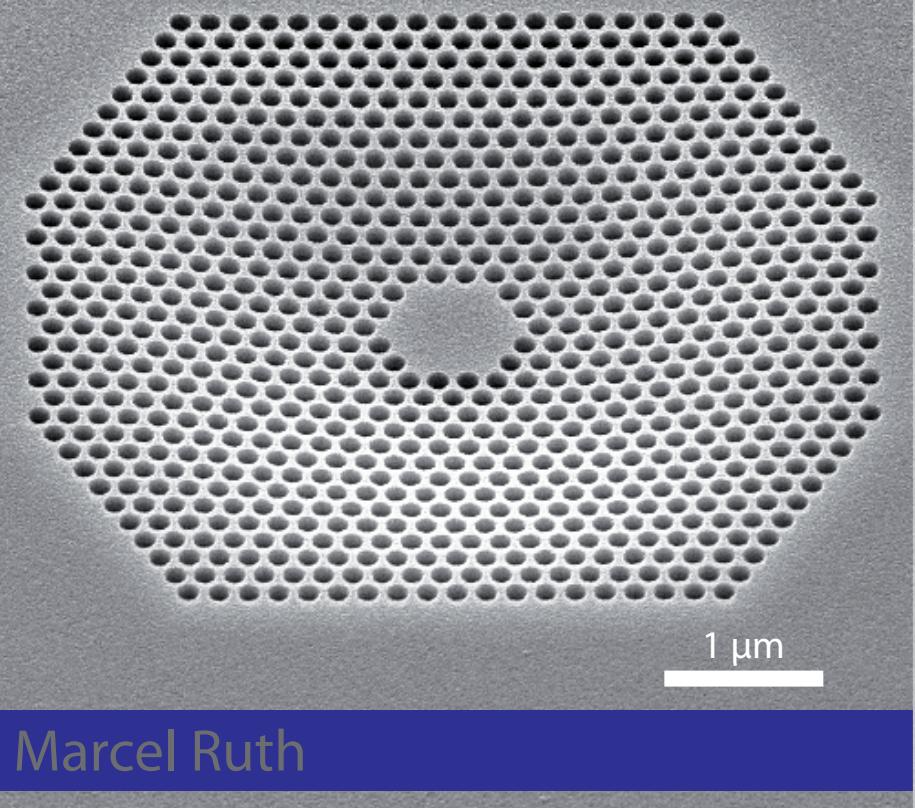




UNIVERSITÄT PADERBORN
Die Universität der Informationsgesellschaft

Photonische Resonatoren aus Zinkoxid-basierten Heterostrukturen



Marcel Ruth

PHOTONISCHE RESONATOREN AUS ZNO-BASIERTEN HETEROSTRUKTUREN

DER FAKULTÄT FÜR NATURWISSENSCHAFTEN
DER UNIVERSITÄT PADERBORN
ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES
EINES DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
- Dr. rer. nat. -
VORGELEGTE

DISSERTATION

von Dipl.-Phys.
Marcel Ruth

PADERBORN, IM FEBRUAR 2014

Erstgutachter: Prof. Dr. Cedrik Meier
Zweitgutachter: Prof. Dr. Siegmund Greulich-Weber

Abstract

The intention of this work was to create photonic resonators and nanostructures with charge carrier localization on the basis of zincoxide (ZnO) heterosystems. As in the ZnO system selective etching processes which are essential for the fabrication of devices are difficult to achieve, ZnO layers were grown on pre-patterned silicon (Si) and silicondioxide (SiO_2) substrates. Additionally, those bring along the advantage of the integrability into existing circuits which are often based on silicon. However, the large differences in lattice constants and thermal expansion coefficients lead to polycrystalline layers of small grains. Nevertheless, ZnO layers grown by plasma assisted molecular beam epitaxy exhibit high homogeneity and low surface roughness.

By thermal annealing the electronic and structural qualities of the ZnO layers have been significantly improved due to the merging of the individual grains. Thus, the grain rotation induced coalescence could be demonstrated in three dimensions for the first time. Using a diffusive model, the recrystallization was described on a kinetic time scale and a corresponding mobility parameter has been determined. Compared to parameters in two dimensions, the coalescence in 3D is much faster due to the additional degree of freedom of the tilt-rotation.

As the grains mainly rearrange according to the hexagonal symmetry of the atoms at the Si(111) surfaces, quite high quality layers of ZnO can be produced this way. Thereby, the electronic structure of the two materials leads to a strong localization of the electrons at the interface due to the different positions of the branch-point energies and the electric polarization field inside the ZnO. Therefore ZnO quantumwires with carrier confinement in two dimensions could be created by the overgrowth of crystallographically etched V-grooves with Si(111) side walls inside a Si(100) sample. Due to the high exciton binding energy, this is can hardly be obtained in a pure ZnO system where diameters of only few nanometers are required.

Photonic resonators have been realized on pre-patterned and free-standing SiO_2 geometries instead. The SiO_2 , which is transparent in a wide range, serves as a waveguide for the emitted photons. Accordingly, the quality factor of the resonators is significantly increased by the deposition of an additional SiO_2 capping layer via PECVD. In this work two different kinds of resonators have been created: In SiO_2 microdisks with embedded active ZnO layers, based on circulation of the emitted light by the total reflection at the outer interface, the highest quality factors, so far in ZnO reported, have been measured. As well, the light could be trapped and resonantly amplified in the smaller area of a H3 cavity in two dimensional photonic crystal membranes. This is caused by the formation of a photonic bandgap in the ultraviolet spectral region.

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, photonische Resonatoren und Nanostrukturen zur Ladungsträgerlokalisierung auf Basis von ZnO-Heteroschichtsystemen herzustellen. Da im ZnO-System die für die Fertigung von Bauelementen essentiellen, selektiven Ätzprozesse schwierig zu realisieren sind und für Anwendungen eine Integration in bestehende Schaltkreise wünschenswert ist, wurden die ZnO-Schichten auf vorstrukturierten Substraten aus Silizium (Si) und dessen natürlichem Oxid (SiO_2) gewachsen. Die großen Unterschiede der Gitterkonstanten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien bedingen allerdings niedrige Wachstumstemperaturen und führen zu polykristallinen Schichten aus kleinen Körnern. Dennoch zeichnen sich die mittels Plasma-unterstützter Molekularstrahlepitaxie gewachsenen ZnO-Schichten durch eine hohe Homogenität und geringe Oberflächenrauheit aus.

Durch thermisches Ausheilen erfolgte eine signifikante Verbesserung der elektro-nischen und strukturellen Eigenschaften der ZnO-Schichten, was im Wesentlichen dem Zusammenwachsen der einzelnen Körner geschuldet ist. So konnte die Korn-Rotations-induzierte Koaleszenz erstmalig in drei Dimensionen gezeigt werden. Über ein diffusives Modell wurde die Rekristallisierung auf einer kinetischen Zeitskala beschrieben und ein entsprechender Mobilitätsparameter bestimmt. Der Vergleich mit den Parametern in 2D zeigt, dass der zusätzliche Freiheitsgrad einer Dreh- und Kipprolation zu einer schnelleren Koaleszenz führt.

Da sich die Körner größtenteils entsprechend der hexagonal angeordneten Atome der Si(111)-Oberflächen ausrichten, können so relativ hochwertige ZnO-Schichten auf Silizium hergestellt werden. Dabei führt die elektronische Struktur der beiden Materialien wegen der stark gegeneinander verschobenen Ladungsneutralitätsenergien und dem Polarisationsfeld im ZnO zu einer Ladungsträgerlokalisierung der Elektronen an der Grenzfläche. So konnte durch das Überwachsen eines kristallographisch geätzten V-Grabens mit (111)-Seitenwänden in einer Si(100)-Probe ein ZnO-Quantendraht mit einer Einschränkung der Elektronen in zwei Dimensionen erzeugt werden, was wegen der hohen Exzitonenbindungsenergie in reinen ZnO-Systemen kaum möglich ist.

Photonische Resonatoren wurden hingegen auf vorstrukturierten und durch Unterätzen freigestellten SiO_2 -Geometrien realisiert. Dabei übernimmt das in einem weiten Bereich transparente SiO_2 gleichzeitig auch die Funktion der Wellenführung beim Lichteinschluss. Durch das Abscheiden einer zusätzlichen SiO_2 -Deckschicht mittels PECVD konnte die Güte der Resonatoren entsprechend deutlich verbessert werden. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Arten von Resonatoren hergestellt: In SiO_2 -Mikrodisks mit eingebetteter aktiver ZnO-Schicht, die auf dem Umlauf des emittierten Lichtes durch Totalreflexion an der Außenkante basieren, wurden die höchsten, bisher beim ZnO veröffentlichten, Güten gemessen. In zweidimensionalen photonischen Kristallmembranen aus einer periodischen, luftgefüllten Lochstruktur

wurde das Licht durch die Ausbildung einer photonischen Bandlücke auf einem noch engeren Raum in einem H3-Defekt eingesperrt und so resonant verstärkt.

Publikationsliste

- *Blue-green emitting microdisks using low-temperature-grown ZnO on patterned silicon substrates,*
Marcel Ruth, Thomas Zentgraf, und Cedrik Meier, Opt. Express **21**, 25517 (2013).
- *Structural enhancement of ZnO on SiO₂ for photonic applications,*
Marcel Ruth und Cedrik Meier, AIP Advances **3**, 072114 (2013).
- *Whispering gallery modes in zinc-blende AlN microdisks containing non-polar GaN quantum dots,*
M. Bürger, M. Ruth, S. Declair, J. Förstner, C. Meier, und D. J. As, Appl. Phys. Lett. **102**, 081105 (2013).
- *Cubic GaN quantum dots embedded in zinc-blende AlN microdisks,*
M. Bürger, R. M. Kemper, C. A. Bader, M. Ruth, S. Declair, C. Meier, J. Förstner, und D. J. As, J. Crys. Growth **378**, 287-290 (2013).
- *Scaling coefficient for three-dimensional grain coalescence of ZnO on Si(111),*
Marcel Ruth und Cedrik Meier, Phys. Rev. B **86**, 224108 (2012).
- *Enhanced photoluminescence of colloidal nanocrystals embedded in epitaxially grown semiconductor microstructures,*
J. Kampmeier, M. Rashad, U. Woggon, M. Ruth, C. Meier, D. Schikora, K. Lischka, und A. Pawlis, Phys. Rev. B **85**, 155405 (2012).
- *Carrier localization in ZnO quantum wires,*
Philipp Kröger, Marcel Ruth, Nils Weber, und Cedrik Meier, Appl. Phys. Lett. **100**, 263114 (2012).
- *Formation of defects in cubic GaN grown on nano-patterned 3C-SiC(001),*
R. M. Kemper, M. Häberlen, T. Schupp, M. Weinl, M. Bürger, M. Ruth, C. Meier, T. Niendorf, H. J. Maier, K. Lischka, D. J. As, und J. K. N. Lindner, Phys. Status Solidi C **9**, No. 3–4 (2012).
- *Inductively coupled plasma reactive ion etching of bulk ZnO single crystal and molecular beam epitaxy grown ZnO films,*
M. Mehta, M. Ruth, K. A. Piegdon, D. Krix, H. Nienhaus, und C. Meier, J. Vac. Sci. Technol. B **27**, No. 5 (2009).

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Physikalische Grundlagen	5
2.1 Materialsystem Zinkoxid	5
2.1.1 Kristallaufbau	5
2.2 Epitaxie und Heterosysteme	6
2.2.1 Gitterfehler	11
2.3 Niedrigdimensionale Elektronenysteme in Halbleitern	13
2.4 Lichtpropagation innerhalb Materie	17
2.5 Photonische Resonatoren	19
2.5.1 Mikrodisk-Resonatoren	22
2.5.2 Photonische Kristall-Resonatoren	25
2.5.3 Kopplung zwischen Resonator und Emitter	31
3 Messmethoden	33
3.1 Photolumineszenzspektroskopie	33
3.2 Elektronenmikroskopie	37
3.3 Elektronenbeugung	39
3.3.1 Beugung zurückgestreuter Elektronen (EBSD)	39
3.3.2 Beugung hochenergetischer Elektronen (RHEED)	40
3.4 Hochauflösende Röntgenbeugung (HR-XRD)	41
3.5 Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM)	44
4 Wachstum von ZnO auf Silizium-basierten Substraten	45
4.1 Molekularstrahlepitaxie	45
4.2 Wachstum von ZnO auf Silizium	46
4.2.1 Präparation und Anpassung an das Substrat	46
4.2.2 Epitaxie auf Siliziumsubstraten	49
4.3 Kornwachstum durch thermisch angeregte Diffusion	56
4.4 Wachstum von ZnO auf Siliziumdioxid	68
5 Ladungsträgerlokalisierung in ZnO-Nanostrukturen	81
5.1 ZnO-Quantendrähte	82
5.1.1 Bandstruktur an der ZnO-Silizium-Grenzschicht	82
5.1.2 Herstellung von ZnO-Quantendrähten in V-Gräben	84
5.1.3 Ergebnisse und Diskussion	84
5.1.4 Vergleich mit Computersimulationen	88
5.2 Ternäre ZnO-basierte Quantenfilme	89
5.2.1 Wachstum eines ZnO-Multi-Quantenfilmes	89

5.2.2	Ergebnisse und Diskussion	90
6	Photonische Resonatoren mit ZnO	95
6.1	Mikrodisks	95
6.1.1	Herstellung von SiO ₂ -Mikrodisks mit aktiver ZnO-Schicht	95
6.1.2	Ergebnisse und Diskussion	99
6.1.3	Vergleich mit Simulationen	103
6.1.4	Thermische Behandlung der Resonatoren	105
6.2	Photonische Kristalle	113
6.2.1	Herstellung photonischer Kristalle mit aktiver ZnO-Schicht	113
6.2.2	Ergebnisse und Diskussion	118
6.2.3	Vergleich mit Simulationen	121
7	Zusammenfassung und Ausblick	125
8	Anhang	131
	Literaturverzeichnis	135

1 Einleitung

Auf dem Gebiet der Festkörperphysik, Halbleitertechnik und Optik ist die fächerübergreifende Photonik ein aussichtsreiches und zukunftsträchtiges Themenfeld. Hier wurden in den letzten Jahren und Jahrzehnten enorme Fortschritte erzielt. Angefangen von der Realisierung des ersten Halbleiterlasers 1962 [1] über weltweite Datenübertragung via Lichtleiter bis hin zur Quanteninformationstechnologie finden sich sowohl viele bereits etablierte als auch zukünftige Anwendungsgebiete.

Der Begriff Photonik ist eine Anlehnung an das Wort Elektronik und wird als Überbegriff für die technische Nutzung von einzelnen Lichtteilchen, den Photonen, verwendet. Dabei eröffnen die einzigartigen Eigenschaften von Licht ganz neue Möglichkeiten. So können beispielsweise mit ultrakurzen Laserpulsen enorm hohe Leistungsdichten erzielt werden. Mit diesen lassen sich nicht nur in der Medizin Augen [2] oder generell menschliches Gewebe [3] bearbeiten, sondern sogar in der Werkstoffverarbeitenden Industrie Mikrometer große Strukturen aus Metallplatten schneiden. Fluoreszierende Marker können vielseitig zur Analyse in biologischen Systemen eingesetzt werden [4] und lassen so beispielsweise Tumorzellen ohne gefährliche Strahlung erkennen [5]. Auch die inzwischen in fast allen Privathaushalten zu findenden, u. a. in Smartphonedisplays, Computer- und Fernsehflachbildschirmen und Lampen verbauten, anorganischen und organischen Leuchtdioden (LEDs, engl. light emitting diodes) sowie Kamerasensoren (CCD, engl. charge coupled device und CMOS, engl. complementary metal-oxide-semiconductor) zählen zum erweiterten Bereich der Photonik. Bei all diesen Bauteilen spielt allerdings die Kombination aus Elektronik und Lichttechnik noch eine entscheidende Rolle. Es sind aber auch rein optische Bauelemente denkbar. So ist es unter anderem wünschenswert, die bereits über Lichtwellenleiter übertragenen Signale nicht stets in elektronische Signale umwandeln zu müssen, um sie zu verarbeiten oder um sie zu verstärken und anschließend wieder zurück zu wandeln. In den letzten Jahren wurde daher intensiv auf diesem Gebiet geforscht. So sind bereits heute rein optische Elemente zur Leitung [6, 7], Verzögerung [8], Schaltung [9, 10] und Aufteilung [11] etc. auf Basis sogenannter photonischer Kristalle möglich. Diese stellen ein Analogon zu elektronischen Halbleitern dar, da sie durch periodische Modulation des Brechungsindex in Größenordnung der Lichtwellenlänge eine photonische Bandlücke besitzen. Durch sie ist die Lichtausbreitung in diesen Bauteilen für bestimmte Frequenzen und Richtungen unterbunden. Entsprechend sind damit die Voraussetzung zur Realisierung ganzer Schaltkreise zur Verarbeitung von Lichtsignalen geschaffen. Um diese jedoch herstellen zu können sind extrem hohe Anforderungen an die Materialien und deren Strukturierung nötig. Daher ist eine der großen Herausforderungen in der aktuellen Forschung die Suche nach neuen Materialien und Prozesstechniken.

Ein sehr vielversprechendes Material dafür ist Zinkoxid (ZnO), welches einige herausragende optische Eigenschaften hat. Es ist dabei dem bereits weit verbreiteten

Galliumnitrid (GaN) sehr ähnlich, da es ebenfalls nicht toxisch ist und die gleiche Kristallstruktur mit vergleichbaren Gitterkonstanten sowie eine sehr ähnliche Bandlücke im ultravioletten Bereich besitzt. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch die, trotz intensiver Forschung fehlende, stabile p-Dotierbarkeit [12]. Aktuellen Berechnungen zufolge liegt die Ladungsneutralitätsenergie im ZnO so hoch, dass sie nahe am [13] oder sogar schon innerhalb des Leitungsbandes liegt [14]. Daher sind alle ZnO-Kristalle von Natur aus n-leitend und die Aussicht, eine p-Dotierung zu realisieren äußerst gering. Es gibt jedoch Arbeitsgruppen, die weiterhin versuchen über ein sog. Kodotieren, bei dem zwei unterschiedliche Elemente gleichzeitig auf unterschiedlichen Gitterplätzen eingebaut werden sollen, eine Leitung vom p-Typ im ZnO zu ermöglichen [15]. Bislang blieb dieses Vorhaben aber ohne nennenswerten Erfolg. Da die Realisierung beider Dotierarten n und p eine der Grundvoraussetzungen für elektronisch getriebene Lichtemitter, wie LEDs oder Laserdioden (LDs, engl. laser diodes) ist, liegt das potentielle Einsatzgebiet von Zinkoxid nicht in der Optoelektronik, sondern bei rein optischen Anwendungen. Wegen seiner extrem hohen Exzitonenbindungsenergie [16] und besonders hohen Lichtausbeute, ist es in diesem Bereich dem GaN sogar deutlich überlegen.

Bei beiden Materialien ist jedoch die Verfügbarkeit von geeigneten Substraten zum epitaktischen Wachstum ein bislang ungelöstes Problem. Obwohl sich beim ZnO, im Gegensatz zum GaN, durch hydrothermale Züchtung größere Einkristalle herstellen lassen [17], sind diese vergleichsweise teuer und werden daher in keinem der beiden Systeme kommerziell verwendet. Am weitesten verbreitet sind zur Zeit noch Saphir-Wafer [16], bei denen ein sehr großer Unterschied bei der Gitteranpassung überwunden werden muss. Zudem ist Saphir (Al_2O_3) ebenso wie Siliziumcarbid (SiC), das ebenfalls als Substratmaterial eingesetzt wird, aber deutlich teurer ist, extrem hart und chemisch sehr beständig, was die Weiterverarbeitung erschwert. Dass es außerdem noch elektrisch isolierend ist, stellt für die Herstellung von elektronischen und optoelektronischen Bauelementen ebenso ein Problem dar wie seine schlechte thermische Leitfähigkeit. Daher sucht die Leuchtmittel-Industrie nach geeigneteren Substraten und konzentriert sich dabei zur Zeit auf das Silizium, welches das Standardmaterial für mikroelektronische Halbleiterbauelemente ist. Wesentliche Vorteile des Siliziums sind, neben der Integrierbarkeit in bestehende Schaltkreise, vor allem die extrem hohe Reinheit und damit außerordentlich gute kristalline Qualität der in großen Mengen verfügbaren, preisgünstigen Wafer-Scheiben. Es lässt sich darüber hinaus gut bearbeiten und entsprechende Prozesstechniken sind weit entwickelt und ausgereift. Sowohl thermisch als auch elektrisch ist es gut leitend.

