

Konzentration und Beweglichkeit von Elektronen in Zinkoxidkristallen mit Indium-Dotierung

A. Hausmann und W. Teuerle

2. Physikalisches Institut
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen

Eingegangen am 2. Oktober 1972

Concentration and Mobility of Electrons in Indium Doped Zinc Oxide Crystals

The electrical conductivity and Hall effect of zinc oxide single crystals doped with indium has been measured from 5 to 300 K. Similar results to other semiconductors such as silicon and germanium are found. The temperature dependence of the measured quantities was discussed in terms of impurity band conduction and hopping conductivity.

1. Einleitung

Verschiedene Autoren haben den Halleffekt reiner und dotierter Zinkoxid-Einkristalle bis zu 60 K untersucht¹⁻⁴. Gleichzeitige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Elektronenspin-Resonanz bis 5 K zeigten bei einigen Kristallen temperaturabhängige Leitfähigkeit⁵. Um die wirksamen Leitungsmechanismen aufzuklären, wurden diese Untersuchungen von uns durch die Bestimmung der Beweglichkeit und der Ladungsträgerkonzentration mit Hilfe des Halleffektes bei tiefen Temperaturen ergänzt. In der vorliegenden Arbeit soll zunächst über die Messungen an Indium dotierten Proben berichtet werden.

2. Experimentelles

Die ZnO-Einkristalle werden nach einem Transportreaktionsverfahren hergestellt, die Dotierung mit Indium erfolgt im Ausgangsmaterial. Der Aufbau des benutzten Probenhalters ist in Fig. 1 dargestellt. Der Kristall wird durch zwei Molybdänfedern auf einer Aluminiumoxidplatte gehalten; er ist an jedem Ende mit drei Stromzuführungen aus 0,1 mm Golddraht versehen, die bei 520 °C angedrückt werden

1 Hutson, A. R.: Phys. Rev. **108**, 222 (1957).

2 Rupprecht, H.: J. Phys. Chem. Solids **6**, 144 (1958).

3 Hutson, A. R.: J. Phys. Chem. Solids **8**, 467 (1959).

4 Bogner, G.: J. Phys. Chem. Solids **19**, 235 (1961).

5 Hausmann, A.: Z. Physik **237**, 86 (1970).

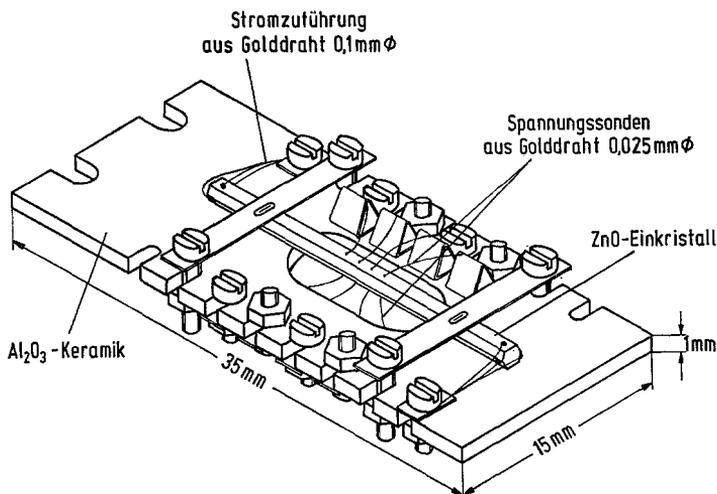


Fig. 1. Probenhalter mit eingebautem ZnO-Einkristall. Die Spannungssonden sind auf den Kristall und auf Goldbleche auf der Ober- und Unterseite des Probenhalters aufgedrückt; dazu ist der Probenhalter in der Mitte durchbrochen

und dann fest an dem Kristall haften. Die Zuleitungen für die Spannungsmessung bestehen aus 0,025 mm Golddraht. Sie werden unter einem Mikroskop mit Hilfe eines Manipulators bei 400 °C unter Schutzgas auf genau gegenüberliegenden Punkten angedrückt. Die Kontaktstellen haben Durchmesser von ca. 0,05 mm. Durch Stromentladung über die Kontakte wird Sperrfreiheit erzielt. Die Zuleitungen zu den Strom- und Spannungskontakten am Probenhalter bestehen aus 0,2 mm Manganindraht. Sämtliche Isolationswiderstände sind größer als $10^{12} \Omega$. Alle Spannungsmessungen erfolgen stromlos. Um Inhomogenitäten in den Proben zu berücksichtigen, werden die Hallmessungen an verschiedenen Stellen durchgeführt und gemittelt.

