterial hatten. Dieses Verfahren stößt jedoch an Grenzen bei der Einstellung gewünschter Dotierungskonzentrationen und verursacht in den abgeschiedenen dünnen

Schichten signifikante Ungleichmäßigkeiten der Dotierungs-Verteilung. Grund sind die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Wirtsgitter- und Dotierungsmaterial, was zu selektiver Target-Verdampfung führt [1]. Außerdem ist die Vorbereitung dotierter Targets zeitraubend und kostspielig, und systematische Messungen der Dotierungskonzentration sind unerlässlich.

Lösungsansätze zur Überwindung dieser Hindernisse führten zu Aufbauten,

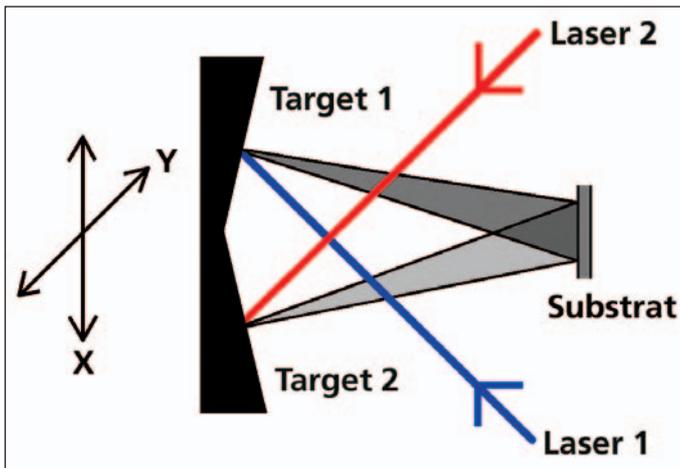


Bild 2: Zwei-Laser, zwei-Target Anordnung zur kontrollierten Dotierung

bei denen zwei Targets (Wirtsgitter- und Dotierungsmaterial) abgetragen wurden: i) abwechselnd von demselben Laserstrahl [2] oder ii) durch Teilen des ursprünglichen Laserstrahls in zwei Teilstrahlen, ein Verfahren das als Dual-Beam Configuration bekannt ist [3, 4]. Dennoch wurde von Einschränkungen berichtet im Hinblick auf die verfügbare Fluenz, die auf die zwei Targets einwirkt, oder hinsichtlich der Laser-Ablationswellenlänge.

Die Neuheit bei unserem Ansatz besteht in der Verwendung zweier unabhängiger Laserquellen (Excimer- und Nd:YAG-Laser), deren Pulse zeitlich gegeneinander verschoben werden können. Der erste Laser trägt das Wirtsgittermaterial ab, und der zweite das Dotierungsmaterial. Verglichen mit den bisher angewandten Ansätzen ermöglicht dieser Ansatz eine große Variabilität und Zuverlässigkeit bei der geeigneten Einstellung von Wellenlängen, Intensitäten und Wiederholraten der zwei lasergenerierten Pulse und bei ihrer relativen Verzögerung zu einander.

Auch erlaubt dies die *in-situ*-Änderung der Dotierungsbedingungen während des Beschichtungsprozesses: tatsächlich kann das Dotierungsprofil innerhalb der wachsenden Schicht maßgeschneidert werden durch geeignete Wahl der Laser-Fluenz, die auf das Dotierungsmaterial-Target einwirkt.

Außerdem kann man, wenn mehrere Substrate auf einem Drehgestell befestigt werden, dünne Schichten mit verschiedenen Dotierungskonzentration und -Profilen durch alleinige Änderung der Betriebsparameter der beiden Laser erzeugen, ohne jegliche weiteren Vorgänge innerhalb der Beschichtungskammer. Dies beschleunigt Optimierungs-Versuche zu Dotierungskonzentration und -Profil

in der Schicht, sowie zu ihren Einflüssen auf die Eigenschaften, die von einer bestimmten Anwendung gefordert werden.

2 Experimenteller Aufbau

Als Testfall wurde Zinkoxid (ZnO) gewählt, ein Halbleiter mit breiter Bandlücke, hoher thermischer und chemischer Stabilität und guter Transparenz im infraroten bis sichtbaren Spektralbereich. Das Dotieren von ZnO mit Al hat in den letzten Jahren große Beachtung gefunden, da dotiertes ZnO neben seiner Transparenz auch eine hohe Leitfähigkeit aufweist [5]. Daher kann es vorteilhaft eingesetzt werden in Anwendungen wie transparente Elektroden, Solarzellen, Sensoren oder Flachbildschirme [6].