Allerdings ist auch beim Silizium der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten extrem groß. Um hochwertige, effiziente Bauelemente herzustellen, müssen die Gitterkonstanten in beiden Fällen durch Übergangsschichten aus anderen Materialien aneinander angepasst werden. Während solche beim GaN häufig aus Tieftemperatur-Aluminiumnitrid-Keimschichten (AlN) bestehen [18, 19], kann das entsprechende

Pendant Magnesiumoxid (MgO) im ZnO -System nicht so einfach verwendet werden. Der Grund hierfür ist vor allem die Reaktivität der Magnesiumatome (Mg) [20]. Nicht nur wegen der damit verbundenen Komplikationen, ist es wünschenswert, beim ZnO auf solche Pufferschichten verzichten zu können.

Im Hinblick auf optoelektronische Anwendungen wurden bereits hybride p-n-Übergänge zwischen p-dotierten Siliziumsubstraten und aufgewachsenen n-leitenden ZnO -Schichten [21, 22] oder ZnO -Nanostäbchen auf p-SiC [23] realisiert. Solche ZnO/p^+ -Si-LEDs könnten als Bindeglied zwischen elektronischen und rein optischen Schaltkreisen dienen. Für letztere müssen allerdings noch qualitativ hochwertige optische Bauelemente entwickelt werden. Vor allem die vielseitig einsetzbaren photonischen Kristalle stellen dabei wegen ihrer sehr kleinen Struktur im ZnO -System eine besondere Herausforderung dar. Die wenigen bisherigen Arbeiten beschränken sich dabei auf dreidimensionale, invertierte, kolloidale photonische Kristalle [24] oder periodisch angeordnete Säulen aus ZnO [25]. Für photonische Schaltkreise und vielerlei weitere Anwendungen sind jedoch planare Strukturen erforderlich. Solche wurden bislang nur von X. Wu *et al.* [26] mit fokussierten Ionenstrahlen in einer auf Saphir gewachsenen ZnO -Schicht geätzt, nicht aber freigestellt. Wegen des geringen Brechungsindexkontrastes zwischen ZnO und Saphir sind die Verluste in das Substrat entsprechend hoch. Daher ist es für effektive Bauelemente unerlässlich, zweidimensionale photonische ZnO -Kristalle durch Unterätzen freizustellen. Dazu werden allerdings selektive Ätzprozesse benötigt, die im ZnO -System schwer zu erzielen sind. Das Silizium bietet diesbezüglich hingegen eine Reihe von Möglichkeiten insbesondere im Zusammenhang mit seinem natürlichen Oxid (SiO_2). Entsprechend liegt es nahe, photonische Bauteile mit ZnO durch Überwachsen von vorgefertigten SiO_2 -Strukturen zu fertigen, wie es im Fall von Microdisk-Resonatoren von X. Liu *et al.* [27] angestoßen wurde. Die amorphe Struktur von SiO_2 sowie die stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten stellen dabei zwei große Hindernisse dar.

Indessen eröffnet die Epitaxie von ZnO auf vorstrukturierten Silizium-basierten Substraten ganz neue Perspektiven bei der Realisierung von ZnO -Nanostrukturen und Bauelementen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher verschiedene auf Silizium und ZnO basierende Heterstrukturen zur Ladungsträgerlokalisierung und zum Photoneneinschluss hergestellt. Die gewonnenen physikalischen Ergebnisse werden entsprechend der folgenden Gliederung präsentiert:

- Im Anschluss an diese Einleitung werden in **Kapitel 2** zunächst die für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen physikalischen Grundlagen behandelt. Dabei werden erst das Materialsystem und die strukturellen Aspekte beim epitaktischen Wachstum erläutert. Danach folgen Ausführungen zu quantenmechanischen Einschlussmöglichkeiten in Halbleitern sowie die theoretische Be- trachtung von Licht in Materie. Hierbei werden insbesondere die Prinzipien der

in der vorliegenden Arbeit hergestellten photonischen Mikroresonatoren näher erläutert.

- In **Kapitel 3** werden die zum Einsatz gekommenen Messmethoden und deren physikalische Hintergründe erklärt.
- **Kapitel 4** beschreibt das Wachstum von Zinkoxid auf Silizium-basierten Substraten. Nach einer Erörterung der grundsätzlichen Wachstumsproblematik auf solchen Substraten werden zunächst die Ergebnisse der Epitaxie und anschließenden Kornkoaleszenz auf einem reinen Siliziumsubstrat präsentiert. Darauf folgt dann eine Studie zum Wachstum auf SiO_2 -Oberflächen.
- **Kapitel 5** befasst sich mit der Realisierung von Elektronenlokalisierung in niedrigdimensionalen ZnO -Systemen. Konkret werden die Ergebnisse eines eindimensionalen ZnO -Quantendrahtes in einem Siliziumgraben und eines zweidimensionalen, mehrfachen ZnO -Quantentopfes in Zinkmagnesiumoxid-Barrieren gezeigt und diskutiert.
- In **Kapitel 6** werden die Herstellung von photonischen Resonatoren sowie deren Charakterisierung dargelegt und die Ergebnisse analysiert und mit Computersimulationen verglichen. Es ist dabei in zwei Abschnitte unterteilt. Der erste Teil behandelt Mikroscheibenresonatoren, während Resonatoren auf Basis von Defekten in photonischen Kristallen Gegenstand des zweiten Teils sind.
- Das **Kapitel 7** fasst abschließend alle gewonnenen Erkenntnisse zusammen und bietet einen Ausblick auf mögliche, zukünftige Arbeiten, die auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbauen und erfolgversprechend erscheinen.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Materialsystem Zinkoxid

Mit einer großen Bandlücke von 3,3 eV [16] bei Raumtemperatur und einer hohen Exzitonbindungsenergie von 59 meV [28] ist Zinkoxid (ZnO) ein direkter, sogenannter „wide-bandgap“-Halbleiter. Als dünne Schicht ist er transparent mit einem Gelbstich, elektrisch leitend und piezoelektrisch. Durch das Ersetzen von Zink-Atomen (Zn) des binären ZnO mit Cadmium-Atomen (Cd) lässt sich die Bandlückenenergie verkleinern [29], während das ternäre Zink-Magnesium-Oxid ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$) eine größere Bandlücke aufweist [30]. Da sowohl Cadmiumoxid (CdO), als auch Magnesiumoxid (MgO) entgegen dem ZnO eine kubische Kristallstruktur besitzen, beschränkt sich die bisher erreichte Legierbarkeit auf maximal $x \sim 43\%$ Magnesium bei der Epitaxie auf Si(111)-Substraten [31] bzw. $x \sim 40\%$ Magnesium [32] und $x \sim 32\%$ Cadmium [33] auf den Zn-Gitterplätzen bei dem Wachstum auf Saphir-Substraten.

2.1.1 Kristallaufbau

ZnO existiert in mehreren unterschiedlichen Modifikationen, wobei die einzige natürliche stabile die hexagonale Wurtzitstruktur ist. Aufgrund der tetraedrischen Koordination jedes einzelnen Zn-Atoms mit vier Sauerstoff-Atomen (O) entlang der c -Achse ist der Kristall nicht inversionssymmetrisch. Durch den starken ionischen Anteil an der Bindung kommt es zu einer Polarität entlang dieser Achse. Die Art der Polarität wird dabei durch die Reihenfolge der Atome in c -Richtung festgelegt. Folgt auf ein Zinkatom ein Sauerstoffatom, so ist der Kristall per Konvention Zn-polar. Diese Kristallrichtung ist als positiv definiert ([0001]). Entsprechend liegt bei umgekehrter Reihenfolge eine O-Polarität vor ([0001]). Beide Seiten weisen unter anderem ein völlig unterschiedliches Ätzverhalten auf [34].

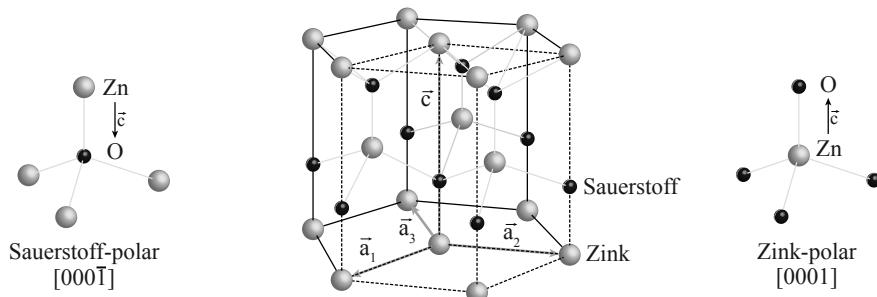


Abbildung 1: Zinkoxidgitter

2.2 Epitaxie und Heterosysteme

Eine Möglichkeit zur Herstellung einkristalliner Halbleiterschichten ist das epitaktische Kristallwachstum. Epitaktisches Wachstum findet man u. a. bei der chemischen Gasphasendeposition (CVD, engl. chemical vapour phase deposition), der gepulsten Laser-Deposition (PLD, engl. pulsed Laser deposition), der Flüssigphasenepitaxie (LPE, engl. liquid phase epitaxy) und der Molekularstrahlepitaxie (MBE, engl. molecular beam epitaxy). Bei dem zuerst genannten CVD-Verfahren werden durch den Einsatz von chemischen Precursorgasen, die über ein geheiztes Substrat geleitet werden und an dessen Oberfläche zum gewünschten Produkt reagieren, sehr hohe Abscheideraten von mehr als $1\mu\text{m}/\text{h}$ erreicht. Da zudem keine besonders niedrigen Drücke bzw. sogar Atmosphärendruck ausreichend ist, wird diese Technik vor allem in der industriellen Fertigung von großflächigen Halbleiterwafern eingesetzt. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Methode der Molekularstrahlepitaxie benötigt hingegen extrem niedrige Hintergrunddrücke im Bereich von 10^{-10} Torr bei vergleichsweise niedrigen Wachstumsraten. Diese ermöglicht aber eine sehr gute Kontrolle des schichtweisen Wachstums durch den Einsatz von in-situ Messmethoden wie der hochenergetischen Elektronenbeugung (RHEED, engl. reflection high energy electron diffraction). Durch die genaue Kontrollierbarkeit der Wachstumsparameter lassen sich hiermit in der Regel bessere Kristallqualitäten erzielen, was die Molekularstrahlepitaxie insbesondere für Forschungszwecke interessant macht.

Mit Epitaxie¹ beschreibt man allgemein das an die Struktur eines Substrates angepasste Aufwachsen einer Schicht. Dabei bestehen im Idealfall das Substrat und die aufwachsende Schicht aus demselben Material, so dass sämtliche Parameter identisch sind. Dieser Fall der sog. Homoepitaxie ist in der Regel aber die Ausnahme. Unterscheiden sich Substrat und Schicht voneinander, so spricht man allgemein von der Heteroepitaxie². Damit die Atome entsprechend angepasst aufwachsen können, müssen sie sich auf der Substratoberfläche frei bewegen können, um an den passenden Gitterplatz zu gelangen. Dieses wird in der Regel durch Heizen des Substrates ermöglicht, was dazu führt, dass die ankommenden Atome zunächst nur locker an der Oberfläche gebunden sind. Bei dieser sog. Adsorption handelt es sich um eine relativ schwache Bindung mittels van-der-Waals-Kräften, die es den Atomen ermöglicht, über die Oberfläche zu diffundieren. Erst wenn sie auf ein weiteres Atom, eine Stufe oder einen Defekt im Substrat treffen, werden sie dort durch chemische Bindung fest eingebaut. Bei diesem Vorgang spricht man von Kondensation. Durch die Kondensation vieler Atome an den passenden Gitterplätzen wächst an der Oberfläche idealerweise erst eine vollständige Schicht, bevor sich die Atome in darüber liegenden Lagen anordnen. Es gibt allerdings auch Prozesse, die das Wachstum behindern. So werden z. B. nicht alle Atome an der Oberfläche adsorbiert, sondern zum Teil

¹griech.: „epi“ auf und „taxis“ ausgerichtet/geordnet

²griech.: „homo“ vom griech. homós gleich, „hetero“ anders/abweichend

auch direkt innerhalb einer Gitterschwingung reflektiert. Atome, die zwar adsorbiert wurden, aber innerhalb ihrer Diffusionslänge keinen Nukleationskeim finden, können wieder von der Oberfläche durch Aufnahme von Energie desorbieren. Die Größe der Diffusionslänge λ ist daher das entscheidende Maß für epitaktisches Wachstum. Je größer sie ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Atome einen geeigneten Gitterplatz für den Einbau finden und die Schicht möglichst defektfrei wächst. Ist λ hingegen sogar kleiner als der Abstand a zweier benachbarter Übergangsgitterplätze, so können die Atome nur an ihrer Auftreffstelle kondensieren, wie es bei ungeheizten Substraten in beispielsweise konventionellen Aufdampfanlagen der Fall ist. Atome derartig abgeschiedener Schichten sind entsprechend unregelmäßig angeordnet und werden im Gegensatz zu Kristallen wegen der fehlenden Fernordnung als amorph bezeichnet.

Wie die Schicht bei der Epitaxie auf dem Substrat aufwächst, hängt von den Wechselwirkungen zwischen Film und Substrat ab. Dabei kommt es in erster Linie auf die Ober- und Grenzflächenenergien an. Die gesamte Änderung der Grenzflächenenergie ΔE_{Grenz} ergibt sich dabei aus der Oberflächenenergie der gewachsenen Schicht im Vakuum mit der Grenzflächenenergie zwischen Film und Substrat ohne die zuvor herrschende Oberflächenenergie des Substrates im Vakuum.

$$\Delta E_{\text{Grenz}} = E_{\text{Vakuum-Film}} + E_{\text{Film-Substrat}} - E_{\text{Vakuum-Substrat}} \quad (1)$$

Ist diese Bilanz negativ, so kommt es erst zur vollständigen Benetzung des Substrates, bevor die nächsten Lagen Atome Schicht für Schicht aufwachsen. Diese Art des Wachstums, bei der die Adhäsion der Kohäsion überwiegt, wird daher auch als Monolagen- oder zweidimensionales Wachstum bezeichnet. Beschrieben haben diesen Wachstumsmodus zum ersten Mal F. C. Frank und J. H. van der Merwe [35] nach denen er auch benannt wurde. Dem gegenüber steht der Volmer-Weber-Modus [36] mit einem positiven ΔE_{Grenz} . Die größeren Kohäsionskräfte bewirken dabei, dass es für die aufwachsenden Atome energetisch günstiger ist, sich untereinander zu binden als an die Substratoberfläche. In Folge dessen kommt es zum Insel- oder dreidimensionalem Wachstum, bei dem die Oberfläche erst durch das Zusammenwachsen der Inseln bedeckt wird. Der Grenzfall beider Wachstumsmodi wird durch das Stranski-Krastanov-Wachstum [37] beschrieben. Hierbei wird die Substratoberfläche zunächst mit einer Monolage vollständig zweidimensional bedeckt. Anschließend wechselt das Wachstum, wenn aufgrund steigender Verformungsenergie die Kohäsion auf der bereits abgeschiedenen Schicht überwiegt. Es findet daher ein Vorzeichenwechsel der Grenzflächenenergieänderung statt.

Entscheidend sind hierbei die bei den Wachstumsparametern (z.B. Temperatur und Atomsortenverhältnis) vorherrschenden Gittereigenschaften von aufwachsendem Film und Substrat. Insbesondere das Verhältnis der beiden Gitterkonstanten zueinander ist entscheidend. Stimmt die in der Wachstumsebene liegende Gitterkonstante des

Substrates a_{Substrat} mit derjenigen der aufwachsenden Schicht a_{Schicht} nicht überein, so wird der Film beim Anpassen an das Substrat verspannt. Derartige Schichten werden als pseudomorph bezeichnet. Die Verspannung ϵ wird durch die relative Abweichung der Gitterkonstante von der des Substrates im jeweils relaxierten Zustand definiert:

$$\epsilon = \frac{a_{\text{Schicht}} - a_{\text{Substrat}}}{a_{\text{Substrat}}} \quad (2)$$

Dabei unterscheidet man die zwei Fälle, dass die Gitterkonstante der Schicht entweder größer oder kleiner sein kann als die des Substrates. Ist die laterale Gitterkonstante der Schicht größer, werden die Atome des aufwachsenden Films in dieser Richtung zusammengedrückt, wenn sie an Oberflächenatome gebunden werden. Ihr Abstand a_{\parallel} voneinander entspricht dann dem der Substratatome ($a_{\parallel} = a_{\text{Substrat}}$) und ist daher kleiner als er es im relaxierten Zustand wäre. In Folge dessen vergrößert sich zum Ausgleich ihr Abstand a_{\perp} in transversaler Richtung ($a_{\perp} > a_{\text{Schicht}}$) wie in Abb. 2 (a) skizziert.

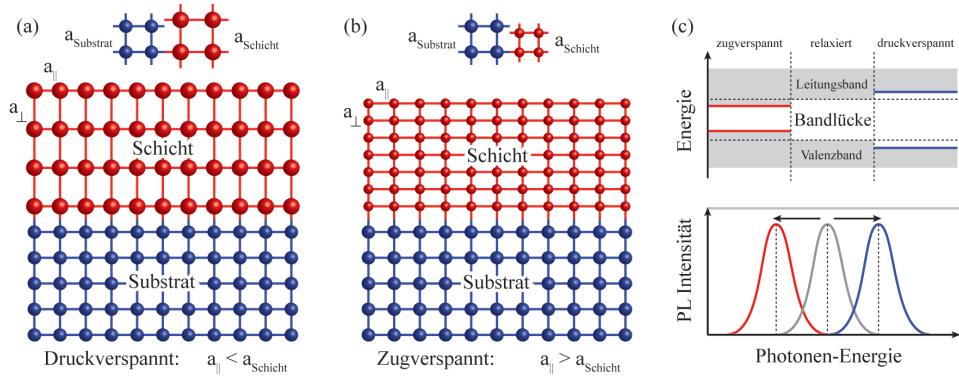


Abbildung 2: (a) Druck- und (b) Zugverspannung einer Epischicht. (c) Auswirkung der Verspannung auf die Bandlückenenergie der aufwachsenden Halbleiterschicht.

In einer kubischen Symmetrie (x -, y - und z -Achse liegen in den Kristallrichtungen [100], [010] und [001]) lässt sich diese Änderung mittels $a_{\perp} = (1 - \sigma_{\text{ST}}\epsilon)a$ berechnen, wobei $\sigma_{\text{ST}} = \frac{c_{11}}{2c_{12}}$ ein materialabhängiger Parameter ist, der sich aus den elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} der epitaktischen Schicht zusammensetzt [38]. Wegen der Komprimierung entlang der Oberfläche spricht man von einer Druckverspannung. Da dieses in der Regel auch entlang der zweiten Achse der zweidimensionalen Oberfläche geschieht, ist die Verspannung dann biaxial. In analoger Weise werden die Schichtatome bei einer kleineren Gitterkonstante auseinandergezogen, wenn sie sich an dem Substrat anordnen. Durch die Vergrößerung der relaxierten, lateralen Gitterkonstante auf den Wert des Substrates ($a_{\parallel} = a_{\text{Substrat}}$) wird der Atomabstand

senkrecht zur Oberfläche verkleinert ($a_{\perp} < a_{\text{Schicht}}$). Eine solche Schicht nennt man dann zugverspannt (Abb. 2 (b)). Entsprechendes wird durch das Vorzeichen der Ver- spannung ausgedrückt.

$$\begin{aligned} a_{\text{Schicht}} > a_{\text{Substrat}} & \quad \text{bzw.} \quad \epsilon > 0 : \text{Epischicht wächst druckverspannt auf.} \\ a_{\text{Schicht}} < a_{\text{Substrat}} & \quad \text{bzw.} \quad \epsilon < 0 : \text{Epischicht wächst zugverspannt auf.} \end{aligned}$$

In hexagonalen Kristallen ist die Symmetrie etwas komplexer, da nicht mehr alle drei Achsen gleich lang sind und senkrecht aufeinander stehen. Ausgehend von einer Ausrichtung der z -Achse entlang der längeren Gitterkonstante c der hexagonalen Elementarzelle sind hierbei die zu ihr senkrecht stehenden Achsen zwar gleich lang $a_1 = a_2 = a$, schließen aber einen Winkel von 120° ein. Daher erhöht sich die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten von drei auf fünf, da im kubischen System $c_{13} = c_{12}$ und $c_{33} = c_{11}$ ist. Entsprechend ist die biaxiale Relaxationskonstante für die Änderung der senkrechten Gitterkonstante in hexagonalen Kristallen $R_B = \sigma_{\text{ST}}^{-1} = \frac{2c_{13}}{c_{33}}$ [39]. Somit lassen sich die Verspannungen in hexagonalen Kristallen bei einem Wachstum entlang deren c -Achse analog zu den Verspannungen in kubischen Kristallen betrachten. Zur besseren Veranschaulichung der Änderung der Gitterkonstanten zeigen die schematischen Darstellungen in Abb. 2 (a),(b) und 3 (a) aber den kubischen Fall.