Während der Messungen befindet sich der Probenhalter in einem Gasstromkryostaten mit einem Meßbereich von 5–300 K. Die Temperaturen werden mit einem Gold-Eisen-Chromel-Thermoelement gemessen. Das Magnetfeld von 10 Kilogauß wird von einem 9"-Elektromagneten der Firma Varian erzeugt und auf 10^{-7} konstant gehalten. Die bei Halleffekt-Messungen auftretenden Fehler⁶ konnten weitgehend vermieden werden.

3. Auswertung der Meßergebnisse

ZnO hat bei Zimmertemperatur einen Bandabstand von 3,2 eV. Außer bei hohen Temperaturen beobachtet man daher nur Leitung

⁶ Putley, E. H.: The hall effect. London: Butterworth & Co. 1960.

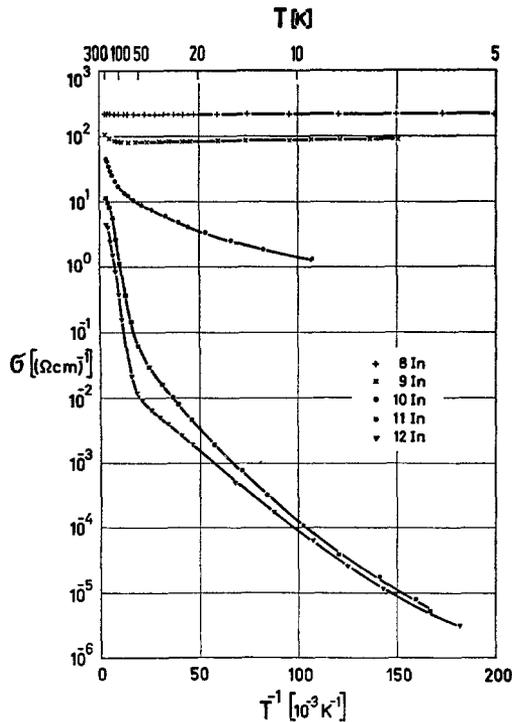


Fig. 2. Elektrische Leitfähigkeit σ als Funktion von $1/T$ für In-dotierte ZnO-Einkristalle

infolge Störstellen. Bisher wurde nur n -Leitung gefunden. Leitfähigkeit σ , unkorrigierte Ladungsträgerkonzentration $1/eR_H$ und Hallbeweglichkeit μ_H sind in den Fig. 2–4 in Abhängigkeit von $1/T$ für verschieden starke Indium-Dotierungen aufgetragen. Die Meßergebnisse zeigen im Bereich über 60 K einen ähnlichen Verlauf wie die Messungen von Rupprecht² und Bogner⁴. Bei tieferen Temperaturen weisen die Kristalle (8 In) und (9 In) keine Änderung mit der Temperatur auf, während die Kristalle (10 In) bis (12 In) in eine temperaturabhängige Restleitung übergehen. Bei tiefen Temperaturen ist bei diesen Kristallen ein anderer Leitungsmechanismus wirksam als bei Zimmertemperatur. Im Übergangsbereich tragen beide Mechanismen zur Leitung bei. Die Auswertung der Meßkurven erfolgt mit den bekannten Gleichungen für den Halleffekt für eine Ladungsträgerart⁶. Im Übergangsbereich sind die Gleichungen für den Halleffekt nicht gültig⁷. Der Ausdruck $1/eR_H$ läßt sich dann nicht mehr direkt als Ladungsträgerkonzentration auffassen.