Da der experimentelle Aufbau bereits (auch in dieser Fachzeitschrift) beschrieben wurde [7-9], soll hier nur eine kurze Darstellung in Verbindung mit der Beschreibung einiger Modifikationen gegeben werden, die für die Zwecke der vorgestellten Arbeit notwendig waren. Das synchronisierte System besteht aus 1.) einem Excimerlaser ($\lambda = 193 \text{ nm}$, $\tau_{\text{FWHM}} \sim 12 \text{ ns}$) und 2.) einem Nd:YAG-Laser ($\lambda = 355 \text{ nm}$, $\tau_{\text{FWHM}} \sim 10 \text{ ns}$), die beide von einem Standard 10Hz-Generator mit regelbarer Verzögerung angesteuert werden.

Die Dünnschicht-Abscheidung wurde in einer Edelstahl-Vakuumkammer durchgeführt (s. **Bild 1**), mit Restdruck $7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ und bei einem dynamischen Sauerstoffdruck von 10 Pa. Für das Wirtsgitter-

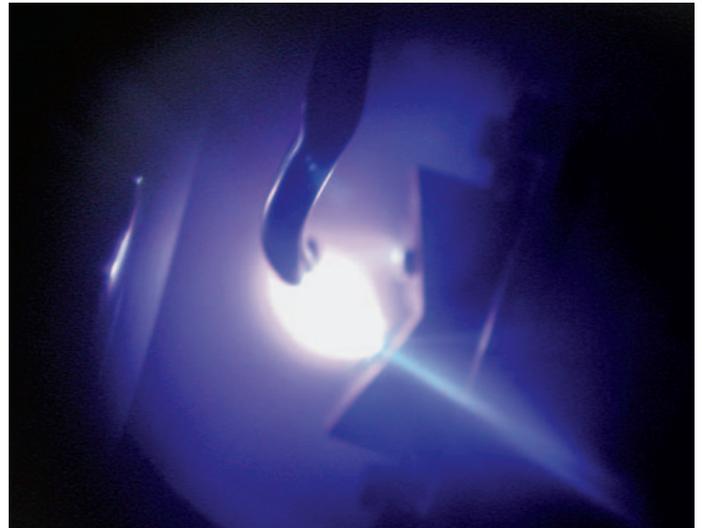


Bild 3: Zwei-Laser, zwei-Target Anordnung. Plasma von unten rechts kommend: starke Emission des Wirtsgittermaterials (Plasma herbeigeführt von einem fokussierten 193nm-Laserpuls auf ein Zn-Target in O_2 -Atmosphäre); darüber von rechts kommend das schwache Plasma des Dotierungsmaterials (induziert durch fokussierte 355nm-Laserpulse auf ein Al-Target in O_2 -Atmosphäre). Der schwarze Schatten in der Mitte der Aufnahme ist ein Kupferröhrchen, mit dem das Prozessgas (O_2) nahe an die Plasmaregion herangeführt wird

material ZnO richteten wir die Pulse des Excimerlasers auf eine Zn-Folie, während wir für die Ablation des Al-Targets als Dotierungsmaterial die Pulse des Nd:YAG-Lasers einsetzten. Die Targets wurden auf einem speziell ausgelegten Messingsockel befestigt, der auf einen vakuumkompatiblen und rechnergesteuerten XY-Translator montiert war (s. **Bild 2**). Durch eine programmierte Mäander-artige Bewegung wurde ein Einbohren in die beiden Targets vermieden. Die Si (001) Substrate waren in einem Abstand von 40 mm zu den Targets platziert, an der Stelle, wo sich die zwei Ablationsplasmen schneiden (s. **Bild 3**). Dort wurden die Substrate auf Temperaturen bis 300°C vorgeheizt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 RBS-Diagnose

Das gesamte Tiefenprofil unserer Al-dotierten Schichten wurde durch Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) untersucht. Als $1,4\text{MeV-}^4\text{He}^{2+}$ -Ionenstrahlquelle diente der ARAMIS-Beschleuniger am CSNSM in Orsay (www-csasm.in2p3.fr). Die rückgestreuten Ionen wurden von einem Si-Detektor detektiert, der unter einem Winkel 165° zum Strahl angeordnet war. Die aufgezeichneten RBS-Spektren wurden mit einem RUMP-Simulationspro-