Da die Periodizität der Atompotentiale eines Halbleiterkristalls ursächlich für das Auftreten einer Bandlücke ist, hat eine veränderte Periodizität einer verspannten Halbleiterschicht natürlich auch eine direkte Auswirkung auf die Bandlücke selber. Im Falle der Druckverspannung ist die Gitterkonstante a_{\parallel} komprimiert und die Bandlückenenergie vergrößert sich im Vergleich zur relaxierten Schicht. Bei der Zugver- spannung wird die laterale Gitterkonstante vergrößert, woraus eine kleinere Band- lücke resultiert. Diese veränderten Energien ($E + \Delta E$) werden durch eine Blau- bzw. Rot-Verschiebung des Übergangs in optischen Messungen sichtbar und lassen sich über das Deformationspotential D , die Elastizitätskonstanten und die Verspannung berechnen:

$$\Delta E_{\text{isotrop}} = -2D \frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \epsilon \quad (3)$$

Die laterale Gitterkonstante a_{\parallel} der pseudomorphen Epischicht ist allerdings keines- falls unabhängig von deren Schichtdicke d_{Schicht} . Sie lässt sich mittels

$$a_{\parallel} = \frac{a_{\text{Schicht}} d_{\text{Schicht}} + a_{\text{Substrat}} d_{\text{Substrat}}}{d_{\text{Schicht}} + d_{\text{Substrat}}} \quad (4)$$

berechnen, wobei die Dicke des Substrates d_{Substrat} konstant ist. Für sehr dünne Fil- me insbesondere zu Beginn des Wachstums ist $d_{\text{Schicht}} \ll d_{\text{Substrat}}$ und $a_{\parallel} \approx a_{\text{Substrat}}$. Mit zunehmender Dicke der verspannt aufwachsenden Schicht steigt die Energie der elastischen Verformung, da der Einfluss des Substrates sinkt, und die Epischicht ist

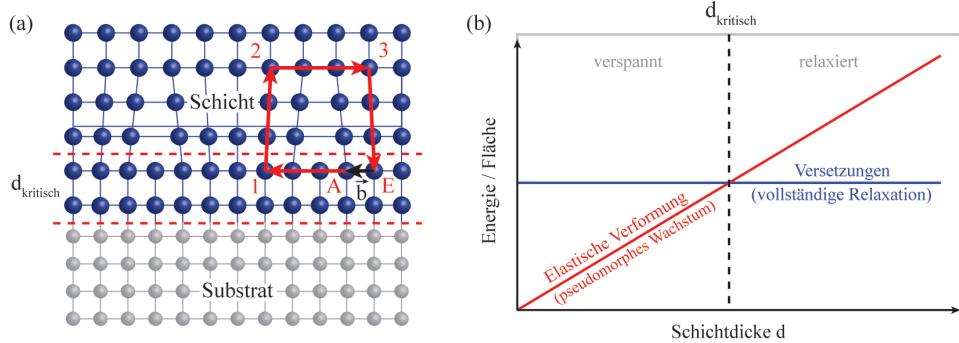


Abbildung 3: (a) Prinzip des Abbaus von Verspannungen durch den Einbau von Gitterfehlern. (b) Diagramm der Energie pro Fläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke (frei nach [40]).

bestrebt, in ihrem natürlich stabilen Gitter zu kristallisieren. Die Bildung von Gitterfehlern wie Versetzungen benötigt hingegen eine von der Schichtdicke unabhängige Energie pro Fläche. Vergleicht man beide Verläufe der Energien wie in Abb. 3 miteinander, so erkennt man einen Grenzwert d_{kritisch} , unterhalb dessen es günstiger ist, wenn die Schicht verspannt aufwächst. Oberhalb dieser sog. kritischen Schichtdicke ist es hingegen energetisch von Vorteil, die Verspannungen durch Bildung von Versetzungen abzubauen. Die Epischicht wächst dann relaxiert weiter. Ab welcher Dicke es zu diesem Wechsel kommt, hängt unter anderem von dem Grad der Verspannung ab. Je größer dieser ist, desto kleiner ist die kritische Schichtdicke. Auch die für jedes Material unterschiedliche Bildung von Versetzungen spielt eine entscheidende Rolle.

$$d_{\text{kritisch}} = \frac{a_{\text{Substrat}} \left(1 - \frac{\nu_{\text{Poisson}}}{4}\right) \cdot \left(\ln\left(\frac{d_{\text{kritisch}}\sqrt{2}}{a_{\text{Substrat}}}\right) + 1\right)}{2\sqrt{2}\pi|\epsilon|(1 + \nu_{\text{Poisson}})} \quad (5)$$

Hierbei ist $\nu_{\text{Poisson}} = \frac{c_{13}}{c_{11}+c_{12}}$ das Poisson-Verhältnis der elastischen Konstanten bei der Verspannung, dessen Wert bei vielen Metallen und Halbleitermaterialien bei etwa $\frac{1}{3}$ liegt [38]. Häufig lässt sich die kritische Schichtdicke vereinfacht mittels

$$d_{\text{krit.}} \approx \frac{a_{\text{Schicht}}}{2|\epsilon|} \quad (6)$$

abschätzen.

2.2.1 Gitterfehler

Der Abbau von Verspannungen oberhalb der kritischen Schichtdicke erfolgt wie bereits erwähnt durch den Einbau von Gitterfehlern. Gitterfehler sind allgemein jegliche Unregelmäßigkeiten in der Periodizität eines Gitters. Man unterscheidet dabei zwischen Fehlern unterschiedlicher räumlicher Ausdehnungen:

- **Nulldimensionale Gitterfehler:** Als nulldimensionale Fehler bezeichnet man alle Arten von Defekten, die sich lediglich auf ein einzelnes Atom beziehen. Sie werden daher auch als Punktdefekte bezeichnet. Zu ihnen zählen nicht besetzte Gitterplätze, sog. Leerstellen, falsch besetzte Gitterplätze durch Fremdatome, Elektronen³ oder auch eigene Atome in Verbindungskristallen, die sich auf dem Platz der anderen Spezies befinden. Auch Atome, die sich nicht auf den Gitterplätzen, sondern zwischen ihnen befinden, zählen zu den Punktdefekten.
- **Eindimensionale Gitterfehler:** Alle Fehler mit der Ausdehnung einer Linie sind eindimensionale Gitterfehler. Da sie sich durch den Kristall fortsetzen, bilden sie eine Versetzungslinie, entlang der eine Netzebene endet. Dabei können zwei unterschiedliche Arten von Versetzungen auftreten. Um sie voneinander zu unterscheiden wurde der sog. Burgersvektor \vec{b} eingeführt, der die Richtung und den Betrag der Verschiebung der Atome im Gitter angibt. Er lässt sich aus der Differenz eines Umlaufs um die Versetzungslinie im Vergleich zum ungestörten Kristall konstruieren. Ist die eine (Halb-)Ebene, an deren Ende die Versetzungslinie \vec{l} verläuft, in das Gitter eingeschoben oder endet dort, so stellt sie eine Stufenversetzung dar. Der Burgersvektor steht in diesem Fall senkrecht auf der Versetzungslinie ($\vec{b} \perp \vec{l}$) wie in Abb. 3 dargestellt. Wird eine Seite des Kristalls entlang der Versetzungslinie um eine Gitterkonstante verschoben, ergibt sich daraus eine Schraubwandel um die Linie herum, zu der der Burgersvektor parallel verläuft ($\vec{b} \parallel \vec{l}$). Daher bezeichnet man diesen Versetzungstyp als Schraubversetzung. Versetzungen sind die Art von Gitterfehlern, die sich bilden, um Verspannungen abzubauen. Gleichzeitig werden durch sie aber die elektronischen Eigenschaften der Kristalle negativ beeinflusst. Daher ist es bei der Herstellung von einkristallinen Halbleitern entscheidend, die Versetzungsdichte möglichst gering zu halten.
- **Zweidimensionale Gitterfehler:** Jegliche Arten von Grenzflächen stören die Periodizität eines Kristallgitters und bilden damit zweidimensionale Gitterfehler. Zu ihnen gehören neben der Oberfläche und der Grenzfläche zum Substrat vor allem Flächen zwischen Bereichen verschiedener kristallographischer Orientierungen im Kristall selber. Halbleiterschichten, die aus vielen einzelnen

³Elektronen in Gitterleerstellen von Anionen werden wegen ihrer Eigenschaft, sichtbares Licht zu absorbieren, auch als Farbzentren bezeichnet.

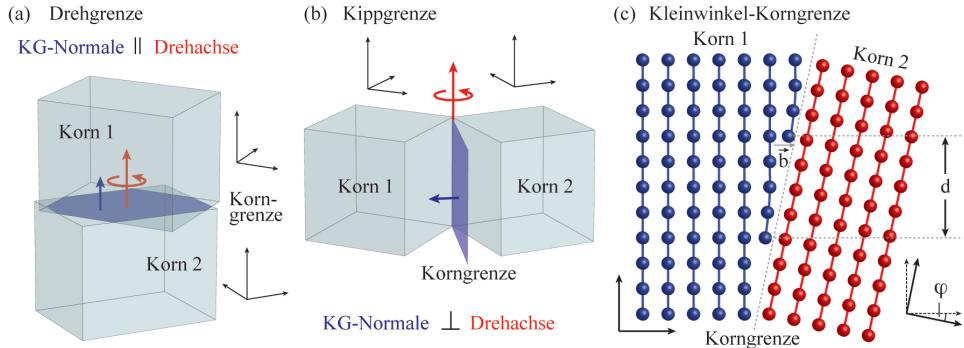


Abbildung 4: Unterschiedliche Arten von Korngrenzen: (a) Drehgrenze, (b) Kippgrenze und (c) Kleinwinkel-Korngrenze im Kristallgitter-Bild (frei nach [41]).

Körnern bestehen, werden als polykristallin bezeichnet. Die Ausrichtungen der Körner sind dabei unterschiedlich, so dass zwischen ihnen Grenzflächen bestehen. Diese Korngrenzen werden je nach Lage zueinander in weitere Untertypen unterteilt. Ist der Normalenvektor der Korngrenze, wie in Abb. 4 (a) dargestellt, parallel zur Achse der Verdrehung, so nennt man sie Drehgrenze. Stehen hingegen beide senkrecht aufeinander, sind die Körner gegeneinander verkippt und die Zwischenfläche heißt Kippgrenze (Abb. 4 (b)). Je nachdem, wie groß der Winkel der Verkipfung zwischen den beiden Körnern ist, liegt entweder eine Kleinwinkel- ($\varphi < 15^\circ$) oder eine Großwinkel-Korngrenze vor. Abbildung 4 (c) zeigt, dass eine Kippgrenze auch als Anordnung einzelner Stufenversetzungen im Abstand d mit dem Kippwinkel $\varphi = \arctan \frac{|\vec{b}|}{d}$ betrachtet werden kann. Analog dazu ist eine Drehgrenze aus Schraubversetzungen aufgebaut. Sind die Bereiche auf beiden Seiten bezüglich einer Kippgrenzfläche vollkommen spiegelsymmetrisch, so wird sie auch Zwillingsgrenze genannt. Auch Stapelfehler bei der alternierenden Folge zweier oder dreier Lagen der hexagonal dichtesten Kugelpackung zählen zu den zweidimensionalen Gitterfehlern.

- **Dreidimensionale Gitterfehler:** Gitterfehler, die sich in alle drei Raumrichtungen erstrecken und daher auch Volumenfehler genannt werden, sind beispielsweise größere Hohlräume oder Einschlüsse anderer Substanzen oder Phasen. Sie kommen eher selten vor und spielen daher zumeist eine untergeordnete Rolle.

2.3 Niedrigdimensionale Elektronensysteme in Halbleitern

Durch Einschränkung der räumlichen Dimension in Halbleitern lassen sich quantenmechanische Einschlüsse der Elektronen erzeugen. Dabei wird der Ort des Elektrons durch die Wahrscheinlichkeitsamplitude $|\Psi|^2$ der Wellenfunktion Ψ des Teilchens ausgedrückt⁴. Das räumliche und zeitliche Verhalten der Wellenfunktion wird dabei durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}, t)\right)\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) \quad (7)$$

Hierbei ist $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}, t)$ der Hamiltonoperator und $V(\vec{r}, t)$ das Potential, in welchem sich die Teilchen befinden. In räumlich eingeschränkten Bereichen in Halbleitern ist das Potential zeitlich konstant und somit nur vom Ort abhängig $V(\vec{r})$. Dadurch lässt sich mit dem Ansatz einer harmonischen Zeitabhängigkeit $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ die Gleichung 7 in die stationäre Schrödinger-Gleichung überführen:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = -i^2\hbar\frac{E}{\hbar}\psi(\vec{r}) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (8)$$

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (9)$$

Die Lösungen dieser Eigenwertgleichung 9 sind die gesuchten Wellenfunktionen der Elektronen. In Abwesenheit eines Potentials oder innerhalb einer Barriere mit $V(\vec{r}) = 0$ ist die ebene Welle eine mögliche Lösung:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0 \cdot e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad (10)$$

Sie führt zu den Eigenwerten der Energie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl k . Im Falle einer räumlichen Einschränkung in einer Richtung z durch eine zwei Barrieren $V(z)$ im Abstand a muss die Stetigkeitsbedingung an den Rändern erfüllt sein. Sind beide Barrieren vereinfacht unendlich hoch und legt man das Koordinatensystem so, dass eine der Barrieren bei $z = 0$ und die andere bei $z = a$ liegt, so muss die Wellenfunktion an diesen beiden Stellen verschwinden $\psi(0) = \psi(a) = 0$. Da die Linearkombination zweier Lösungen ebenfalls die Schrödinger-Gleichung löst, kann man Gleichung 10 über die Euler'sche Formel als trigonometrische Funktion für den eindimensionalen Fall schreiben $\psi(z) = C \cdot \sin(k_z z)$. Sie erfüllt die Randbedingungen, wenn $k_z a = n\pi$ ein ganzzahliges Vielfaches $n = 1, 2, \dots$ von π ist. Die

⁴Durch die Entwicklung der Quantentheorie wurde das phänomenologische Prinzip des Welle-Teilchen-Dualismus aufgelöst. Quantenmechanische Teilchen werden mittels komplexer Wellenfunktion beschrieben, deren Betragsquadrat dem Ergebnis der Ortsmessung entspricht. [42]

Wellenzahl k_z und somit auch die Energie E_z können demnach nur diskrete Werte annehmen:

$$k_z = k_{z,n} = \frac{\pi}{a}n \quad \Rightarrow \quad E_{z,n} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \quad (11)$$

Hierdurch verringert sich die Anzahl der annehmbaren Energiewerte deutlich. In diesem Fall der eindimensionalen Einschränkung verbleibt noch die uneingeschränkte Bewegungsfreiheit in den beiden anderen Raumrichtungen x und y . Durch einen Separationsansatz $\psi(x, y, z) = e^{ik_x x} e^{ik_y y} \psi_z(z)$ lässt sich die stationäre Schrödinger-Gleichung 9 mit ebenen Wellen lösen [43]. Die Energiewerte E_n sind dann

$$E_n(k_x, k_y) = E_{z,n} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m}. \quad (12)$$

Somit spielt beim quantenmechanischen Einschluss die Anzahl N der erlaubten Elektronenzustände pro Energieintervall $[E, E + dE]$ eine wesentliche Rolle. Diese Zustandsdichte $D(E)$ (oder DOS, engl. density of states) ist definiert als

$$D(E) = \frac{dN}{dE}. \quad (13)$$

Für ein freies Elektronengas in einem dreidimensionalen Volumenfestkörper mit den Kantenlängen a füllen die mit den N Elektronen besetzten Orbitale im k -Raum eine Kugel mit dem Radius k_F . Die Wellenzahl k_F gehört entsprechend zu einem Elektron, dessen Energie der Fermi-Energie $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ entspricht. Bezieht man das Kugelvolumen $\frac{4}{3}\pi k_F^3$ auf das Volumen eines Zustands $(\frac{2\pi}{a})^3$, so erhält man die Anzahl N der Zustände und durch das Differenzieren die wurzelabhängige Zustandsdichte der Energie $D(E) \propto \sqrt{E}$ [44]. Schränkt man eine Richtung ein, erhält man ein zweidimensionales Elektronengas, in dem sich die Elektronen nur innerhalb der Schicht frei bewegen können. Die Zustände verteilen sich entsprechend nicht mehr auf einer Kugel, sondern auf einer Scheibe πk^2 , wobei natürlich auch das Volumen eines Zustandes auf zwei Dimensionen reduziert $(\frac{2\pi}{a})^2$ wird. Gemäß Gleichung 12 entstehen hierdurch gequantelte Energien $E_{z,n}$. Sie stellen einzelne Unterbänder n dar, deren Zustandsdichte pro Band konstant ist: $D_{2D,n}(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2 a_z}$. Da sich die Bänder mit zunehmender Quantenzahl zu höheren Energien verschieben, stellt die Zustandsdichte eine Stufenfunktion dar, die von der Wurzelfunktion $D_{3D}(E)$ eingehüllt wird. Mathematisch lässt sie sich daher durch die sogenannte „Heavyside“-Stufenfunktion Θ ausdrücken. Bei eindimensionalen Strukturen wird sowohl das Gesamtvolumen der Zustände als auch das Volumen eines einzelnen Zustands im k -Raum auf eine Dimension reduziert. Daraus folgt eine reziproke Wurzelabhängigkeit der Zustandsdichte $D_{1D}(E)$. Diese wird bei vollständiger Einschränkung in allen Raumrichtungen schließlich deltaförmig, da die Elektronen ausschließlich diskrete Energiewerte annehmen können [45]:

$$D_{3D}(E) \propto \sqrt{E} \quad (14)$$

$$D_{2D}(E) \propto \sum_{a_z} \Theta(E - E_{a_z}) \quad (15)$$

$$D_{1D}(E) \propto \sum_{a_x, a_z} \frac{1}{\sqrt{E - E_{a_x, a_z}}} \quad (16)$$

$$D_{0D}(E) \propto \sum_{a_x, a_y, a_z} \delta(E - E_{a_x, a_y, a_z}) \quad (17)$$

Der Verlauf der Zustandsdichte $D(E)$ ist für die Einschränkung in unterschiedlich vielen Dimensionen schematisch in Abb. 5 illustriert.

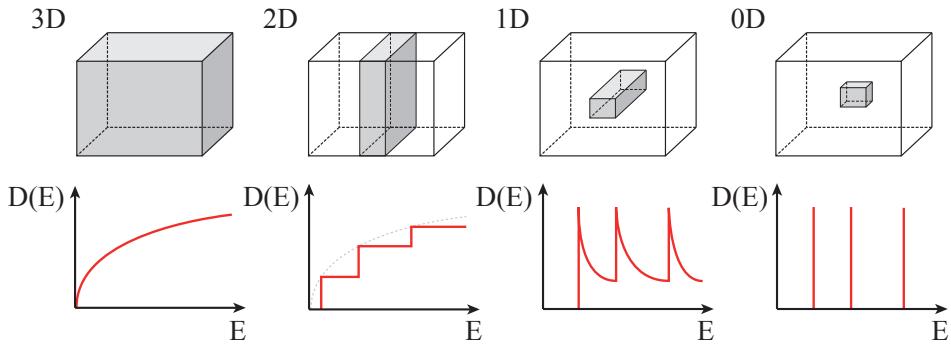


Abbildung 5: Zustandsdichte von Elektronen in dreidimensionalen (3D) und in ein (2D), zwei (1D) und drei (0D) Dimensionen eingeschränkten Strukturen (frei nach [45]).