7 Conwell, E.: Phys. Rev. **103**, 51 (1956).

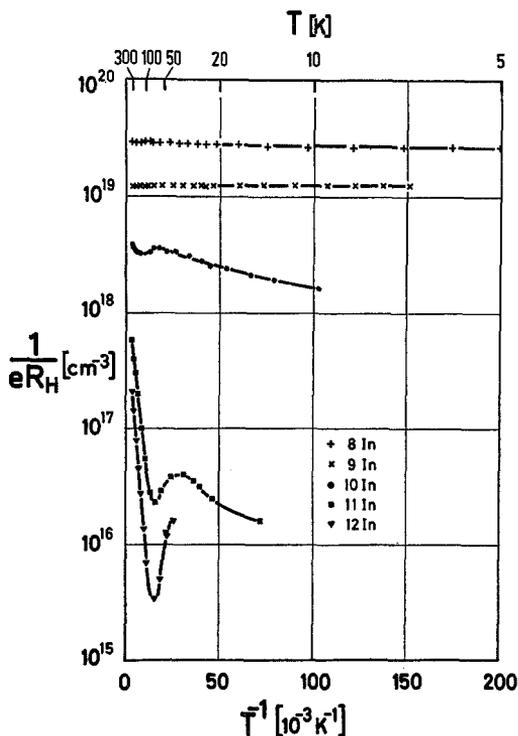


Fig. 3. Reziproke Hallkonstante $1/eR_H$ als Funktion von $1/T$ für In-dotierte ZnO-Einkristalle

Da eine Verteilung der Driftgeschwindigkeiten vorliegt, die von der Art der Stoßprozesse abhängt, lassen sich die aus den Halleffektmessungen direkt gefundenen Größen bei Kenntnis des Streumechanismus durch Berücksichtigung eines Faktors r korrigieren:

$$\mu = (1/r) \cdot \mu_H; \quad n = r \cdot n_H.$$

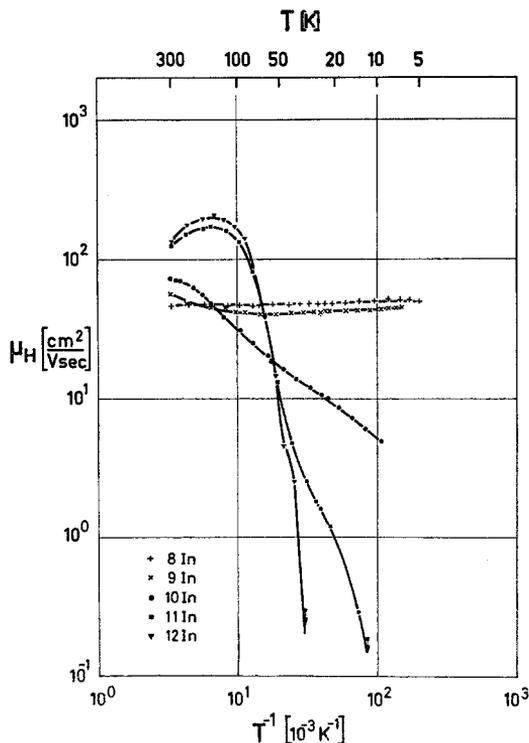
Dabei gilt $r = 1,18$ für Streuung an akustischen Phononen,
 $r = 1,93$ für Streuung an ionisierten Störstellen,
 $r = 1,0$ für entartete Halbleiter⁸.

Die Exponenten b für die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit,

$$\mu_H \sim T^b,$$

werden aus den Steigungen der doppelt logarithmisch aufgetragenen $\mu_H(1/T)$ -Kurven ermittelt. Wenn die Konzentration an Akzeptoren,

⁸ Smith, R. A.: Semiconductors. Cambridge: University Press 1961.


 Fig. 4. Hallbeweglichkeit μ_H als Funktion von $1/T$ für In-dotierte ZnO-Einkristalle

N_a , nicht zu vernachlässigen ist, muß man Kompensation, K , berücksichtigen. Sie ist für n -Halbleiter, die Akzeptoren enthalten, definiert als Verhältnis von Akzeptoren- zu Donatorenkonzentration, N_a .