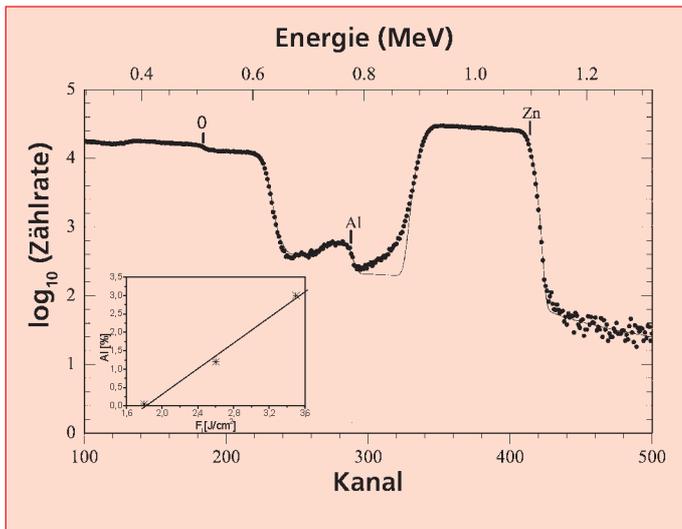


Bild 4: RBS-Spektrum einer bei 10 Pa Sauerstoffdruck und 200°C Substrattemperatur aufgetragenen Schicht. Das kleine Diagramm zeigt die Al-Konzentration als Funktion der Nd:YAG-Laserfluenz, die während der Beschichtung auf das Al-Target einwirkt

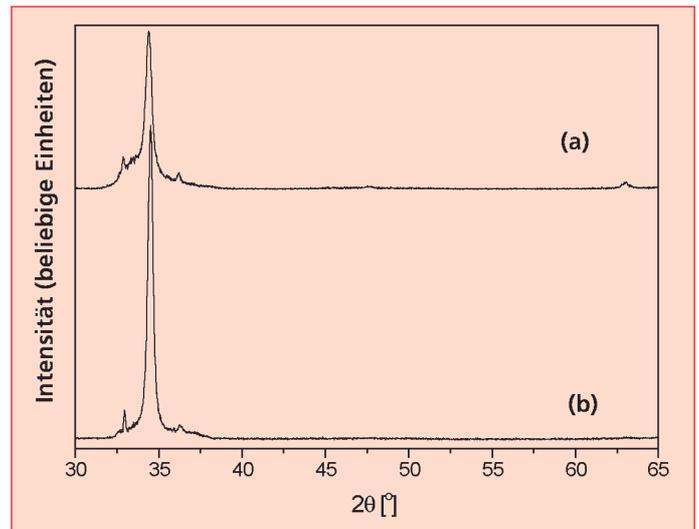


Bild 5: Röntgenbeugungsbilder (XRD) dünner Schichten, die bei 10 Pa Sauerstoffdruck aufgebracht wurden, (A) bei 200°C und (B) bei 300°C Substrattemperatur. Das Beugungsmuster von hexagonalem ZnO ist der Pulver-Diffraktions-Materialdatenbank (JCPDS 36-1451 file [11]) entnommen

gramm [10] verarbeitet. **Bild 4** zeigt das RBS-Spektrum einer bei 200°C Substrattemperatur abgeschiedenen Schicht. Die numerische Simulation stimmt gut mit dem experimentellen Spektrum überein, das ein Stufenprofil der Al-Konzentration aufweist.

Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Beschichtungsbedingungen, d.h. der schrittweisen Zunahme des Fluenzwertes desjenigen Lasers, mit dem das Al-Target ablatiert wurde. Tatsächlich waren die Schichten als dreilagige Struktur hinsichtlich der Al-Konzentration aufgebracht worden. Die erste Lage in Kontakt mit der Schichtoberfläche wird durch die höchste Al-Konzentration von etwa 3% charakterisiert, gefolgt von einer stufenweisen Verminderung bis hinunter zum konstanten Niveau von etwa 1,2%, das für die zweite Schicht charakteristisch ist. Zuletzt nimmt die Al-Konzentration in derselben stufenweisen Weise bis zur Grenzfläche mit dem Si-Substrat ab.

Das in Bild 4 eingefügte kleinere Diagramm zeigt die lineare Abhängigkeit der Al-Konzentration von der Nd:YAG-Laserfluenz, die auf das Al-Target einwirkt. Der niedrigste Wert, eine Fluenz von 1,8 J/cm², entspricht der Ablationsschwelle von Al. Die numerischen Simulationen bestätigten ebenfalls, dass die Schichten stöchiometrisch mit einem atomarem Verhältnis Zn zu O von etwa 1:1 aufgebaut sind. Es ist zu betonen, dass innerhalb des untersuchten Bereichs experimenteller Parameter alle Schichten dieselben Eigenschaften und ähnliche Al-Konzentrationswerte zeigen.

Anhand der RBS-Daten wurden Schichtdicken von etwa 350 nm ermittelt.

3.2 Röntgenbeugungs-Untersuchungen

Die Zusammensetzung und der kristalline Zustand der Schichten wurden mittels Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction, XRD) in Θ - 2Θ -Anordnung untersucht, mit einem Philips MRD Diffraktometer (Cu K α Strahlung, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Die Röntgen-Beugungsbilder der dünnen Schichten, die bei Substrattemperaturen über 200°C abgeschieden wurden, bestehen aus einer intensiven Linie bei 34,5° sowie zwei schwächeren Linien bei 36,4° und 62,9° (**Bild 5**). Sie können den Reflexionen der Gitterebenen (002), (101) und (103) von hexagonalem ZnO zugeordnet werden [11]. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Schichten aus Kristalliten zusammensetzen, deren C-Achse sich bevorzugt senkrecht zur Substratebene gebildet hat.