Zweidimensionale Elektronensysteme

Ein Beispiel für ein zweidimensionales Elektronensystem, bei dem die Teilchen nur in einer Raumrichtung eingeschränkt sind, ist der Potentialtopf (QW, engl. quantum well). Dieser oben mathematisch beschriebene Fall lässt sich experimentell durch epitaktisches Wachstum zweier Halbleitermaterialien mit unterschiedlichen Bandlückenenergien realisieren. Der quantenmechanische Einschluss erfolgt dann in der eingebetteten Schicht mit der geringeren Bandlückenenergie. Dabei ist die Potentialdifferenz nicht wie oben betrachtet unendlich groß, sondern entspricht der Differenz der Leitungs- bzw. Valenzbandkanten der beiden unterschiedlichen Materialien. Hierdurch ändert sich die Randbedingung, da die Wellenfunktion nun in den Barrierenbereich hinein lecken kann und dort exponentiell mit der Dämpfungskonstante $\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}$ abklingt.

$$\psi(z < 0, z > a) = \psi_B \cdot e^{\kappa z} \quad (18)$$

Das resultierende Gleichungssystem lässt sich analytisch nicht lösen, die Lösungen können aber graphisch oder numerisch bestimmt werden [43]. Eine Reihe von mehreren identischen Potentialöpfen hintereinander kann durch ein Vielschichtsystem als Mehrfach-Quantentopf (MQW, engl. multi-quantum well) erzeugt werden. Solche Systeme kommen häufig bei Halbleiterlasern zum Einsatz, da sie gegenüber Einzelquantenschichten einen um die Anzahl N der Quantentöpfe vergrößerten Verstärkungskoeffizienten haben. Grundsätzlich ist aber bei allen Quantenschichtlasern wegen der gegenüber dem Volumenmaterial stark reduzierten Materialdicke der aktiven Schicht die Selbstabsorption deutlich verringert. Zudem haben sie u. a. eine kleinere Schwellenstromdichte, einen höheren Leistungsumwandlungswirkungsgrad sowie schmalere Linienbreiten der Lasermoden. [45]

Eindimensionale Elektronensysteme

Ein in zwei Raumrichtungen eingeschränkter Bereich, der eine nennenswerte Ausdehnung nur noch in einer Richtung hat, gilt als eindimensionales Elektronensystem. Zu solchen Systemen zählen senkrecht gewachsene Nanostäbe und Nadeln, oder auch in der Ebene liegende Quantendrähte (engl. quantum wires). Letztere lassen sich durch Vorstrukturierung von Substraten mittels isotroper Ätzverfahren und anschließendem Wachstum in den entstandenen V-förmigen Gräben herstellen. Wegen der stärkeren Eingrenzung der Ladungsträger lassen sich mit Quantendrähten kleinere Linienbreiten als bei Quantenschichten erreichen. Ihre Herstellung ist allerdings auch deutlich anspruchsvoller. [45]

Im Fall des Quantendrahtes im V-förmigen Graben sind die Elektronen in Wachstumsrichtung z durch die relativ geringe Schichtdicke wie oben beschrieben eingeschlossen. Zudem kommt aber noch eine weitere Einschränkung in lateraler x -Richtung durch das dreieckförmige Potential. Dieses lässt sich durch $V(x) = e_0 F |x|$ mit der Elementarladung e_0 und dem elektrischen Feld F in der eindimensionalen, stationären Schrödinger-Gleichung ausdrücken.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + e_0 F |x| \right) \psi(x) = E \psi(x) \quad (19)$$

Nulldimensionale Elektronensysteme

Auch Elektronensysteme, in denen die Elektronen in allen drei Raumrichtungen eingeschränkt sind, sind inzwischen weit verbreitet. Sie lassen sich durch selbstorganisiertes Wachstum in Form von Quantenpunkten innerhalb eines Halbleitermaterials [46] oder durch das Aufbringen und Einbetten von Nanopartikeln [47] erstellen. Da sie nicht Bestandteil dieser Arbeit sind, werden sie hier nicht näher betrachtet, sondern nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

2.4 Lichtpropagation innerhalb Materie

Licht als elektromagnetische Welle lässt sich allgemein durch die Maxwellgleichungen beschreiben. Die Kopplung des elektrischen \vec{E} -Feldes und des magnetischen Feldes \vec{B} werden dabei durch die Zeitableitungen im Faraday'schen Induktionsgesetz und dem Ampère'schen Gesetz verursacht, welche besagen, dass ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld ein magnetisches Wirbelfeld erzeugt und umgekehrt. Auch elektrische Ströme \vec{j} erzeugen magnetische Wirbelfelder. Aus den beiden Gauss'schen Gesetzen geht zudem hervor, dass die Quellen elektrischer Felder elektrische Ladungen ρ sind, während magnetische Felder quellenfrei sind. Im Vakuum gilt für die einzelnen Felder:

$$\text{Gauss'sches Gesetz} \quad \nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (20)$$

$$\text{Gauss'sches Gesetz für Magnetfelder} \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (21)$$

$$\text{Faraday'sches Induktionsgesetz} \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (22)$$

$$\text{Ampère'sches Gesetz} \quad \nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (23)$$

Hierbei sind ε_0 die Dielektrizitätskonstante und μ_0 die Permeabilität bzw. magnetische Leitfähigkeit, zwei Materialparameter, die für den luftleeren Raum gelten. Breitet sich eine elektromagnetische Welle hingegen in Materie aus, müssen weitere Aspekte berücksichtigt werden. Mikroskopische Ladungen⁵ q , Dipole \vec{p} und magnetische Momente $\vec{\mu}$ können das Verhalten der Welle beeinflussen. Durch die Mittelung der mikroskopischen Größen erhält man die entsprechenden makroskopischen Werte:

$$\text{Ladungsdichte} \quad \rho = \frac{1}{V} \sum_i q_i \quad (24)$$

$$\text{Polarisation} \quad \vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad (25)$$

$$\text{Magnetisierung} \quad \vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (26)$$

Durch das resultierende Gesamtfeld der dielektrischen Verschiebung oder auch elektrische Flussdichte $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ sind das elektrische Feld und die Polarisation dann miteinander verknüpft. Dadurch ist über die Polarisation in Materie auch das elektrische Feld materialabhängig. Die Polarisation hängt wiederum vom angelegten

⁵Die Ladungen im Inneren von Atomen kompensieren sich, so dass hierzu nur freie Überschussladungen zählen.

elektrischen Feld ab: $\vec{P} = \vec{P}(\vec{E})$. Sie ist im Allgemeinen anisotrop und nicht linear. Eine Entwicklung von \vec{P} nach \vec{E} liefert

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots . \quad (27)$$

In Gleichung 27 sind die Koeffizienten $\chi^{(i)}$ die elektrischen Suszeptibilitäten entsprechender Ordnung i , Tensoren $(i+1)$ -ter Stufe. In linearen und isotropen Materialien ist die Polarisation allerdings stets parallel und proportional zum elektrischen Feld, weshalb die Entwicklung nach dem ersten Term abgebrochen werden kann und χ zu einem Skalar wird ($\vec{P} = \chi_e \varepsilon_0 \vec{E}$). Da dieses für die meisten Materialien der Fall ist, lässt sich die dielektrische Verschiebung einfach durch die relative Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_r = (1 + \chi_e)$ ausdrücken:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} + \chi_e \varepsilon_0 \vec{E} = (1 + \chi_e) \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \vec{E} \quad (28)$$

Völlig analog zur Polarisation beim elektrischen Feld wirkt die Magnetisierung aus Gleichung 26 auf das magnetische Feld \vec{B} . An die Stelle der elektrischen (\vec{D}) tritt nun die magnetische Flussdichte $\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M}$. In paramagnetischen und diamagnetischen Materialien ist die Magnetisierung linear und in erster Näherung über die magnetische Suszeptibilität χ_m proportional zur magnetischen Feldstärke ($\vec{M} = \chi_m \vec{H}$). Daher lässt sich die magnetische Flussdichte einfach durch die relative magnetische Permeabilität $\mu_r = (1 + \chi_m)$ ausdrücken:

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \chi_m \vec{H} \quad (29)$$

$$\Leftrightarrow \quad \vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \chi_m \vec{H}) = (1 + \chi_m) \mu_0 \vec{H} = \mu_r \mu_0 \vec{H} \quad (30)$$

Bei diamagnetischen Stoffen ist die magnetische Suszeptibilität negativ und sehr klein. In den meisten Fällen ist die magnetische Permeabilität μ_r daher etwa gleich 1. Geht man zudem von einem ungeladenen ($\rho = 0$) und isolierenden ($\vec{j} = 0$) Material aus, lassen sich die für Gleichungen 20 - 23 in Materie geltenden Formeln weiter vereinfachen. Für die Felder einer Lichtwelle, die sich innerhalb eines Materials ausbreiten demnach die folgenden Maxwellgleichungen in Materie:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad \xrightarrow{\rho=0} \quad \nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (31)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad \rightarrow \quad \nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (32)$$

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \rightarrow \quad \nabla \times \vec{E} = - \mu_r \mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (33)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \xrightarrow{\vec{j}=0} \quad \nabla \times \vec{H} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (34)$$

Durch erneute Anwendung der Rotation auf Gleichungen 33 und 34 erhält man mit der Beziehung $\nabla \times (\nabla \times \vec{A}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \Delta \vec{A}$ und den Gleichungen 31 und 32 die Wellengleichungen für die elektrische (\vec{E}) und die magnetische (\vec{H}) Feldkomponente:

$$\Delta \vec{E} - \mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{E} = 0 \quad (35)$$

$$\Delta \vec{H} - \mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{H} = 0 \quad (36)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle im leeren Raum ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 mit $\mu_0 \epsilon_0 = \frac{1}{c_0^2}$. Analog dazu breitet sich die Lichtwelle hier in einem homogenen, isotropen Medium mit Brechungsindex n , den Wellengleichungen entsprechend, mit der verringerten Lichtgeschwindigkeit $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r}} = \frac{c_0}{n}$ aus. Die monochromatische Welle selber wird durch eine Wellenfunktion des Ortes $\vec{U}(\vec{r}, t) = \{\vec{E}(\vec{r}, t), \vec{H}(\vec{r}, t)\}$ mit einer harmonischen Zeitabhängigkeit t beschrieben, welche die Wellengleichung erfüllt:

$$\vec{U}(\vec{r}, t) = \vec{U}(\vec{r}) \cdot e^{i\omega t} \quad (37)$$

2.5 Photonische Resonatoren

Als Resonanz⁶ bezeichnet man das verstärkte Mitschwingen eines Systems, dessen charakteristische Frequenz genau bei der Anregungsfrequenz liegt. Bei optischen Systemen ist das gerade dann der Fall, wenn das periodisch oszillierende elektromagnetische Feld des Lichtes durch Reflexion mit sich selbst in Deckung gebracht wird. Da eine Verstärkung nur bei geringen Verlusten möglich ist, bieten sich keine metallischen Spiegel an. Vielmehr eignet sich Totalreflexion an dielektrischen Grenzschichten bei streifendem Einfall unterhalb eines spezifischen Grenzwinkels. Bei senkrechtem Einfall ist vor allem die konstruktive Interferenz durch Mehrfachreflexion an dielektrischen Stapelsystemen, wie Bragg-Reflektoren extrem effizient.

Während z.B. bei Gaslasern die Resonatorlängen einige Zentimetern betragen, liegen die Dimensionen photonischer Mikroresonatoren in der Größenordnung der resonanten Wellenlänge. Möchte man also einen solchen photonischen Resonator für sichtbares oder nahe ultraviolette Licht herstellen, bedeutet das, dass die Bauteile nicht größer als einige hundert Nanometer bzw. wenige Mikrometer sein dürfen. Daher spricht man häufig auch von Mikroresonatoren. Bauteile in dieser Größenordnung können nicht mehr mechanisch hergestellt werden und stellen entsprechend sehr hohe Anforderungen an den Fertigungsprozess.

⁶lat.: „resonare“ widerhallen

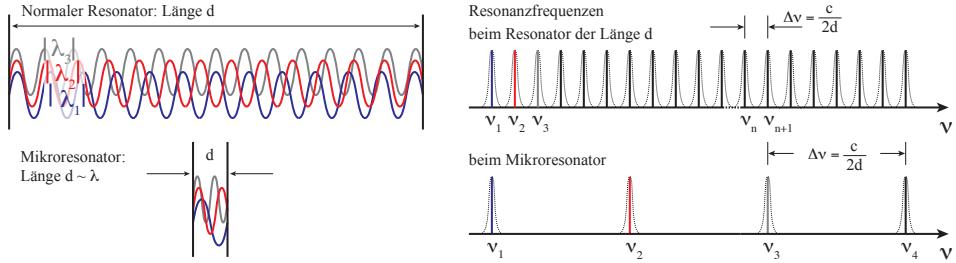


Abbildung 6: Stehende Wellen verschiedener Wellenlängen in einem normalen und einem Mikroresonator und die zugehörigen Resonanzfrequenzen im Vergleich.

Die wahrscheinlich einfachste Form eines Mikroresonators ist eine Mikrosäule als ein-dimensionaler Fabry-Pérot-Resonator. Er basiert auf dem gleichnamigen Interferometer, bei dem sich monochromatisches Licht der Wellenlänge λ konstruktiv überlagert, wenn der Spiegelabstand einem ganzzahligen Vielfachen m der halben Lichtwellenlänge entspricht. Analog dazu stellt eine Mikrosäule eine zylinderförmige Kombination aus zwei hochreflektierenden, parallelen Spiegelschichten im Abstand $d = m\frac{\lambda}{2}$ dar. Letztere werden in der Regel durch abwechselnde Schichtfolgen zweier dielektrischer Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes als sog. Bragg-Spiegel realisiert. Ein sich senkrecht zu den Spiegelschichten bewegender Lichtstrahl wird nun auf gleicher Strecke hin und her reflektiert und verstärkt.

Um die entstehenden Resonatormoden zu berechnen, müssen die im vorherigen Abschnitt 2.4 aufgestellten, mathematischen Beschreibungen der elektromagnetischen Wellen betrachtet werden. Durch Einsetzen der Wellenfunktion aus Gleichung 37 in die Wellengleichung erhält man die Helmholtzgleichung als Spezialfall der Wellengleichung mit harmonischer Zeitabhängigkeit:

$$\Delta \vec{U}(\vec{r}) + k^2 \vec{U}(\vec{r}) = 0 \quad (38)$$

$k = \frac{\omega}{c} = \frac{n\omega}{c_0}$ wird hierbei als Wellenzahl bezeichnet. Die Lösungen der Helmholtzgleichung 38 mit den Randbedingungen der beiden ebenen Spiegel des Mikro-Fabry-Pérot-Resonators sind die gesuchten Resonatormoden. Geht man von verlustfreien Spiegelflächen aus, so verschwinden dort die transversalen Komponenten des elektrischen Feldes: $\vec{E}(0) = \vec{E}(d) = 0$. Erfüllt wird diese Bedingung von der stehenden Welle

$$U(\vec{r}) = A \cdot \sin(kz), \quad \text{wenn } k = j \frac{\pi}{d} \quad (39)$$

und j eine ganze Zahl ist. Es ergibt sich demzufolge eine ganze Reihe von Resonatormoden $U(\vec{r}) = A_j \cdot \sin(k_j z)$ mit dem Modenindex $j = 1, 2, \dots$ und den diskreten Resonanzfrequenzwerten $\nu_j = j \frac{c}{2d}$, wie in Abbildung 6 gezeigt. Der bei jeder Refle-

xion auftretende Phasensprung von $\phi = \pi$ kann in diesem Fall außer Acht gelassen werden, da er nach einem Umlauf ($2d$) gerade 2π beträgt, was der Periodizität der Sinus-Funktion entspricht ($\sin(k_j z + 2\pi) = \sin(k_j z)$).

Eine Resonatormode ist demnach eine Welle, die nach einem Umlauf wieder die gleiche Phase hat. In einem eindimensionalen Fabry-Pérot-Resonator hat die Welle bei einem Umlauf die Strecke $2d$ zurück gelegt. Um sich selbst zu reproduzieren muss die Phasenverschiebung ϕ dann gerade ein ganzzahliges Vielfaches von 2π betragen. Gleches gilt für eine Welle, die in einer zweidimensionalen Ebene zwischen drei oder mehr Spiegeln auf einem geschlossenen Pfad umläuft, für die entsprechende Pfadlänge. Bestes Beispiel dafür sind kreis- oder zylinderförmige Resonatoren wie Mikrodisks.

Zur Charakterisierung von Resonatoren werden spezielle Parameter wie Güte, Finesse, Modendichte und Modenvolumen eingeführt. Letzteres beschreibt das Teilvolumen des Resonators, welches durch das elektrische Feld der Moden eingenommen wird, bis es auf einen Wert der Größe $\frac{1}{e}$ abgefallen ist. Durch Absorption und Streuung im Medium des Resonators oder eine teilweise Auskopplung bei der Reflexion kommt es in jedem realen Resonator zu Verlusten. Hierdurch verringert sich die maximale Intensität des Lichtes im Resonator. Mit dem Dämpfungsfaktor $|r|^2$ ($|r| < 1$) für einen Umlauf lässt sich die Finesse \mathcal{F} eines Resonators definieren, die umso größer ist, je geringer die Verluste sind.

$$\text{Finesse: } \mathcal{F} = \frac{\pi \sqrt{|r|}}{1 - |r|} \quad (40)$$

Gleichzeitig ändert sich durch die Verluste auch die spektrale Breite der Resonanzen, wie in Abb. 6 angedeutet, von unendlich scharfen Linien zu leicht verbreiterten Kurven. Bei Resonatoren mit einer Finesse $\mathcal{F} \gg 1$ besteht ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen der Finesse und der spektralen Halbwertsbreite $\delta\nu \approx \frac{\Delta\nu}{\mathcal{F}}$. Alternativ wird anstelle der Finesse auch häufig der Gütefaktor Q verwendet, um einen Resonator zu charakterisieren. Die Güte eines Resonators ist definiert als die gespeicherte Energie geteilt durch den Energieverlust pro Umlauf. In einem Mikroresonator lässt sie sich einfach durch den Quotienten aus gemessener Halbwertsbreite (FWHM, engl. full width at half maximum) und der entsprechenden Wellenlänge λ bzw. der Energie E berechnen:

$$\text{Güte} = 2\pi \frac{\text{gespeicherte Energie}}{\text{Energieverlust pro Umlauf}}, \quad Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{E}{\Delta E} \quad (41)$$

Photonische Nano- und Mikroresonatoren zeichnen sich vor allem durch ein deutlich verringertes Modenvolumen und einen stark erhöhten Gütefaktor aus. Dadurch eignen sie sich besonders zur Realisierung von Lasern mit niedriger Schwelle.

2.5.1 Mikrodisk-Resonatoren

Als Mikrodisk wird ein photonischer Resonator bezeichnet, der aus einer dünnen Scheibe mit einem Durchmesser im Mikrometerbereich besteht. Sie sind in der Regel weitestgehend frei schwebend und werden lediglich von einer dünnen Säule in ihrer Mitte gehalten. Wie bereits erwähnt, läuft in ihnen das Licht durch regelmäßige Reflexionen an der äußeren Grenzfläche im Kreis und deckt sich nach einem Umlauf wieder mit sich selbst.

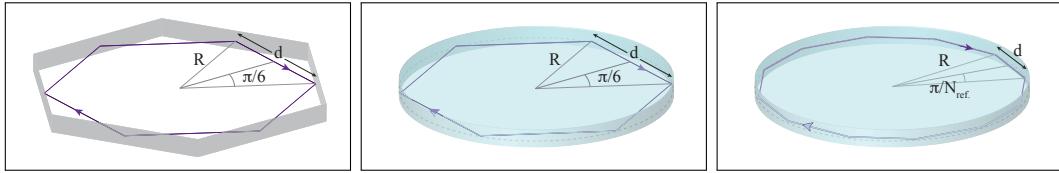


Abbildung 7: (a) Laufende Welle in einem sechseckigen Ringresonator, Umlauf einer elektromagnetischen Welle in einem dielektrischen Scheibenresonator, wie einer Mikrodisk, mit (b) 6 und (c) N_{ref} . Totalreflexionen (frei nach [45]).