Zunächst werde der Verlauf der $1/eR_H$ -Kurve nahe Zimmertemperatur betrachtet: Für die Kristalle (8 In) und (9 In) ist $E_a=0$ und $n=N_d-N_a=1/eR_H$ ($r=1$). Bei (10 In) kann man E_a nicht bestimmen, da man sich im Übergangsbereich von der Störleitung zur Restleitung befindet. Die Streuung an Phononen und an ionisierten Störstellen wirken sich gleich stark aus, daher ist $b=0$. Der Wert für r liegt zwischen 1,18 und 1,93 und wird zu 1,5 angenommen, um n zu bestimmen. Die Kristalle (11 In) und (12 In) zeigen bei Zimmertemperatur noch keine Störstellenerschöpfung. Ermittelt man E_a in der Tieftemperaturnäherung aus der Steigung der $1/eR_H$ -Kurve, so zeigt sich, daß $E_a \gg kT$ nicht erfüllt ist. Deshalb muß man die unvereinfachte Gleichung für $n(T)$ verwenden:

$$\frac{n(n+N_a)}{(N_d-N_a-n)N_c} = \left(\frac{m_n}{m_0}\right)^{3/2} \cdot D^{-1} \exp(-E_a/kT). \quad (1)$$

Es ist m_n =effektive Masse der Zustandsdichte, für die Hutson¹ $m_n=0,5 m_0$ gemessen hat. D ist der Entartungsfaktor und hat den Wert 2. \bar{N}_c ist die effektive Zustandsdichte, wenn man statt m_n die Masse des freien Elektrons, m_0 , setzt. N_c ist die Zustandsdichte mit der richtigen effektiven Masse der Zustandsdichte. Es gilt:

$$\bar{N}_c = 2(2\pi m_0 kT/h^2)^{3/2} = (m_0/m_n)^{3/2} \cdot N_c. \quad (2)$$

An der rechten Seite der Gl. (1) erkennt man, daß man bei halblogarithmischer Auftragung eine Gerade erhält, deren Schnitt mit $1/T=0$ den Wert $(m_0/m_n)^{3/2} \cdot D^{-1}$ hat. Das gilt ebenfalls für die linke Seite. Man berechnet deshalb $\bar{N}_c(1/T)$, bestimmt die Ladungsträgerkonzentration durch Halleffekt und variiert $N_d - N_a$ und N_a so lange, bis man eine Gerade erhält. Das Verfahren ist allerdings nur dann empfindlich gegen Änderungen von $N_d - N_a$, wenn man in den Bereich der Störstellenschöpfung kommt.

Zur Bestimmung von n aus $1/eR_H$ muß wieder Streuung am Grundgitter und an ionisierten Störstellen, entsprechend dem $\mu_H(1/T)$ -Verlauf, erfaßt werden. Wie man aus Fig. 5 sieht, sind zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Geht man von schwacher Kompensation aus, so muß auf jeden Fall $N_a \ll n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ sein, d. h., die Akzeptorenkonzentration müßte unter der reiner Kristalle liegen. Das ist sehr wenig wahrscheinlich, wie unsere Messungen an reinen Kristallen zeigen.

b) Nimmt man eine Akzeptorenkonzentration $N_a > n$ bei Zimmertemperatur an, so muß man umgekehrt, um Geraden zu erhalten, von recht hoher Kompensation ausgehen*. Dieser Fall scheint vorzuliegen.

Die Werte für $N_d - N_a$, N_d , K und E_d sind in Tabelle 1 aufgeführt.

4. Diskussion

Die Indium dotierten Kristalle zeigen Temperaturabhängigkeiten, die von Messungen an dotiertem Silizium und Germanium bekannt sind⁹.

Den Verlauf der Leitfähigkeit für dotiertes Ge bei tiefen Temperaturen zeigt schematisch Fig. 6. Als Parameter dient d/a^* , wobei $d = (4\pi N_d/3)^{-1/3}$ der mittlere Abstand der Donatoren und a^* der effektive Bohrsche Radius ist⁵. ε_i ergibt sich nach $\sigma_i \sim \exp(-\varepsilon_i/kT)$. Da in Indium dotierten

* Hier sei auf eine Schwäche in der Rechnung hingewiesen. Es wird auch für starke Kompensation mit $m_n=0,5$ gerechnet, obgleich dieser Wert unter der Annahme schwacher Kompensation ermittelt wurde. Eine Änderung des Wertes wirkt sich allerdings nur auf die Kompensation aus, nicht aber auf die Größe von E_d und $N_d - N_a$.