Außerdem weist die gesteigerte Intensität der (002)-Linie in Bild 5b, begleitet von einer Verringerung bei den (101)- und (103)-Linien im Beugungsbild einer bei 300°C Substrattemperatur gezüchteten Schicht, auf ein verstärktes Wachstum mit bevorzugter C-Achse hin.

Die Existenz einer bestimmten Serie von Beschichtungsparametern, die zu orientiertem C-Achsen-Wachstum der ZnO-Schichten senkrecht zur Substratoberfläche führen, und zwar unabhängig vom Substratmaterial und seiner kristallographischen Struktur, wurde auf einen Selbstordnungseffekt zurückgeführt. Diese Selbstorganisation beruht auf der Minimierung der freien

Energie der Kristalloberfläche, die schon im Nukleationsstadium bevorzugt wird [12]. Die leichte Verschiebung der (002)-Linie in Richtung höherer Beugungswinkel im Vergleich zu Referenz-Beugungsmustern von ZnO-Pulver [11] könnte durch eine mechanische Spannung in der Schicht verursacht sein, die als Folge der Al-Substitution an Zn-Gitterpunkten im Kristall verbleibt.

4 Fazit

Dünne Al-dotierte ZnO-Schichten wurden erfolgreich mit Hilfe von zwei synchronisierten Laserquellen abgeschieden, mit denen simultan Targets mit Wirtsgittermaterial (Zn) und Dotierungsmaterial (Al) ablatiert wurden. Das vorgestellte Verfahren erlaubt eine einfache *in-situ*-Änderung der Dotierungsbedingungen und somit ein Maßschneidern des Dotierungs-Tiefenprofils während der Dünnschicht-Abscheidung. Unsere Ergebnisse zeigen, dass eine kontrollierte Modifikation der Al-Konzentration durch geeignete Wahl der Laserfluenz erreicht wird, die auf das Al-Dotierungs-Target einwirkt. Die schrittweise Änderung des Fluenzwertes wurde gut in den wachsenden dünnen Schichten als abgestufte Struktur reproduziert, da jede Lage in der Schicht eine konstante Al-Konzentration besitzt. Außerdem erwiesen sich die abgeschiedenen dünnen Schichten als kristallin und C-Achsen-orientiert. Das Verfahren ist vielseitig und kann auf jede Kombination von Wirtsgitter- und Dotierungsmaterial angewandt werden.

Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten werden der NATO (PST.CLG 980464), dem Ministerio de Ciencia y Tecnología der spanischen Regierung (MAT2002 -03075) und dem Center of Excellence IDRANAP der Europäischen Kommission (für D. Pantelica) gedankt.

Übersetzung: J. Kuppe

Literaturhinweise:

- [1] C.K. Ong et al, Rev. Sci. Instr. 69 (1998) 3659
- [2] M. Jimenez de Castro et al, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 166-167 (2000) 793-797
- [3] M. Okamoto et al, Diam. Rel. Mater. 10 (2001) 1322-1325
- [4] S. Fukaya et al, Appl. Surf. Sci. 177 (2001) 147-151
- [5] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1995
- [6] P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm, T. Steiner, Materials Today, June (2004) 34
- [7] E. Gyorgy, I. N. Mihailescu, M. Kompitsas, A. Giannoudakos, Thin Solid Films 446 (2004) 178
- [8] M. Kompitsas, A. Giannoudakos, E. Gyorgy, I.N. Mihailescu, Photonik, 35(2) (2003) 48
- [9] E. Gyorgy, I.N. Mihailescu, M. Kompitsas, A. Giannoudakos, Appl. Surf. Sci. 195 (2002) 270-276
- [10] L.R. Doolittle, Nucl. Instrum. Methods B 9 (1985) 344
- [11] Powder Diffraction File, JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards (now: International Centre for Diffraction Data, www.icdd.com), Pennsylvania, USA, 1986
- [12] X. Jiang, C.L. Jia, B. Szyszka, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3090

Ansprechpartner:

Dr. Michael Kompitsas
National Hellenic Research Foundation (NHRF)
Institute for Theoretical and Physical Chemistry
48, Vasileos Konstantinou Ave.
GR-11635 Athen, Griechenland
Tel. +30/210/7273-834
Fax +30/210/7273-794
eMail: mcomp@eie.gr
www.eie.gr/tpci/personnel/kompitsas.htm