Ein Beispiel für einen Ringresonator für laufende Wellen sind sechs im Hexagon angeordnete Spiegel. Zwischen ihnen wird eine Lichtwelle bei einem Umlauf sechs Mal reflektiert bevor sie sich mit sich selbst überlagert. Dieses lässt sich analog auf einen dielektrischen Scheibenresonator, wie eine Mikrodisk, übertragen (siehe Abb. 7). Da hier das Licht an der zylinderförmigen Grenzfläche an jeder Stelle entsprechend einem tangential anliegenden Spiegel total reflektiert wird, sind unterschiedlich viele Reflexionen N möglich. Die gesamte Umlaufstrecke setzt sich dann aus N_{ref} Stücken der Länge $d = 2R \cdot \sin\left(\frac{\pi}{N_{\text{ref}}}\right)$ zusammen. Um sich selber zu verstärken, muss der Gangunterschied der Welle nach einem Umlauf gerade einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge im Medium $\frac{\lambda}{n}$ mit dem Brechungsindex n entsprechen. Da es zudem bei jeder Reflexion zu einem Phasensprung kommt, der ebenfalls berücksichtigt werden muss, gilt folgende Gleichung nur für eine gerade Anzahl von Reflexionen:

$$N_{\text{ref}} \cdot d = j \cdot \frac{\lambda}{n} = j \frac{c_0}{n\nu} \quad \Leftrightarrow \quad \nu_j = j \frac{c_0}{nN_{\text{ref}} \cdot d} \quad \text{mit } j = 1, 2, \dots \quad (42)$$

Die Resonanzfrequenzen ν_j haben entsprechend einen Frequenzabstand von $\Delta\nu = \frac{c_0}{nN_{\text{ref}} \cdot d}$ voneinander. Bei sehr vielen Reflexionen N_{ref} nähert sich die Umlaufstrecke $N_{\text{ref}} \cdot d$ dem Umfang $2\pi R$ der zylinderförmigen Mikroschreibe an. Diese Resonanzfrequenzen werden nach der in der Flüstergalerie der Saint-Paul's-Cathedral nachgewiesenen akustischen Rayleigh-Welle optische Flüstergaleriemoden (WGM, engl. whispering gallery modes) genannt.

$$\nu_j = j \frac{c_0}{2\pi n R} \quad \text{mit } j = 1, 2, \dots \quad (43)$$

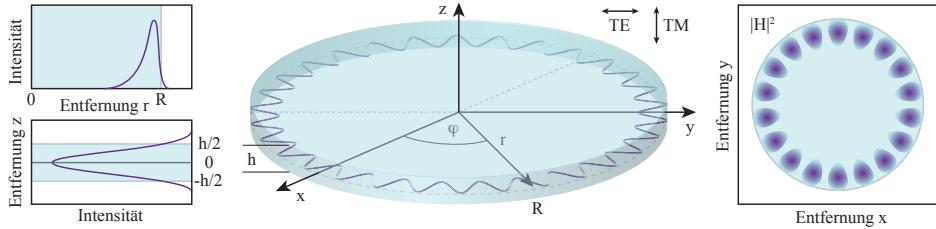


Abbildung 8: Feldverteilungsprofil einer elektromagnetischen Welle in einer Mikrodisk in radialer und senkrechter Richtung (links) sowie in Draufsicht (rechts).

In einer Mikrodisk können sich aber auch andere resonante Schwingungszustände ausbilden. Diese können allgemein viel komplexer sein als der oben erläuterte einfache Fall einer streifenden Reflexion nur im Außenbereich der Scheibe. Um diese Moden zu berechnen, muss abermals die Helmholtzgleichung 38 mit den entsprechenden Randbedingungen gelöst werden. Da die Mikrodisk eine zylinderförmige Scheibe darstellt, bietet es sich an, mit Zylinderkoordinaten zu arbeiten. Die Helmholtzgleichung lautet dann

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k(\vec{r})^2 \right) \vec{U}(\vec{r}) = 0. \quad (44)$$

Bei Mikrodisks als flache Scheibe ist die Zylinderhöhe h in z -Richtung in etwa so groß wie die Lichtwellenlänge. Das Brechungsindexprofil entlang dieser Achse entspricht einem Kasten mit dem Index n_{Disk} im Inneren ($|z| \leq \frac{h}{2}$) und n_{Umgebung} im Außenbereich ($|z| > \frac{h}{2}$). Dadurch werden die Moden in axialer Richtung stark eingeschränkt, so dass in dieser Richtung nur die Grundmode existiert und die Propagation nur innerhalb der xy -Ebene betrachtet werden muss [48]. Für diese unterscheidet man zwischen zwei Polarisationsrichtungen der Moden. Von transversal elektrischen (TE) Moden spricht man, wenn der magnetische Feldvektor senkrecht zur Resonatorebene schwingt. Ist er hingegen parallel zur Resonatorebene und steht der elektrische Feldvektor senkrecht auf ihr, wird der Schwingungszustand als transversal magnetisch (TM) bezeichnet.

$$\begin{aligned} \text{TE-Moden: } & \vec{E} = (E_x, E_y, 0); \quad \vec{H} = (0, 0, H_z) \\ \text{TM-Moden: } & \vec{E} = (0, 0, E_z); \quad \vec{H} = (H_x, H_y, 0) \end{aligned}$$

Um die Helmholtzgleichung in der Resonatorebene zu lösen, bietet es sich an, die einzelnen Abhängigkeiten per Separationsansatz voneinander zu trennen und die jeweilige senkrechte Komponente des Feldvektors der beiden unterschiedlichen Polarisationen (H_z bei TE- und E_z bei TM-Moden) als laufende Welle zu betrachten: $U_z(r, \varphi, z) = F(r)\Phi(\varphi)Z(z)$. Eingesetzt in die Helmholtzgleichung 44 und unter der

Berücksichtigung des ortsabhängigen Brechungsindex ($k^2(\vec{r}) = k_0^2 n^2(\vec{r})$) erhält man für den azimutalen ($\Phi(\varphi)$) und den axialen Anteil ($Z(z)$):

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + k^2 \Phi(\varphi) \right) F(r) Z(z) = 0 &\Rightarrow \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + M^2 \Phi(\varphi) = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + k^2(z) Z(z) \right) F(r) \Phi(\varphi) = 0 &\Rightarrow \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + k_0^2 (n^2(z) - n_{\text{eff}}) Z(z) = 0 \end{aligned}$$

Beide Gleichungen lassen sich durch komplexe Exponentialfunktionen lösen. Dabei entsprechen die Lösungen der axialen Differentialgleichung den geführten Moden eines Schichtwellenleiters [45]. Die azimutale Gleichung wird durch den Ansatz einer laufenden Welle der Form $\Phi(\varphi) = e^{iM\varphi}$ gelöst. Hierbei ist $M = 1, 2, \dots$ die azimutale Quantenzahl und gibt die Anzahl der Feldmaxima in polarer (φ) Richtung bei einem vollen Umlauf an. Mit der Reduktion auf ein zweidimensionales Problem aufgrund der axialen Einschränkung kann zur Lösung der radialen Differentialgleichung nun das Feld der Welle in der folgenden Form in die Helmholtzgleichung eingesetzt werden.

$$U_z(r, \varphi) = F(r) \Phi(\varphi) = F(r) \cdot e^{iM\varphi} \quad (45)$$

Für den Radialteil $U(r)$ erhält man somit

$$\left[\frac{\partial^2 F(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial F(r)}{\partial r} + \left(k(r)^2 - \frac{M^2}{r^2} \right) F(r) \right] e^{iM\varphi} = 0. \quad (46)$$

Durch Substitution von r durch $\frac{\rho}{k} = \frac{c_0}{n\omega} \rho$ lässt sich Gleichung 46 auf die Form der Bessel-Differentialgleichung bringen [49]:

$$\rho^2 \frac{\partial^2 F(\rho)}{\partial \rho^2} + \rho \frac{\partial F(\rho)}{\partial \rho} + (\rho^2 - M^2) F(\rho) = 0 \quad (47)$$

Lösungen dieser linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung können nur analytisch angegeben werden. Sie sind die sog. Zylinder- oder Bessel-Funktionen. Dabei unterscheidet man zwischen drei unterschiedlichen Varianten, die Bessel-Funktionen erster ($J_M(\rho)$), zweiter ($Y_M(\rho)$) und dritter Gattung ($H_M^{(1,2)}(\rho)$). Während die Bessel-Funktion zweiter Gattung bei $\rho = 0$ eine Polstelle hat und hier daher keine Beachtung findet, sind die Lösungen innerhalb der Mikrodisk ($r \leq R$ bzw. $\rho \leq \frac{c_0}{n\omega} R$) Bessel-Funktionen erster Gattung und außerhalb der Scheibe ($r > R$ bzw. $\rho > \frac{c_0}{n\omega} R$) Bessel-Funktionen dritter Gattung. Letztere sind Linearkombinationen der beiden anderen Gattungen und werden auch Hankelfunktionen genannt. Sie beschreibt den spiralartigen Verlauf des exponentiell abklingenden elektrischen Feldes im Außenbereich. Geht man näherungsweise von einem am Außenmantel R verschwindenden elektrischen Feld aus ($E_z(r = R, \varphi) = 0$), so kann man für den Innenbereich neben der azimutalen

Quantenzahl M noch eine radiale Quantenzahl N einführen. Analog zu M entspricht sie der Anzahl der Feldmaxima, allerdings in radialer Richtung. Zu jeder Quantenzahl N existieren mehrere Moden mit unterschiedlichen azimutalen Quantenzahlen. Da diese aber sowohl in positive, als auch negative φ -Richtung laufen können sind die Moden zweifach entartet. Durch die Bessel-Funktion erster Gattung verschiebt sich das erste radiale Maximum des elektrischen Feldes innerhalb der Mikrodisk mit steigender azimutaler Quantenzahl immer weiter in Richtung des Außenmantels. Bei dicken Scheiben mit mehreren möglichen Moden in axialer Richtung würden diese mit der Quantenzahl L benannt. Die Dispersion einzelner Moden wird durch den effektiven Brechungsindex n_{eff} in der Wellenzahl $k(\vec{r}) = k_0 n_{\text{eff}}(\vec{r}) = \frac{c_0 n_{\text{eff}}(\vec{r})}{\omega}$ beschrieben.

2.5.2 Photonische Kristall-Resonatoren

Eine weitere Möglichkeit Licht zu manipulieren, besteht darin, dielektrische Materialien in der Größenordnung der Lichtwellenlänge periodisch zu modulieren. Der regelmäßige Brechungsindexunterschied wirkt dann auf die Photonen wie die periodisch angeordneten Potentiale der Atomrümpfe im Festkörper auf die Elektronen. Bei entsprechender Anordnung entsteht völlig analog zur elektronischen eine photonische Bandlücke für Licht bestimmter Wellenlängen und Ausbreitungsrichtungen. Dieses ermöglicht eine Vielzahl von Anwendungen von Verzögerungsstrecken, schmalbandigen, optischen Filtern über Wellenleitung bis hin zum vollständigen Einschluss des Lichtes in photonischen Resonatoren.

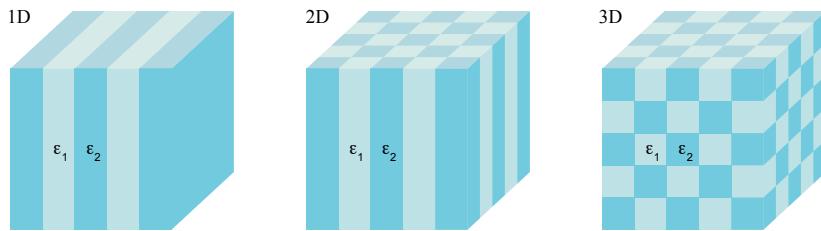


Abbildung 9: Ein-, zwei- und dreidimensionaler photonischer Kristall mit einer periodischen Brechungsindexmodulation in entsprechend viele Raumrichtungen (frei nach [50]).

Photonische Kristalle (PhCs, engl. photonic crystals) kommen in der Natur unter anderem in Schmetterlingsflügeln [51] und Opalen [52] vor. Sie lassen sich zudem künstlich in mehreren Dimensionen realisieren. Der einfachste Fall ist dabei der bereits in 2.5.1 erwähnte Bragg-Spiegel aus abwechselnden dielektrischen Schichten und damit verbundener eindimensionaler Brechungsindexmodulation (Fig. 9 (a)). Photonische Kristalle mit zwei- oder dreidimensionaler Brechungsindexmodulation werden hingegen häufig nur aus einem Material mit luftgefüllten Hohlräumen konstruiert.

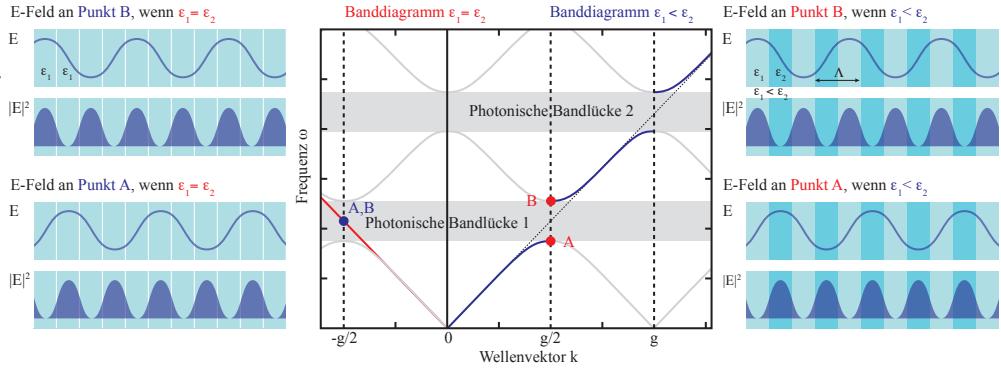


Abbildung 10: Prinzip der Entstehung der Bandstruktur im Falle eines eindimensionalen photonischen Kristalls im Vergleich zum Medium ohne Brechungsindexmodulation.

Dabei ist die Herstellung dreidimensionaler Strukturen deutlich anspruchsvoller als die von zweidimensionalen. Zwar wurden bereits erfolgreich 3D photonische Kristalle, wie die nach ihrem Erfinder benannten Yablonovite [53], durch die diamantgitterartige, schräge Anordnung zylindrischer Löcher oder selbstorganisierte [54] und teilweise invertierte [55] Kugelstapel, realisiert, doch steigen die Anforderungen bei kurzen Wellenlängen enorm. So lassen sich häufig zur Strukturierung verwendete Polymere in der erforderlichen Größenordnung nicht mehr optisch lithographieren, weshalb nur die deutlich zeitaufwendigeren und komplizierteren Methoden mit Ionen- und Elektronenstrahlen übrig bleiben. Es liegt daher nahe, die Dimension der Strukturierung möglichst gering zu halten, um den Aufwand bei der Fertigung eines photonischen Resonators in Grenzen zu halten. Damit das Licht aber nicht entlang der unstrukturierten Richtung entweichen kann, muss diese ebenfalls eine reflektierende Wirkung aufweisen. Dieses lässt sich im simplesten Fall alleine durch den Brechungsindexkontrast an den Grenzflächen erzielen. Hierzu muss der Brechungsindex der lichtführenden Schicht allerdings größer sein als der des umgebenden Mediums. Photonische Kristalle mit diesen Voraussetzungen lassen sich aus planaren Dünnschichten mit chemisch freigestellter Membran herstellen. Die folgende theoretische Beschreibung beschränkt sich daher auf den Fall ein- und zweidimensionaler photonischer Kristalle.

Um das Zustandekommen der photonischen Bandlücke zu verstehen, sind die Grenzfälle der Lichtpropagation in einer eindimensional periodisch abwechselnden, dielektrischen Schichtstruktur zweier Materialien ε_1 und ε_2 in Abb. 10 dargestellt.

Die Periodizität mit der Gitterkonstante Λ der dielektrischen Funktion $\varepsilon_r(\vec{r})$ besteht dann nur in einer Raumrichtung z :

$$\varepsilon_r(z + \Lambda) = \varepsilon_r(z) \quad (48)$$

Die Lösungen der Helmholtz-Gleichung in dem eindimensionalen, periodischen dielektrischen System lassen sich nach dem Bloch'schen Theorem als Produkt einer ebenen Welle und einer gitterperiodischen Funktion darstellen. Sie werden daher auch als Bloch-Wellen bezeichnet. Im Fall der Ausbreitung einer Welle senkrecht zu den Schichtgrenzen gilt für eine beliebige, transversale Feldkomponente $U_{x,y}$ dann

$$U_{x,y}(z) = P_{k_z}(z)e^{-ik_z z} \quad (49)$$

$$\xrightarrow{z+\Lambda} \quad U_{x,y}(z + \Lambda) = P_{k_z}(z + \Lambda)e^{-ik_z(z+\Lambda)} = P_{k_z}(z)e^{-ik_z z}e^{-ik_z\Lambda}. \quad (50)$$

Dabei ist $P_{k_z}(z) = P_{k_z}(z + \Lambda)$ eine gitterperiodische Funktion der Periode Λ und $e^{-ik_z\Lambda}$ lediglich ein Phasenfaktor, der bei einer Translation der Welle um die Strecke Λ auftritt. Im k -Raum wird die Periodizität durch die reziproke Gitterkonstante $g = \frac{2\pi}{\Lambda}$ beschrieben. Da zwei Blochmoden mit den Wellenzahlen k_z und $k_z + g$ auch bezüglich der Phase identisch sind, genügt zur Beschreibung der Dispersionsrelation die Betrachtung des Intervalls der Breite g ($[-\frac{g}{2}, \frac{g}{2}]$) [45]. Die Dispersionsrelation, die Kreisfrequenz ω und Wellenzahl k miteinander verknüpft, ist für ein durchgehendes, einheitliches Volumenmaterial, wie man es sich auch zusammengesetzt aus vielen identischen Schichten $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ vorstellen kann, linear:

$$\omega(k) = \frac{c_0}{\sqrt{\varepsilon_r}} k \quad (51)$$

Entsprechend verläuft das Banddiagramm als Gerade (rote Linie in Abb. 10) auch für Wellenzahlen $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, die der Hälfte der Periodizität der Schichtfolge $\frac{g}{2} = \frac{\pi}{\Lambda}$ entsprechen. Das bedeutet, dass sich die Frequenz / Energie einer Welle, deren Feldprofil sich hauptsächlich in Schicht 1 befindet, nicht von der unterscheidet, die mit gleicher Wellenzahl in Schicht 2 verläuft, da beide Schichten identisch sind ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2$). Anders sieht das hingegen bei der gleichen Stapelfolge unterschiedlicher dielektrischer Materialien ($\varepsilon_1 < \varepsilon_2$) aus. Da sich Moden bevorzugt im optisch dichteren Medium ε_2 aufhalten, führt dieses zu einer Absenkung ihrer Energie / Frequenz (roter Punkt A, blaue Linie). Im Gegenzug ist die Energie einer Mode der gleichen Wellenzahl, deren Feldprofil sich im optisch dünneren Medium ε_1 befindet, erhöht (roter Punkt B, blaue Linie). Durch diese Aufhebung der Entartung entsteht ein Frequenzbereich zwischen den roten Punkten A und B, in dem die Ausbreitung von Wellen senkrecht zur Schichtstruktur unterbunden ist. Er wird daher als photonische Bandlücke bezeichnet. Wie bereits erwähnt, müssen nur Wellenzahlen innerhalb des Intervalls ($[-\frac{g}{2}, \frac{g}{2}]$) betrachtet werden, da sich alle anderen durch Translation mit ganzzahligen Vielfachen des Gittervektors g in diesen Bereich verschieben lassen. Analog zum elektronischen Kristallsystem wird dieser Bereich als erste Brillouin-Zone bezeichnet und stellt die primitive Zelle des reziproken Gitters dar.