9 Sadasiv, G.: Phys. Rev. **128**, 1131 (1962).

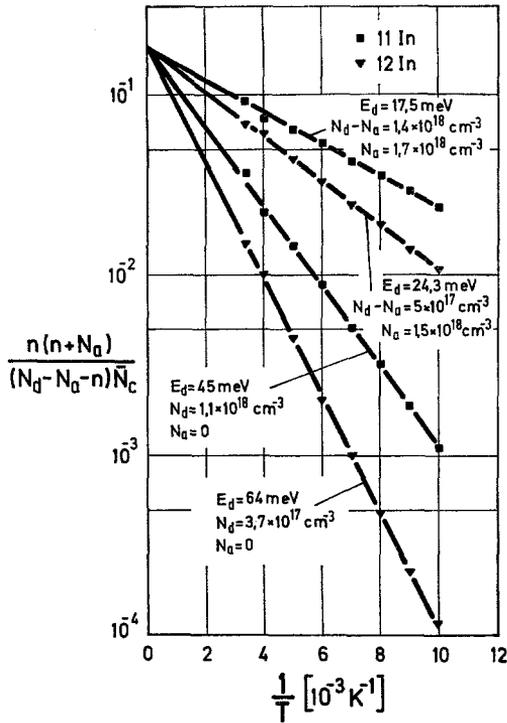


Fig. 5. Bestimmung von N_d , N_a und E_d für die Kristalle (11 In) und (12 In)

Tabelle 1. Ergebnisse des Halleffekts und der elektrischen Leitfähigkeit von Indium dotierten ZnO-Einkristallen

Kristall	σ bei RT $(\Omega\text{cm})^{-1}$	μ_H bei RT cm^2/Vs	$1/eR_H$ bei RT cm^{-3}	$N_d - N_a$ cm^{-3}	$K = N_a/N_d$
8 In	221	46,3	$2,8 \cdot 10^{19}$	$2,8 \cdot 10^{19}$	
9 In	108	56,3	$1,2 \cdot 10^{19}$	$1,2 \cdot 10^{19}$	
10 In	45	72,5	$3,9 \cdot 10^{18}$	$7,0 \cdot 10^{18}$	
11 In	11,5	125	$5,8 \cdot 10^{17}$	$1,4 \cdot 10^{18}$	0,55
12 In	4,5	135	$2,1 \cdot 10^{17}$	$5,0 \cdot 10^{17}$	0,75

Kristall	N_d cm^{-3}	E_d meV	ϵ_1 meV	ϵ_2 meV	d \AA	d/a^* $a^* = 18 \text{\AA}$
8 In		0	0	0	20,5	1,2
9 In		0	0	0	27	1,5
10 In				2	32	1,8
11 In	$3,1 \cdot 10^{18}$	17,5	44	6,6	43	2,4
12 In	$2,0 \cdot 10^{18}$	24,3	51	5,1	49	2,7

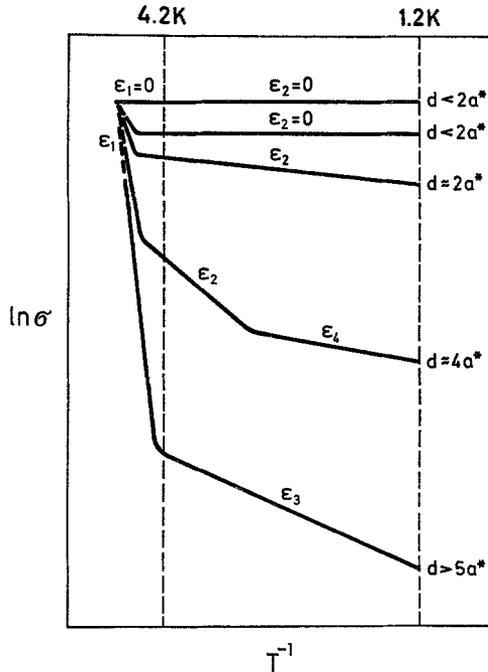


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für Germanium unterschiedlicher Dotierung (Schematisch nach Sadasiv⁹)

Kristallen flache Donatoren vorliegen, sollte das Wasserstoffmodell brauchbar sein.

Folgende Fälle sind zu berücksichtigen:

a) Schwach dotierte Halbleiter

Es gilt $d > 5a^*$. Bei höheren Temperaturen werden Elektronen von Donatoren ins Leitungsband angeregt und ermöglichen Stromtransport. Es handelt sich um Störleitung. Die Leitfähigkeit σ_1 nimmt exponentiell ab mit $\sigma_1 \sim \exp(-\epsilon_1/kT)$, und je nach Kompensation ist $\epsilon_1 \approx E_d$ oder $\epsilon_1 \approx E_d/2$. Bei weiter abnehmender Temperatur macht sich ein neuer Leitungsmechanismus bemerkbar. Die Donatorelektronen besitzen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit an benachbarten Donatoren und können tunneln. Ein Stromtransport findet allerdings nur statt, wenn einige Donatoren durch Akzeptoren ionisiert sind^{10, 11}. Man kann

10 Miller, A., Abrahams, E.: Phys. Rev. **120**, 745 (1960).

11 Davis, E. A., Dale Compton, W.: Phys. Rev. A **140**, 2183 (1965).

von Störleitung durch Tunneln sprechen. Da nur die höchsten Niveaus durch Akzeptoren ionisiert werden, sind Phononen nötig, um den Elektronen das Tunneln über diese erhöhten Niveaus zu ermöglichen¹². Man mißt die Aktivierungsenergie ε_3 . Charakteristisch für den Übergang zur Störleitung durch Tunneln ist die sehr starke Abnahme der Beweglichkeit. Bei konstanter Kompensation ist ε_3 wenig konzentrationsabhängig und bleibt in Magnetfeldern unverändert¹³.

b) Stark und sehr stark dotierte Halbleiter

Es gilt $d < 2a^*$. Die Donatorwellenfunktionen überlappen, so daß sich ein Störband ausbildet. Da die Störstellen statistisch verteilt sind, ist dieses Band nicht scharf begrenzt. Mit wachsender Donatorkonzentration nimmt die Bandbreite zu und ε_1 ab. Bei genügend großen Konzentrationen liegt durch Überlappen von Stör- und Leitungsband metallische Bandstruktur vor. Die Störbandleitung ist temperaturunabhängig.

c) Halbleiter mittlerer Dotierung

Es gilt $2a^* \leq d < 5a$. Dieses Übergangsbereich ist theoretisch noch nicht voll verstanden. Die Aktivierungsenergie ε_2 ist von der Donatorkonzentration und vom Magnetfeld abhängig. Zu tiefen Temperaturen hin erfolgt ein Übergang zur Energie ε_4 , von der man nicht weiß, ob sie mit ε_3 identisch ist.

Die Kristalle (8 In) und (9 In) haben d/a^* -Werte von 1,15 bzw. 1,5; $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$. Die Proben gehören zu Fall b). Es liegt metallische Leitfähigkeit vor und es gilt¹⁴

$$\sigma = 7 \cdot 10^3 \lambda (N_d - N_a)^{2/3}. \quad (3)$$

Mit den gemessenen Werten für σ und $(N_d - N_a)$ erhält man für die mittlere freie Weglänge $\lambda = 35 \text{ \AA}$ für (8 In) und $\lambda = 25 \text{ \AA}$ für (9 In). Ähnlich stark dotiertes Germanium hat Werte um 55 \AA ¹⁴. Für ein entartetes Elektronengas ist die Geschwindigkeit an der Fermioberfläche

$$v = \frac{2\pi n}{m^*} \cdot \left(\frac{3(N_d - N_a)}{8\pi} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

Mit $m^* = 0,25 m_0$ ¹⁵ erhält man $v = 4,4 \cdot 10^7 \text{ cm/sec}$ für (8 In) und $3,3 \cdot 10^7 \text{ cm/sec}$ für (9 In). Diese Werte liegen etwas höher als für stark dotiertes *n*-Germanium¹⁴. Die Probe (10 In) hat nur eine geringe Aktivierungsenergie ε_2 . Es zeigt sich deutlich die Abnahme von ε_2