Im Falle eines zweidimensionalen photonischen Kristalls aus einer Membran mit luftgefüllten Löchern in hexagonaler Anordnung, wie sie im Rahmen der vorliegenden

Arbeit hergestellt wurden, ist die Situation dem beschriebenen eindimensionalen Fall sehr ähnlich. Das Lochgitter wird dabei von zwei linear unabhängigen Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 in der xy-Ebene aufgespannt. Die Komposition ganzzahliger Vielfacher j_1, j_2 dieser beiden Vektoren stellt den Gittervektor $\vec{R} = j_1\vec{a}_1 + j_2\vec{a}_2$ dar. Somit ist die dielektrische Funktion in zwei Raumrichtungen periodisch moduliert:

$$\varepsilon_r(\vec{r} + \vec{R}) = \varepsilon_r(\vec{r}) \quad (52)$$

Das entsprechende reziproke Gitter mit dem reziproken Gittervektor $\vec{G} = l_1\vec{a}_1^* + l_2\vec{a}_2^*$ ist ebenfalls hexagonal, allerdings durch die Orthogonalität der Vektoren gegenüber dem realen Gitter verdreht. Die Konstruktion der entsprechenden ersten Brillouin-Zone in diesem Gitter ist in Abb. 11 gezeigt. Sie lässt sich weiter als irreduzible Brillouin-Zone auf ein von den Hochsymmetriepunkten Γ , M und K aufgespanntes Dreieck reduzieren, entlang dessen Seiten die Wellenvektoren betrachtet werden.

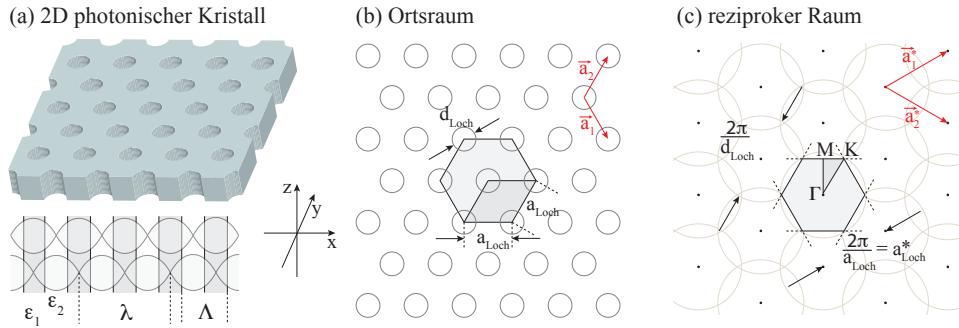


Abbildung 11: Konstruktion der ersten Brillouin-Zone eines zweidimensionalen photonischen Kristalls aus einer Membran luftgefüllter, hexagonal angeordneter Löcher [56].

Die Blochmoden sind hierbei die Wellen, die sich im Ortsraum in der xy-Ebene ausbreiten und, analog zum eindimensionalen Fall, mit der zweidimensionalen periodischen Gitterfunktion $P_{\vec{k}_{x,y}}(\vec{r})$ der Dielektrizitätskonstante moduliert sind:

$$U(\vec{r}) = P_{\vec{k}_{x,y}}(\vec{r})e^{-i\vec{k}_{x,y}\vec{r}} \quad (53)$$

$$\vec{r} + \vec{R} \quad U(\vec{r} + \vec{R}) = P_{\vec{k}_{x,y}}(\vec{r} + \vec{R})e^{-i\vec{k}_{x,y}(\vec{r} + \vec{R})} = P_{\vec{k}_{x,y}}(\vec{r})e^{-i\vec{k}_{x,y}(\vec{r})}e^{-i\vec{k}_{x,y}\vec{R}} \quad (54)$$

Entsprechend sind zwei Blochmoden mit den Wellenvektoren $\vec{k}_{x,y}$ und $\vec{k}_{x,y} + \vec{G}$ wieder äquivalent. Durch Einsetzen der Gleichung 53 in die Helmholtzgleichung 38 lässt sich die Dispersionsrelation für den zweidimensionalen photonischen Kristall bestimmen.

Die berechneten Banddiagramme für TE und TM polarisierte Wellen, die sich in der Ebene einer zweidimensionalen photonischen Kristall-Membran aus reinem Zinkoxid mit hexagonal angeordneten, luftgefüllten, zylindrischen Löchern ausbreiten, sind in Abb. 12 gezeigt.

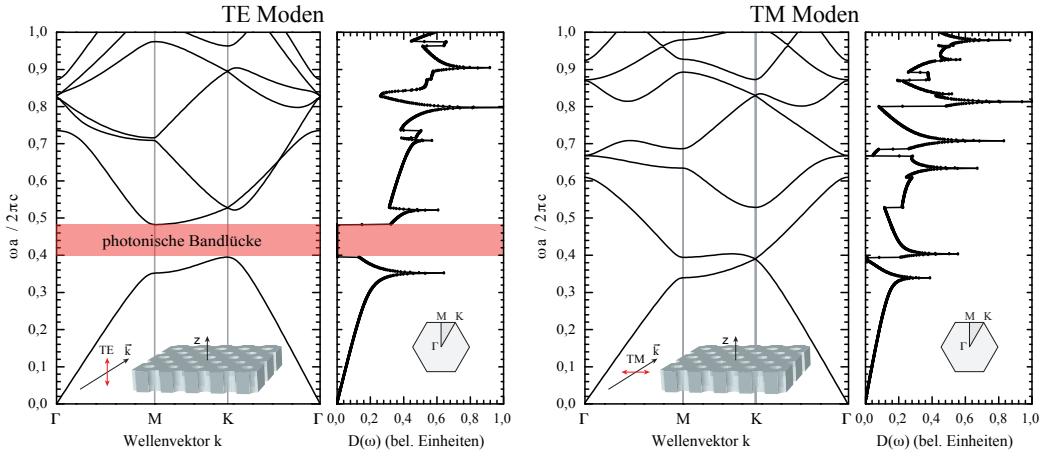


Abbildung 12: Photonische Bandstruktur und zugehörige photonische Zustandsdichte für TE (links) und TM polarisierte Wellen (rechts) in einem zweidimensionalen, photonischen Kristall aus ZnO mit hexagonaler Luftloch-Struktur (Daten aus [57]).

Mastergleichung

Zur mathematischen Beschreibung von elektromagnetischen Wellen in photonischen Kristallen gibt es ebenfalls in Analogie zur Beschreibung von Elektronen im Festkörper mittels Schrödinger-Gleichung 7 aus Abschnitt 2.3 eine Eigenwertgleichung. Sie wird als Mastergleichung bezeichnet und lässt sich aus den Maxwell-Gleichungen 31 - 34 herleiten. Dazu werden erneut laufende und stehende Wellen betrachtet, deren elektrische und magnetische Felder eine harmonische Zeitabhängigkeit haben sowie deren Zeitableitungen.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \cdot e^{i\omega t} \quad \xrightarrow{\frac{\partial}{\partial t}} \quad \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} = i\omega \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (55)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}) \cdot e^{i\omega t} \quad \xrightarrow{\frac{\partial}{\partial t}} \quad \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} = i\omega \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (56)$$

Ausgehend von einem weiterhin diamagnetischen ($\mu_r = 1$), isolierenden Material ohne Überschussladungen ($\rho = 0$) und Ströme ($\vec{j} = 0$) erhält man mit den Zeitablei-

tungen 55 und 56 die Maxwell-Gleichungen in Materie in der Frequenz-Domäne in der Form

$$\nabla \cdot [\varepsilon_r(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r})] = 0 \quad (57)$$

$$\nabla \cdot \vec{H}(\vec{r}) = 0 \quad (58)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}) = i\omega\mu_0 \vec{H}(\vec{r}) \quad (59)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}) = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon_r(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}). \quad (60)$$

Durch Division von $\varepsilon_r(\vec{r})$ und Anwendung der Rotation auf Gleichung 60 lassen sich die beiden Felder \vec{E} und \vec{H} mit der Beziehung 59 entkoppeln:

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon_r(\vec{r})} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) \right) = -i\omega\varepsilon_0 (\nabla \times \vec{E}(\vec{r})) \quad (61)$$

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon_r(\vec{r})} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) \right) = -i^2\omega^2\varepsilon_0\mu_0 \vec{H}(\vec{r}) = \left(\frac{\omega}{c_0} \right)^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (62)$$

Gleichung 62 ist die Mastergleichung für die magnetische Feldkomponente. Sie hat die Form einer Eigenwertgleichung mit dem linearen, hermiteschen Operator $\hat{\Theta} = \nabla \times \frac{1}{\varepsilon_r(\vec{r})} \nabla \times$ und den positiven reellen Eigenwerten $\frac{\omega^2}{c_0^2}$:

$$\hat{\Theta} \vec{H}(\vec{r}) = \left(\frac{\omega}{c_0} \right)^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (63)$$

Die Mastergleichung lässt sich aus Gleichung 59 ebenfalls für das elektrische Feld herleiten. Die einzelnen Schwingungsmoden $H_j(\vec{r})$ haben entsprechend einer festen dielektrischen Konfiguration $\varepsilon_r(\vec{r})$ unterschiedlichen Frequenzen ω_j . Durch eine Größenänderung der periodischen, dielektrischen Struktur lässt sich demnach mit einer Variation des Brechungsindexkontrastes eine Skalierung des Modenspektrums bewirken.

Defekte in photonischen Kristallen

Durch Defekte in photonischen Kristallen lassen sich erlaubte Zustände in die photonische Bandlücke einbringen. Im Falle von Wellenleitung kann sich das Licht z. B. entlang eines länglichen unstrukturierten Bereiches ausbreiten. Eine Ausbreitung in andere Raumrichtungen wird hingegen durch die Bandlücke verhindert. Defekte in zweidimensionalen photonischen Kristallen mit Luflöchern werden in der Regel durch Weglassen, Vergrößern oder Verkleinern eines oder mehrerer Löcher erzielt. Während, um Wellenleitung zu ermöglichen, ganze Lochreihen unstrukturiert bleiben, sind es bei Resonatoren nur einzelne Löcher in der Kristallmitte. Man unterscheidet dabei zwei unterschiedliche Geometrien: In einer L_i -Defekt-Kavität fehlen

an der Anzahl i Löcher in einer Reihe; in einer H_i -Defekt-Kavität fehlen i radiale Anordnungen von Löchern.

Deutlich wird der photonische Einschluss, wenn man die photonische Zustandsdichte $D(\omega)$ betrachtet (Abb. 13). Während die Anzahl der erlaubten Zustände im freien Raum quadratisch mit der Frequenz ω steigt, können im Bereich der Bandlücke eines photonischen Kristalles keine Schwingungszustände angenommen werden. Durch das Einbringen eines Defektes entstehen erlaubte Zustände in der Mitte des verbotenen Bereichs. Eine Welle, die sich in diesem Bereich befindet, kann ihn seitlich nicht verlassen, da außerhalb des Defektes die Propagation durch den periodischen Wechsel der dielektrischen Bereiche unterdrückt wird.

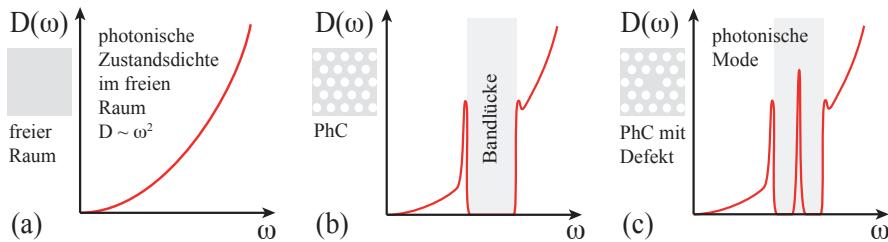


Abbildung 13: Photonische Zustandsdichten (a) im feien Raum, (b) im photonischen Kristall mit Bandlücke und (c) im photonischen Kristall mit Defekt im Vergleich (frei nach [58]).

2.5.3 Kopplung zwischen Resonator und Emitter

Um Licht ein einem Resonator einschließen zu können, muss es zunächst in den Resonator gelangen. Insbesondere bei Nano- und Mikroresonatoren ist dieses aber nicht immer einfach zu bewerkstelligen, da bei senkrechter Einstrahlung des Lichtes zum einen ein Großteil des Lichtes reflektiert wird, vor allem aber die Ausbreitungsrichtung der transmittierten Welle häufig nicht mit den Resonanzbedingungen übereinstimmt. Der Einsatz von Prismen- und Gitterkopplern ist hingegen nicht sehr praktikabel und häufig bei Mikroresonatoren auch gar nicht möglich. Daher ist die vermeintlich beste Lösung, das Licht innerhalb des Resonators zu erzeugen, was sich beispielsweise durch die optische Anregung einer aktiven, emittierenden Schicht, die sich im Inneren des Resonators befindet, bewerkstelligen lässt. Das von ihr ausgesandte Licht kann dann resonant verstärkt werden.

Zudem hat auch diese Umgebung einen positiven Einfluss auf die Emissionsrate des Emitters. Wie E. M. Purcell 1946 entdeckte, steigt die Wahrscheinlichkeit einer spontanen Emission stark an, wenn sich ein Emitter in einem passenden Resonator befindet [59]. Abhängig von der Wellenlänge $\frac{\lambda}{n}$ des Lichtes innerhalb des Resonatormedi-

ums mit Brechungsindex n , der Güte Q und dem Modenvolumen V des Resonators ist die Rate dann um den sog. Purcell-Faktor f_{Purcell} erhöht:

$$f_{\text{Purcell}} = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q}{V} \left(\frac{\lambda}{n} \right)^3 \quad (64)$$

3 Messmethoden

3.1 Photolumineszenzspektroskopie

Wird ein atomares oder molekulares System in ein höheres Energieniveau angeregt, so kann es bei der Abregung zur Emission von elektromagnetischer Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichtes kommen. Geschieht dieses nicht durch thermische Anregung, so spricht man von einem lumineszierenden Strahler [45]. Die Lumineszenz als entsprechender Strahlungsprozess kann u. a. durch elektrische Felder (Elektrolumineszenz), chemische Reaktionen (Bio- und Chemilumineszenz) und energiereiche Elektronen (Kathodolumineszenz) ausgelöst werden. Wird ein Material durch die Absorption von Photonen zum Leuchten gebracht, so spricht man von der Photolumineszenz.

Da die meisten Systeme unter Bestrahlung mit Licht nur temporär in einen angeregten Zustand versetzt werden, ist der Vorgang nicht invasiv und völlig reversibel. Er wird daher häufig in der Halbleiter-Industrie und -Forschung eingesetzt, da die Photolumineszenz nicht nur zur Materialanalyse verwendet werden kann, sondern auch detaillierte Informationen über die stattfindenden Prozesse liefert. Hierbei bewirkt der innere Photoeffekt, dass Elektronen durch Absorption von Photonen ausreichender Energie aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Da bei der Absorption natürlich auch die Impulserhaltung gilt, erfolgt die Anregung im $E(k)$ -Diagramm senkrecht und nicht zwangsläufig am Γ -Punkt (Abb. 14(a)). Beim ZnO kommt es aufgrund des Kristallfeldes zu einer partiellen Aufhebung der Valenzbandentartung in zwei spinentartete Bänder. Die drei dargestellten Bänder A,B,C resultieren dann aus einer weiteren Aufspaltung aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung [28, 16].

Durch die in der Regel deutlich höhere Anregungsenergie der Photonen im Vergleich zu der Bandlückenenergie E_g , werden Elektronen über die Leitungsbandkante hinaus angehoben. Man spricht daher auch von einer Überbandanregung. Über nicht-strahlende Stoß-Prozesse mit Gitteratomen geben sowohl die Elektronen als auch die im Valenzband erzeugten Löcher einen Teil der aufgenommenen Energie innerhalb kürzester Zeit (τ_{NS}) wieder ab, wonach sie bei geringen Ladungsträgerdichten Maxwell-Boltzmann verteilt sind und somit z. T. eine thermische Energie E_T behalten. Anschließend verbleiben sie an der Bandkante eine deutlich längere Zeit ($\tau_{\text{PL}} > \tau_{\text{NS}}$) bis sie aufeinander treffen und miteinander rekombinieren. Die dabei frei werdende Energie $\hbar\omega = E_g + E_T$ kann durch spektroskopische Messung der emittierten Photonen bestimmt werden. Sie ist charakteristisch für die elektronische Struktur des untersuchten Materials.

Neben dieser Bandkantenlumineszenz, bei der ein Elektron e mit einem Loch $h_{\text{A,B,C}}$ direkt rekombiniert (e,h), können in einem Halbleiter auch noch weitere Übergänge stattfinden. Man unterscheidet dabei zwischen intrinsischen und extrinsischen Übergängen. Zu den intrinsischen gehört neben dem bereits erwähnten Elektron-

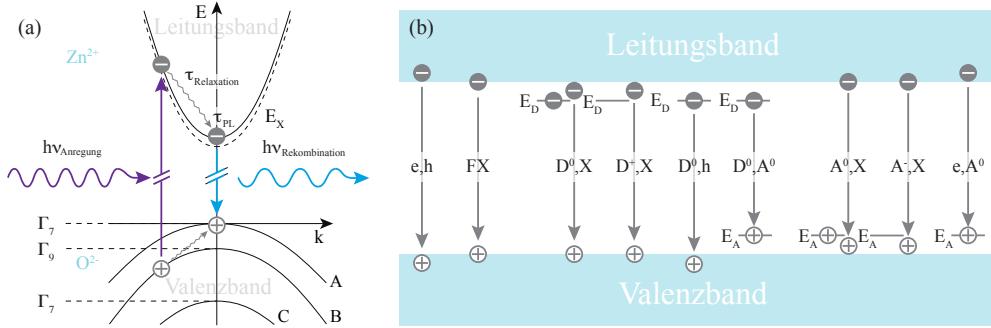


Abbildung 14: (a) Prinzip der Photolumineszenz, (b) verschiedene Arten von Übergängen bei der Photolumineszenz.

Loch-Übergang auch noch die Rekombination eines freien Exzitons (FX). Als solches werden durch die Coulomb-Wechselwirkung aneinander gebundene Elektron-Loch-Paare bezeichnet. Durch die Bindung kommt es zu einer Absenkung der Energie $\hbar\omega = E_g - E_X$, weshalb Elektron und Loch in Abb. 14 (b) näher beieinander liegen. Abhängig von der Bindungsstärke unterscheidet man zwischen den weiter voneinander entfernten *Wannier-Mott*- und den eng aneinander lokalisierten, stark gebundenen *Frenkel-Exzitonen* [60]. Die Bindungsenergie E_X eines freien Wannier-Mott-Exzitons lässt sich analog zum Wasserstoffmodell berechnen [43]:

$$E_{X,n} = \frac{1}{2} \frac{\mu^* e_0^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon_r^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (65)$$

Hierbei ist μ^* die effektive reduzierte Masse des Elektron-Loch-Paares mit $\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ und n die Hauptquantenzahl, wobei primär Exzitonen mit $n = 1$ beobachtet werden. Die kinetische Energie $E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2 k_X^2}{2(m_e^* + m_h^*)}$ des Exzitons liefert hingegen einen positiven Beitrag zur emittierten Strahlung.

Neben den freien Exzitonen sind vor allem extrinsische Rekombinationen an Fremdatomen interessant. Sie geben u. a. Aufschluss über die Art der Störstellen. Donatoren tragen ein zusätzliches Elektron zum Gitter bei und erzeugen ein Energieniveau an der Leitungsbandkante. Da sie entsprechend auch ein zusätzliches Proton im Kern tragen, sind sie elektrisch neutral D⁰, wenn das Donatorniveau E_D mit einem Elektron besetzt ist. Fehlt das Elektron, so verbleibt ein positiv geladener Atomrumpf D⁺ an dem ortsfesten Gitterplatz. Exzitonen können sich in beiden Fällen an die Störstelle binden, wobei die zusätzliche Bindungsenergie zu einer weiteren Absenkung der Photonenenergie führt. Zudem sind auch direkte Rekombinationen des Elektrons aus dem Donatorniveau mit Löchern im Valenzband oder in Akzeptorniveaus A⁰ möglich.

Folgende Übergänge finden mit Beteiligung einer donatorartigen Störstelle statt:

- Donatorgebundene Exzitonen (D^0, X) bei neutrale Donatoren
- An einfach (positiv) geladene Donatoren gebundene Exzitonen (D^+, X)
- Donator-Band-Übergänge (D^0, h)
- Donator-Akzeptor-Paar- (DAP) Rekombinationen (D^0, A^0)

In gleicher Weise können Akzeptoren, die Elektronen aufnehmen können und Niveaus an der Valenzbandkante erzeugen, an Rekombinationen beteiligt sein:

- Akzeptorgebundene Exzitonen (A^0, X) bei neutrale Donatoren
- An einfach (negativ) geladene Akzeptoren gebundene Exzitonen (A^-, X)
- Band-Akzeptor-Übergänge (e, A^0)

Störstellen, deren Niveaus nahe der Valenzbandober- oder Leitungsbandunterkante liegen, werden als flache, solche mit weiter in der Mitte der Bandlücke liegenden Niveaus als tiefe Störstellen bezeichnet. Auch mehrfach geladene Fehlstellen, Einschlüsse, Komplexe und Versetzungen können Störstellenbindungspartner von Exzitonen und somit an der Lumineszenz beteiligt sein.