12 Mott, N. F.: Festkörperprobleme IX, 22 (1969).

13 Yamanouchi, C., Sasaki, W.: J. Phys. Soc. Japan **17**, 1664 (1962).

14 Mott, N. F., Twose, W. D.: Advan. Phys. **10**, 107 (1961).

15 Baer, W. S.: Phys. Rev. **154**, 785 (1967).

nahe dem Übergang zur Störbandleitung. Kristalle im Bereich zwischen (9 In) und (10 In) standen bisher nicht zur Verfügung, so daß keine Messungen für vom Leitungsband getrennte Störbänder vorliegen. Die Daten der Kristalle (11 In) und (12 In) lassen sich mit der Theorie vergleichen. Nach Miller und Abrahams¹⁰ ist

$$\varepsilon_3 = f(K) e^2 / \varepsilon d, \quad (5)$$

$f(K)$ ist eine Funktion der Kompensation, für die Werte tabelliert sind¹⁰. Unter Vernachlässigung von Anregungszuständen erhält man $\varepsilon_3 = 11$ meV bzw. $\varepsilon_3 = 12$ meV. Diese Werte sind größer als die gemessenen. Es ist jedoch von Germanium bekannt, daß die Theorie im Bereich $d < 5a^*$ zu große Werte liefert, wenn stärkere Kompensation vorliegt. Man hat es also eher mit einem Halbleiter von mittlerer Dotierung zu tun, Fall c), und es ist zweckmäßiger, statt ε_3 die Bezeichnung ε_2 zu wählen. Das Abflachen von σ bei Temperaturen um 7 K dürfte den Übergang zur ε_4 -Leitung bedeuten.

Nach dem Wasserstoffmodell für flache Störstellen erhält man als Ionisierungsenergie $E_d = 48$ meV⁵ und nach Miller und Abrahams¹⁰ als mittlere Schwankungsbreite der Energieniveaus durch ionisierte Akzeptoren 32 meV. Damit kann die niedrige gemessene Ionisierungsenergie und wegen verschiedener Kompensation auch der Unterschied zwischen (11 In) und (12 In) erklärt werden.

Der Wert von $1/eR_H$ ist bei (8 In) und (9 In) konstant. (8 In) zeigt die für metallische Leitfähigkeit charakteristische temperaturunabhängige Beweglichkeit. Bei (9 In) scheint das Störband erst wenig mit dem Leitungsband zu überlappen. Beweglichkeit und Leitfähigkeit durchlaufen ein Minimum bei 50 K. Es kommt dadurch zustande, daß die Beweglichkeit im Störband verschieden ist von der im Leitungsband und beide ein verschiedenes Temperaturverhalten zeigen. Wegen der größeren Störbandbreite infolge höherer Donatorenkonzentration ist die Beweglichkeit im Störband bei Kristall (8 In) größer als bei (9 In).

Die Beweglichkeit durchläuft für (10 In) bei Zimmertemperatur gerade ein Maximum, bei (11 In) und (12 In) ist $\mu \sim T^{-1}$. Hier liegt also neben Streuung an Phononen schon Streuung an ionisierten Störstellen vor. Erwartungsgemäß wird das Maximum der Beweglichkeit mit zunehmender Störstellenkonzentration zu höheren Temperaturen verschoben und die maximale Beweglichkeit geringer.

Bei Temperaturen um 80 K beginnt der Übergang zur Restleitung und μ verläuft hier exponentiell mit etwa der gleichen Temperaturabhängigkeit wie die ε_1 -Leitfähigkeit. Nach dem Übergang ist der Abfall flacher und die Leitfähigkeitsänderung wird im wesentlichen durch die Änderung der Beweglichkeit bestimmt; $1/eR_H$ ist hingegen weniger temperatur-

abhängig. Die Abnahme der Beweglichkeit ist hier jedoch sehr stark und man gelangt schnell an die Meßgrenzen.

Die für Silizium und Germanium aufgestellten Theorien lassen sich nach unseren Untersuchungen mit ähnlichen Einschränkungen wie dort auf Indium dotierte Zinkoxidkristalle anwenden. Wie gut bei ZnO das Wasserstoffmodell als Näherung ist, müßte an Kristallen mit erheblich niedrigerer Donatorkonzentration untersucht werden. Solche Kristalle stehen aber bisher nicht zur Verfügung.

Prof. Dr. A. Hausmann
Dipl.-Phys. W. Teuerle
2. Physikalisches Institut
der Rheinisch-Westfälischen
Technischen Hochschule Aachen
D-5100 Aachen
Templergraben 55
Bundesrepublik Deutschland