Allerdings ist es nicht möglich, aus der Messung der Übergangsenergien in einem Spektrum ohne weitere Untersuchungen Aussagen über die Art der Störstelle oder die exakte Quantität der Störstellen zu treffen. Auch können an Störstellen nicht-strahlende Rekombinationen stattfinden, die mittels Photolumineszenz erst gar nicht gemessen werden können. Da die einzelnen Übergänge aber unterschiedliche charakteristische Lebensdauern τ aufweisen, ist in der Regel eine Zuordnung mittels zeitaufgelöster Photolumineszenz möglich. Auch anregungsleistungsabhängige Messungen zeigen unterschiedliche typische Verläufe, weil die Anzahl der Störstellen im Kristall limitiert ist. Da die Bandlückenenergie nach Y. P. Varshni [61] temperaturabhängig ist, ermöglicht die Variation der Probentemperatur T eine Bestimmung der Bindungsenergien:

$$E_g(T) = E_g(T = 0K) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (66)$$

Während E_g bei hohen Temperaturen einen linearen Verlauf zeigt, ist dieser bei niedrigen Temperaturen annähernd quadratisch [61]. Zudem sind bei niedrigen Temperaturen kaum Störstellen thermisch ionisiert und die Linien nicht durch Gitterschwingungen verbreitert. Daher empfiehlt es sich, Photolumineszenzmessungen bei möglichst niedrigen Temperaturen im einstelligen Kelvinbereich durchzuführen.

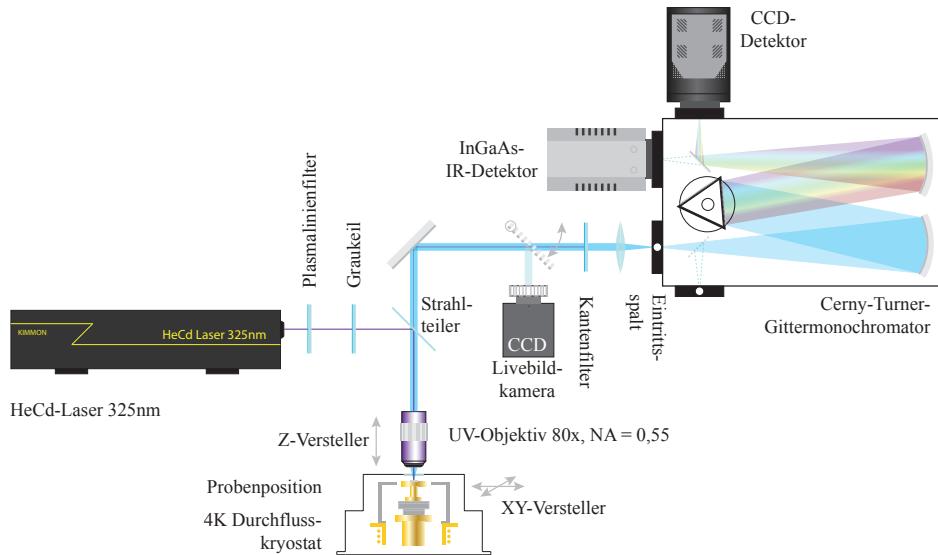


Abbildung 15: Konfokaler Photolumineszenzaufbau mit eingezeichnetem Strahlengang.

Neben der elektronischen Struktur lassen sich mittels Photolumineszenz aber auch Bauelemente und deren optische Eigenschaften untersuchen. So weisen die Photolumineszenzspektren von Mikroresonatoren scharfe Resonanzen auf. Gegebenenfalls kann durch eine leistungsabhängige Messung sogar das Lasen von resonanten Moden nachgewiesen werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher ein konfokaler Photolumineszenzaufbau zur ortsgenauen Anregung im Mikrometerbereich für Wellenlängen vom ultravioletten (UV) bis in den nahen Infrarotbereich konstruiert. Um Proben mit den zwei stark unterschiedlichen Wellenlängen anregen und messen zu können, wurden die anregungsseitigen Bereiche voneinander entkoppelt und erst detektionsseitig zusammengeführt. Da ZnO eine Bandlückenenergie hat, die bereits im ultravioletten Bereich des Spektrums liegt, kann es ohne nichtlineare Prozesse mit infraroter Strahlung nicht angeregt werden. Die folgende Beschreibung beschränkt sich daher auf den ultravioletten Teil des Aufbaus.

Zur Anregung der Proben dient ein Dauerstrich-Helium-Cadmium-Gaslaser mit einer Laserlinienwellenlänge von $\lambda_{\text{He:Cd-Laser}} = 325 \text{ nm}$. Zusätzliche Linien des Plasmas werden durch einen Bandfilter herausgefiltert, eine kontinuierliche Abschwächung der Laserleistung wird über einen Graukeil ermöglicht. Mit einem dielektrischen Strahlteiler, der unterhalb von 350 nm reflektiert und oberhalb transmittiert, wird das Laserlicht in ein spezielles unendlich korrigiertes UV-Objektiv gelenkt und auf die Probe fokussiert. Das langwelligere Photolumineszenzlicht wird von demselben Objektiv wieder gebündelt und von dem Strahlteiler transmittiert. Durch Spielgel und

Linsen gelangt es wahlweise auf eine Livebildkamera zur genauen Positionierung oder einen Czerny-Turner Gitterspektrometer, in dem seine spektralen Anteile räumlich separiert werden. Ein Kantenfilter dient zusätzlich dazu, den bereits durch den Strahlteiler abgeschwächten Anteil des von der Probe reflektierten Laserlichtes zu blockieren. Durch einen variablen Eintrittsspalt und zwei Gitter mit unterschiedlichen Gitterkonstanten kann die spektrale Auflösung des Spektrometers den Bedürfnissen angepasst werden. Ein zur besseren Ausbeute im UV-Bereich von hinten beleuchteter und Peltier-gekühlter ladungsträger-gekoppelter, mehrzeiliger Sensor (CCD, engl. charge coupled device) dient als Detektor der Photolumineszenz.

Die auf etwa 100 nm genaue Positionierung der Probe in der xy -Ebene wird durch Piezoversteller ermöglicht. Ein weiterer Versteller dieser Art bewegt das Objektiv entlang des einfallenden Strahls in z -Richtung und dient dessen Fokussierung. Das Auflösungsvermögen des Mikroskopobjektivs bzw. die Größe des beleuchteten Spots auf der Probe ist nach E. K. Abbe beugungsbegrenzt⁷. Entscheidend für den Strahldurchmesser d an der Gauß'schen Strahlaille auf der Probe sind die Laserwellenlänge sowie die numerische Apertur NA des Objektivs, die laut Hersteller 0,55 beträgt:

$$d = 1,22 \frac{\lambda}{NA} \approx 721 \text{ nm} \quad (67)$$

Temperaturabhängige Messungen können durch einen Einbau der Proben in einen heliumdurchflossenen Tischkryostaten durchgeführt werden. Die Regelung des Durchflusses ermöglicht eine Kühlung auf annähernd 4 K, ein Heizstrom erlaubt die Erwärmung auf bis zu 400 K. Über ein UV durchlässiges Quarzglasfenster kann das Licht ins Isolievakuum ein- und wieder hinaustreten.

3.2 Elektronenmikroskopie

Aufgrund des natürlichen Auflösungslimits lassen sich sehr kleine Strukturen nicht mehr mit elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Wellenlängenbereich betrachten. Die hierzu benötigten deutlich kleineren Wellenlängen können aber nach de Broglie [64] kleinen quantenmechanischen Teilchen wie Elektronen zugeordnet werden. Ihm zufolge ergibt sich die Teilchenwellenlänge aus dem Quotienten des Planck'schen Wirkungsquantums h und dem Impuls p des Teilchens.

$$\lambda_e = \frac{h}{p} \stackrel{\text{n.r.}}{=} \frac{h}{\sqrt{2m_{0,e}E_{\text{kin}}}} = \frac{h}{\sqrt{2m_{0,e}e_0U}} \approx \frac{1,226}{\sqrt{U/V}} \text{ nm} \quad (68)$$

⁷Zwei Punkte im Abstand a gelten als noch auflösbar, wenn der erste Beugungsring des einen auf das erste Beugungsminimum des anderen trifft. Das entspricht gerade dem Strahlradius, weswegen der Strahldurchmesser doppelt so groß ist [62].

Bei nicht relativistischen (n.r.) Teilchengeschwindigkeiten kann der Impuls, wie in Gleichung 68, durch die kinetische Energie E_{kin} ausgedrückt werden, die bei Elektronenemittern aus der Beschleunigungsspannung U resultiert:

$$E_{\text{kin.}} = \frac{1}{2} m_e v^2 = E_{\text{el.}} = eU \quad \Leftrightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2eU}{m_e}} \quad (69)$$

Für typische Spannungen im kV-Bereich ist die Auflösung daher einige Größenordnungen höher als beim Lichtmikroskop, allerdings ist die Geschwindigkeit der Elektronen im zweistelligen kV-Bereich bereits so groß, dass der Impuls relativistisch betrachtet werden muss:

$$p_{\text{rel.}} = \frac{m_e v}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (70)$$

In Elektronenmikroskopen werden Elektronen analog zu dielektrischen Linsen in optischen Mikroskopen mit elektrischen und magnetischen Feldern fokussiert. Dazu müssen allerdings niedrigere Drücke herrschen. Treffen die Elektronen auf eine Probe, können sie abhängig von ihrer Energie unterschiedlich tief eindringen und zurückgestreut werden. Dünne Proben können sie sogar vollständig passieren. Man unterscheidet daher zwischen zwei unterschiedlichen Mikroskoparten:

- **Raster-Elektronen-Mikroskope (REM)**

Die auftreffenden und ins Material eindringenden Primärelektronen bewirken eine Reihe von unterschiedlichen Effekten. Sie erzeugen zum einen charakteristische Röntgen- als auch Bremsstrahlung, werden aber vor allem entweder selbst zurückgestreut oder sie erzeugen Sekundär- oder Auger-Elektronen. Die Messung solcher Elektronen oberhalb der Probe wird in einem Raster-Elektronen-Mikroskop genutzt. Damit es überhaupt zur Rückstreuung kommt und die Elektronen nicht tief im Material verbleiben oder über den Probenhalter als Strom abfließen, werden Beschleunigungsspannungen im ein- und unteren zweistelligen Bereich verwendet. Das Bild wird dabei durch das gezielte rasterartige Ablenken des auf einen Punkt fokussierten Strahls über den zu untersuchenden Bereich aus der Anzahl der pro Rasterpunkt detektierten Elektronen erzeugt. Auf diese Weise lassen sich nicht nur Probenstrukturen detailliert untersuchen und vermessen, sondern auch ganz gezielt lithographisch erzeugen.

- **Transmissions-Elektronen-Mikroskope (TEM)**

Auf wenige Nanometer ausgedünnte, durchstrahlbare und durch Elektronenstrahlen belastbare Schichten können in Transmission untersucht werden. Um dieses zu bewerkstelligen, werden, abhängig von der Belastbarkeit der Probe, hohe Beschleunigungsspannungen von mehreren hundert kV verwendet. Unter optimalen Bedingungen kann dabei eine atomare Auflösung erreicht werden. Der zu untersuchende Probenbereich wird dabei gleichmäßig von parallel zu-

einander auftreffenden Elektronen durchstrahlt. Innerhalb der Probe werden die geladenen Elektronen dann teilweise elastisch oder inelastisch gestreut. Bei periodischen kristallinen Proben kommt es zudem zur Beugung. Abhängig von der Linsenstellung hinter der Probe kann entweder das Zwischenbild im Ortsraum oder das Elektronenbeugungsbild auf den fluoreszierenden Leuchtschirm abgebildet werden. Aus dem Beugungsbild lässt sich dabei auf die Kristallstruktur schließen. Daher eignet sich diese Methode besonders gut, um Kristallfehler und unterschiedlich orientierte Bereiche sichtbar zu machen. Zudem lassen sich neben der beschriebenen Hellfeld- auch Dunkelfeld-Messungen durchführen, bei denen der Strahl so eingestellt wird, dass nur die zu einem Reflex gehörende Ebenenschar durch die Objektaperturblende gelangt und so sichtbar wird.

3.3 Elektronenbeugung

Neben der ergänzenden Nutzung der Beugung von Elektronen, wie im Transmissions-Elektronen-Mikroskop, gibt es noch weitere Methoden, die hingegen alleine auf der Elektronenbeugung beruhen. Zwei von ihnen spielen eine wichtige Rolle in der vorliegenden Arbeit und werden daher im Folgenden kurz erläutert.

3.3.1 Beugung zurückgestreuter Elektronen (EBSD)

Die Messung der Beugung zurückgestreuter Elektronen (EBSD, engl. electron back scatter diffraction) wird in einem speziell dafür ausgerüsteten Elektronen-Mikroskop durchgeführt. Hierbei wird die Probe um etwa 70° in Richtung eines Phosphoreszenzschirmes verkippt. Der auf einen Punkt der Probe fokussierte Primärelektronenstrahl wird dort inelastisch gestreut und erzeugt Sekundärelektronen. Sie bewegen sich in sämtliche Raumrichtungen und sind für die Entstehung des Beugungsbildes verantwortlich, da sie in kristallinen Bereichen an parallelen Netzebenen im Abstand d_{hkl} reflektiert werden und miteinander interferieren. Für jede Netzebenenschar hkl ist dabei die Bragg-Bedingung für konstruktive Interferenz

$$n\lambda_e = 2d_{hkl} \sin \vartheta \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, \dots \quad (71)$$

unter dem Winkel ϑ in sämtliche Richtungen senkrecht zur Netzebenennormalen erfüllt. Aufgrund dieser Rotationssymmetrie entstehen um den Punkt der divergenten Elektronenquelle in der Probe für jede Netzebenenschar zwei Reflex- oder auch Kossel-Kegel. Einer liegt hierbei in der positiven, der andere in der negativen Hemisphäre um den Quellpunkt im Zentrum in der entsprechenden äquatorialen Netzebene. Der Bereich zwischen beiden Kegeln erscheint als helles Kikuchi-Band auf dem Phosphoreszenzschirm. Da dieses für sämtliche Ebenenscharen gleichzeitig passiert, ergibt sich auf dem Schirm ein komplexes Beugungsmuster aus vielen

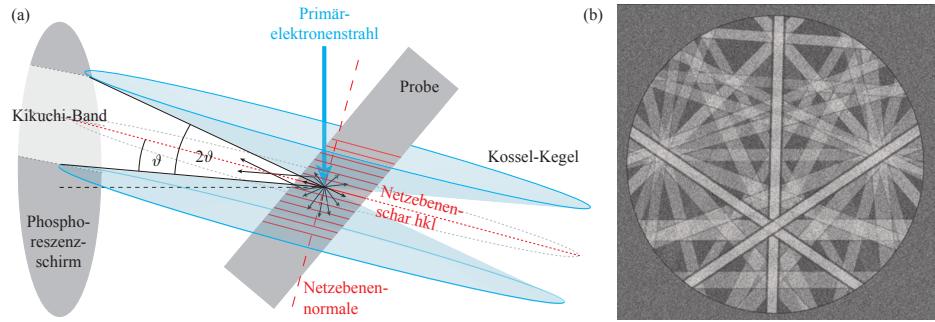


Abbildung 16: (a) Entstehung der Kikuchi-Beugungsmuster bei der EBSD-Methode (frei nach [63]).(b) Ein typisches Beugungsmuster auf dem Phosphoreszenzschild.

sich kreuzenden, breiten Linien, welches die vollständige Information über die lokale Kristallstruktur und -orientierung enthält. Ein Computer wertet das von einer Kamera aufgenommene Bild aus, indem er mittels Radon-Transformation die Linien in Punkte im Radon-Raum überführt. Durch Abrastern vieler nebeneinanderliegender Punkte entsteht so eine zweidimensionale Kartographie der Ausrichtung einzelner kristalliner Bereiche einer Probe.

3.3.2 Beugung hochenergetischer Elektronen (RHEED)

Eine besondere Rolle spielt die Beugung hochenergetischer Elektronen (RHEED, engl. reflection high energy electron diffraction), da die Elektronen unter einem sehr flachen Winkel auftreffen und dadurch eine *in situ* Beobachtung der Oberfläche während des Wachstums ermöglichen. Die Elektronen werden hierzu mit einer Beschleunigungsspannung von etwa 12 kV und elektrischen Feldern auf die Probenoberfläche fokussiert. Durch den streifenden Einfall auf die Probe unter einem Winkel von etwa 1° ist die Eindringtiefe nur sehr gering und die Reflexion erfolgt bereits an den ersten beiden Monolagen. Daher findet die Beugung nur an dem Oberflächengitter aus Gitterstangen der zweidimensionalen lateralen Gitterplätze statt. Das Beugungsbild entsteht auf einem Fluoreszenzschild, an einem Fenster der Vakuumkammer. Das Kriterium für konstruktive Interferenz kann durch die Laue-Bedingung 72 ausgedrückt werden [56]:

$$\exp(i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}) = 1 \quad \Leftrightarrow \quad (\vec{k}' - \vec{k})\vec{r} = n \cdot 2\pi \quad (72)$$

Sie ist genau dann erfüllt, wenn die Differenz zwischen dem Wellenvektor der gestreuten \vec{k}' und dem der einfallenden Elektronen \vec{k}' gerade einem reziproken Gittervektor \vec{G} entspricht [56].

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G} \quad (73)$$

Bei elastischer Streuung sind die beiden Wellenvektoren vor- und nachher vom Betrag her gleich ($|\vec{k}'| = |\vec{k}|$). Damit lässt sich die Bedingung in Form der sogenannten Ewald-Kugelkonstruktion graphisch darstellen. Hierzu soll zunächst das Oberflächen-
gitter konstruiert werden. Dessen Gittervektor setzt sich entsprechend nur aus den
zwei reziproken lateralen Vektoren \vec{a}_1^* und \vec{a}_2^* zu $\vec{G} = h \cdot \vec{a}_1^* + k \cdot \vec{a}_2^*$ zusammen. Diese
berechnen sich analog zu denen eines dreidimensionalen Gitters aus den lateralen
Gittervektoren des realen Gitters \vec{a}_1 und \vec{a}_2 und dem auf ihnen senkrecht stehenden
Ebenenvektor \vec{n} [56]:

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{n}}{A} \quad \text{und} \quad \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{A} \quad (74)$$

Das Volumen liefernde Spatprodukt im Nenner der Vektoren des dreidimensionalen
Gitters wird dabei ebenfalls um eine Dimension auf die Fläche $A = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2$ reduziert. Sie ist dann die Fläche der Einheitszelle des ebenen, hier hexagonalen, Gitters.
Daraus resultiert ein Gitter aus auf der Probe senkrecht stehenden, reziproken Gitterstangen und nicht Gitterebenen. Die Laue-Bedingung 73 ist in der graphischen
Ewald-Konstruktion genau dann erfüllt, wenn Vektor \vec{k}' , an den von einem reziproken
Gitterpunkt ausgehenden Vektor \vec{k} angehängt, ebenfalls auf einem reziproken
Gitterpunkt endet. [56]

Der Radius der Ewald-Kugel ist mit $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 5,71 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ etwa 26 mal größer
als der Abstand der reziproken Stangen $|\vec{a}^*| = \frac{2\pi a}{A} \approx 2,23 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Die oben
beschriebene Interferenzbedingung ist an den Schnittpunkten dieser Stangen mit der
Ewald-Kugel erfüllt. Daher erscheint auf dem Fluoreszenzschirm ein Streifenbild. [56]

Aus der Seitenansicht in Abbildung 17 wird deutlich, dass ein steigender Abstand
der Gitterstangen von der Kugelwand eine Verschiebung der Reflexe auf dem Schirm
in z-Richtung bewirkt. Hierbei werden die Reflexe aus der Laue-Zone 0. Ordnung
(ZOLZ, engl. zeroth order Laue zone) mit L_0 und die aus Zonen höheren Ordnungen
 i entsprechend mit L_i benannt. [56]

3.4 Hochauflösende Röntgenbeugung (HR-XRD)

Anders als bei den bisher betrachteten Untersuchungsmethoden mittels Beugung
von Elektronen lässt sich die Gitterstruktur kristalliner Festkörper auch mit Rönt-
genstrahlung untersuchen, da deren Wellenlänge gerade in der Größenordnung der
Gitterkonstanten liegt. Die elektromagnetischen Wellen dringen dabei tiefer in das
Material ein und werden daher an dem Volumengitter reflektiert. Im Falle von hoch-
auflösender Röntgenbeugung (HR-XRD, engl. high resolution X-ray diffraction) wird

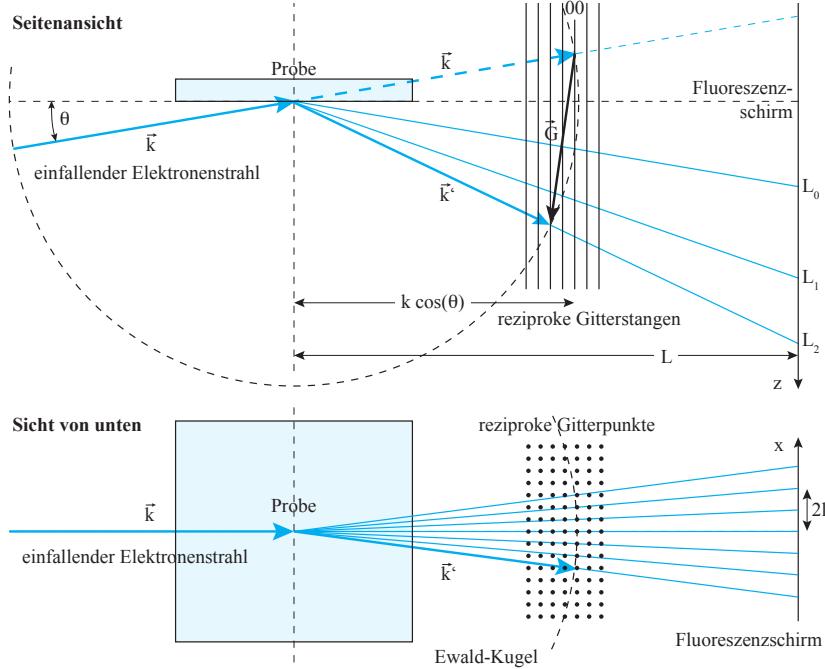


Abbildung 17: Oberflächenanalyse mittels RHEED; Ewald-Konstruktion in der Seitenansicht (oben) und von unten. (frei nach [65])

monochromatische, charakteristische Röntgenstrahlung⁸, die unter dem Winkel ω auf die Probe trifft, verwendet. Ein Detektor kann davon völlig unabhängig in der Einfallsebene um den Winkel 2θ (vom verlängerten Einfallsstrahl aus gemessen) bewegt werden. Auch eine völlig autonome Positionierung der Probe in ihrer x-, y- und z-Lage sowie in ihren beiden Drehachsen φ (Drehung in ihrer Oberflächenebene um die Flächennormale als Drehachse) und ψ (Verkippung senkrecht zur Ein- und Ausfallsebene der Röntgenstrahlung) ist möglich. Damit kann nahezu das vollständige reziproke Gitter der Probe durch getrennte Bewegungen von Röntgenröhre und Detektor abgebildet werden. Die zu den Winkeleinstellungen ω und θ gehörenden Gittervektoren $q_{||}$ und q_{\perp} lassen sich mittels

$$q_{||} = \frac{1}{\lambda} (\cos(\omega) - \cos(2\theta - \omega)), \quad q_{\perp} = \frac{1}{\lambda} (\sin(\omega) - \sin(2\theta - \omega)) \quad (75)$$

berechnen. Die zweidimensionale farbcodierte Auftragung der gemessenen Intensität über den beiden reziproken Gittervektoren wird Karte des reziproken Raumes (engl. reciprocal space map) genannt. Oft lassen sich aber schon anhand von eindimensiona-

⁸In der Regel, wie auch in der vorliegenden Arbeit, werden Kupfer (Cu) als Anodenmaterial und dessen Röntgenlinie $K_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ verwendet.

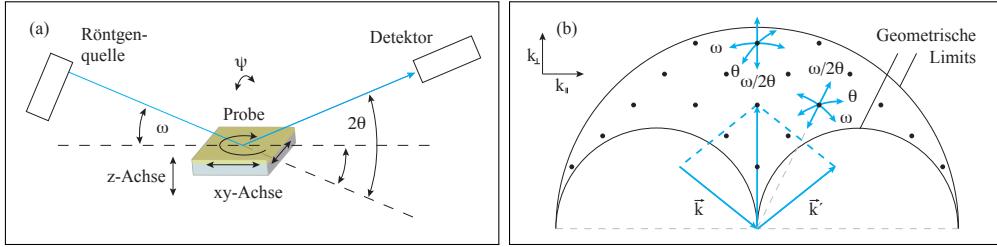


Abbildung 18: (a) XRD-Messgeometrie, (b) Konstruktion der Beugungsreflexe im reziproken Raum.

len Querschnitten solcher Karten entlang bestimmter Richtungen wichtige Aussagen über die Struktur der untersuchten Probe treffen: Als Rocking-Kurve wird dabei der Intensitätsverlauf bei einer reinen ω -Abtastung über die Mitte eines Röntgenreflexes bezeichnet. Aus ihrer Halbwertsbreite lässt sich u. a. auf die Qualität des Kristalls schließen. Die Orientierung der Probe oder einzelner Schichten kann aus gekoppelten $\omega/2\theta$ -Scans ermittelt werden. Für die genaue Bestimmung von Legierungskonzentrationen oder pseudomorphem Wachstum ist die Aufnahme von Karten mit Substrat- und Epischichtreflexen unumgänglich.

Im Fall von Röntgenbeugung wird in der Regel als Bedingung für konstruktive Interferenz die Bragg-Bedingung 71 ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta)$) anstelle der Laue-Bedingung 72 verwendet. Im hexagonalen System beträgt dabei der Abstand zweier Gitterebenen d_{hkl} ⁹:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} = \left(\sqrt{\frac{4}{3a^2} (h + hk + k)^2 + \frac{l^2}{c^2}} \right)^{-1} \quad (76)$$

Ob ein zu den Millerschen Indices hkl gehörender Röntgenreflex überhaupt messbar ist, hängt wiederum von dem zur Intensität I_{hkl} proportionalen Strukturfaktor F_{hkl} ab: $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$. Er setzt sich wiederum aus der Summe der einzelnen atomaren Streufaktoren f_j zusammen

$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (77)$$

wobei x_j, y_j und z_j die Koordinaten des jeweils j -ten Atomes innerhalb der Elementarzelle sind.

⁹Die Herleitung des Gitterebenenabstandes d_{hkl} im hexagonalen System ist im Anhang zu finden.

3.5 Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM)

Bei der Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM, engl. atomic force microscopy) wird eine Oberfläche mit einer extrem feinen Nadelspitze abgetastet. Wie bei der Rastertunnelmikroskopie (STM, engl. scanning tunneling microscopy) wird die Nadel von piezoelektrischen Verstellern mit kleinsten Schrittweite über die Oberfläche bewegt. Da aber ausschließlich die atomaren Kräfte ausgenutzt werden und kein Strom fließt, kann diese Methode auch bei elektrisch isolierenden Materialien eingesetzt werden. Die wirkende Kraft setzt sich dabei sowohl aus anziehenden Kräften, wie den van-der-Waals-Kräften, als auch aus abstoßenden Kräften, wie der Coulombkraft und den Annäherungsverboten durch das Pauli-Prinzip, zusammen.

Gemessen wird dabei die aus den Kräften resultierende Verbiegung der Silizium-Blattfeder an deren Ende sich die Nadelspitze befindet. Dieses geschieht über die Detektion der Intensität eines von dem Silizium reflektierten Laserstrahls. Man unterscheidet zudem zwischen zwei unterschiedlichen Betriebsarten: Im Konatakt-Modus berührt die Nadel die Oberfläche, während sie im dynamischen Modus in einem geringen Abstand zu ihr geführt wird. Bei der Variante ohne direkten Kontakt wird dabei die Änderung der Schwingungsfrequenz der Blattfeder durch Kräfte zwischen Oberfläche und Nadel gemessen und so das Höhenprofil abgebildet.

4 Wachstum von ZnO auf Silizium-basierten Substraten

4.1 Molekularstrahlepitaxie

In der vorliegenden Arbeit wurden sämtliche ZnO-Schichten in einer kompakten, horizontalen Molekularstrahlepitaxie-Anlage gewachsen. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass im Ultrahochvakuum (UHV), dem Namen entsprechend, Atom- oder Molekülfüsse auf ein geheiztes Substrat gerichtet werden. Die Erzeugung dieser Molekülfüsse kann unter Umständen recht unterschiedlich sein. So werden die metallischen Materialien Zink (Zn) und Magnesium (Mg) in der verwendeten Anlage aus Doppelzonen-Knudsen-Effusionszellen thermisch verdampft. Diese Zellen bestehen aus zwei getrennt voneinander regelbaren Heizdrähten im oberen und unteren Bereich eines Bornitrid-Tiegels (BN), der das hochreine Metall enthält. Ein Tantal-Einsatz (Ta) mit einem kleinen Loch in der Mitte fungiert als Blende und ermöglicht den Aufbau eines Gasdrucks innerhalb der Zelle. Dadurch wird ein gleichmäßiger, dem Kosinus-Gesetz der Effusion folgender, gerichteter Teilchenfluss in das Vakuum erreicht. Gleichzeitig werden die Atome anderer Materialien daran gehindert, in die Zelle einzudringen und dort mit dem Metall zu reagieren.

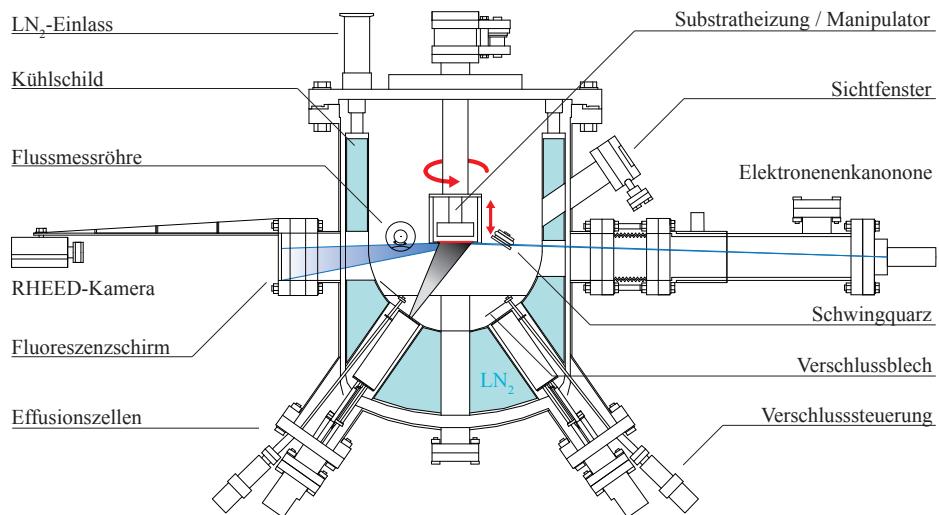


Abbildung 19: MBE im Querschnitt: Die Zellflüsse (grau) sind auf das horizontale Substrat (rot) in der Kammermitte gerichtet. Der RHEED-Strahl (blau) wird am Substrat gebeugt und trifft auf den Fluoreszenzschirm im UHV-Fenster [56].

Bereits gasförmig vorliegende Ausgangsstoffe, wie der zum Wachstum von ZnO benötigte Sauerstoff (O₂), müssen nicht erst verdampft werden und können daher direkt in die Kammer geleitet werden. Da Sauerstoff aber, wie sämtliche reaktive Gase, molekular gebunden ist, muss er unmittelbar vor dem Auftreffen auf die Probe in

seine atomaren Bestandteile aufgespalten werden. Dieses geschieht in einem hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeld bei 13,56 MHz in einem eingeschlossenen Volumen. Aufgrund des dort lokal höheren Drucks stoßen die ionisierten Teilchen im entstehenden Plasma inelastisch mit weiteren Sauerstoffmolekülen zusammen und spalten sie dabei auf. Anschließend können die mit den Elektronen rekombinierten Sauerstoffradikale die Kavität¹⁰ durch kleine Löcher in Richtung Probe verlassen. Beim epitaktischen Wachstum treffen sie zunächst auf der Probenoberfläche auf, werden dort adsorbiert und reagieren erst nach einer Oberflächendiffusion mit Zinkatomen, für die das Gleiche gilt. Wegen der Verwendung einer sog. Plasmazelle wird das Verfahren auch als Plasma-unterstützt (PA-MBE, engl. plasma assisted MBE) bezeichnet. Durch drehbare Verschlussbleche lässt sich der Teilchenfluss in Richtung Substrat bei allen Zelltypen blockieren. Das Substrat selber befindet sich in der Kammermitte im Schnittpunkt der Zellachsen, wie in Abb. 19 dargestellt. Es wird dort unmittelbar unter einem Heizelement in einer drehbaren Aufnahme gehalten. Die Rotation bewirkt dabei eine gleichmäßige Verteilung der auftreffenden Teilchen sowie der Substrattemperatur. Bei einer stillstehenden Probe lässt sich das Wachstum unmittelbar während des Prozesses mittels RHEED analysieren. Zudem ermöglicht ein Quadrupol-Massenspektrometer die Überwachung der Restgaszusammensetzung. Die Teilchenflüsse können wegen ihrer Äquivalenz zum Druck mit einer Bayard-Alpert-Druckmessröhre gemessen werden, die sich in die Nähe des Strahlenganges verfahren lässt. Zusätzlich dient ein Schwingquarz neben der Substratposition der Bestimmung von Abscheiderate und Schichtdicke. Zur thermischen Stabilisierung der Zellen und zur Reduktion der Reflektion von Restgasteilchen an den Wänden befindet sich ein Kühlschild innerhalb der Vakuumkammer um deren Außenwände herum. Das Volumen in diesem doppelwandigen Bereich lässt sich von außen mit flüssigem Stickstoff (LN₂, engl. liquid nitrogen) befüllen und so auf eine Temperatur von ca. 80 K herunterkühlen.

4.2 Wachstum von ZnO auf Silizium

4.2.1 Präparation und Anpassung an das Substrat

Die in Kapitel 2.2 gezeigten Querschnitts-Skizzen zur Anpassung der Epischicht an das Substrat stellen zum leichteren Verständnis den Fall zweier kubischen Gittersymmetrien dar. Da ZnO aber wie unter 2.1.1 beschrieben in hexagonaler Wurtzitstruktur kristallisiert, muss dieses bei der Epitaxie berücksichtigt werden und hat einen direkten Einfluss auf die Wahl des Substrats. Das zur Zeit am weitesten verbreitete Substrat bei der Epitaxie von ZnO ist Saphir (Al₂O₃), welches eine zum hexagonalen System passende trigonale Struktur aufweist. Das Siliziumgitter hat hingegen Diamantstruktur und somit eine kubisch-flächenzentrierte Einheitszelle mit

¹⁰Das Volumen, in dem sich die geladenen Teilchen resonant im Wechselfeld bewegen, wird wegen der Analogie zum Laser Kavität genannt.

einer zweiatomigen Basis. Seine Gitterkonstante beträgt in allen drei Raumrichtungen $a_{\text{Si}} \approx 5,431 \text{ \AA}$ [66]. Allerdings liegen in der (111)-Ebene die Siliziumatome in der hexagonal dichtensten Kugelpackung mit je sechs Atomen einer Einheitszelle. Ihr Atom-Atom Abstand beträgt dann $a_{\text{Si}(111)} = \frac{1}{2}\sqrt{a_{\text{Si}}^2 + a_{\text{Si}}^2} \approx 3,840 \text{ \AA}$. Dadurch ist ein Aufwachsen von hexagonalen Materialien auf dieser Seite grundsätzlich möglich. Entgegen dem kubischen Fall, kann auf einem hexagonalen Gitter eine atomare Schicht nicht nur kongruent, sondern auch um 30° verdreht, aufwachsen. In diesem Fall sind die Bindungsatome des Substrates nicht mehr die direkten Nachbaratome und die Pseudo-Gitterkonstante der Epischicht ist um den Faktor $\tan 30^\circ$ vergrößert. Ein Vergleich der beiden Orientierungen auf Saphir und Si(111) ist in Abb. 20 jeweils für den relaxierten (grau) und den verspannten (rot) Fall gezeigt.

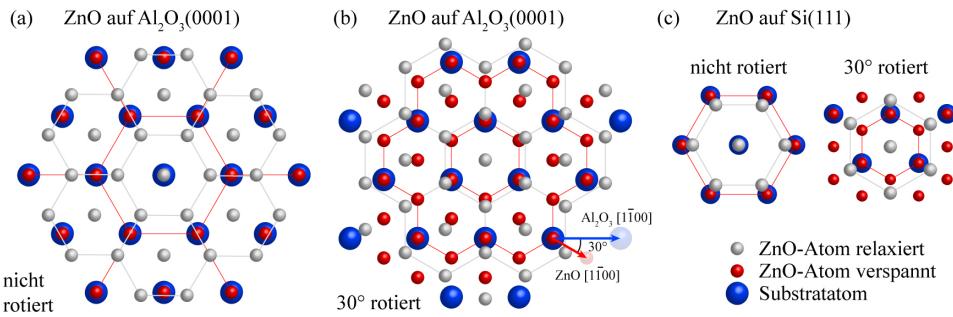


Abbildung 20: Die beiden möglichen Aufwachsorientierungen bei der Epitaxie von hexagonalen Materialien.

Die laterale Gitterkonstante von Saphir ist mit $4,762 \text{ \AA}$ [67] wesentlich größer als die von ZnO mit rund $3,250 \text{ \AA}$ [68]. Bei einem direkten epitaktischen Aufwachsen wird das ZnO-Gitter folglich stark zugverspannt. Wächst die Epischicht allerdings um 30° gedreht auf dem Saphirsubstrat auf, muss das Gitter zusammengedrückt werden, damit sich drei Atome des ZnO-Hexagons mit dem Saphirgitter decken. Der Betrag dieser Druckverspannung ist jedoch wesentlich geringer, weshalb ZnO auf Saphir bevorzugt gedreht aufwächst [70]. Bei einem Si(111)-Substrat ist der Unterschied der in der Ebene liegenden Gitterkonstanten nicht ganz so extrem, wie Tabelle 1 zeigt. Zwar wird auch hier das ZnO zugverspannt (vgl. Abb. 20(c)), jedoch nur etwa halb so stark, wie es beim Saphir der Fall wäre. Würde es sich dagegen um 30° gegenüber dem Siliziumsubstrat in der Ebene drehen, wäre die resultierende Druckverspannung wesentlich größer.

Im Gegensatz zum weit verbreiteten Saphir als Substrat ist bei Si(111)-Trägerschichten demnach die wahrscheinlichste Orientierung beim Aufwachsen des ZnOs die direkte und nicht-rotierte. Bei beiden Substratmaterialien unterscheiden sich die Gitterkonstanten jedoch derart stark von der des ZnO, dass auch bei Rotation Gitterfehlanpassungen von 18,2% bei Saphir und 15,4% bei Silizium verbleiben. Für

epitaktisches Wachstum ist das erheblich, da die kritische Schichtdicke schon bei nur 1% Abweichung lediglich wenige 100 Å beträgt. Entsprechend ergeben sich hier nach Gleichung 6 kritische Schichtdicken von weniger als 10 Å. Bei einer senkrechten Gitterkonstante von $c_{\text{ZnO}} \sim 5,204 \text{ \AA}$ [68] des ZnO relaxiert die Schicht bereits nach wenigen Monolagen. Auch wenn die gedrehte Orientierung bei Siliziumsubstraten deutlich unwahrscheinlicher ist, können gerade bei niedrigen Wachstumstemperaturen und kurzen Diffusionslängen vereinzelt derart ausgerichtete Bereiche auftreten.

Substrat	Drehung (°)	a_{Substrat} (Å)	a_{ZnO} (Å)	ϵ
Si(111)	0	3,84	3,25	-15,4%
Al ₂ O ₃ (0001)	0	4,762	3,250	-31,8%
Si(111)	30	3,84	5,629	46,6%
Al ₂ O ₃ (0001)	30	4,762	5,629	18,2%

Tabelle 1: Gitterfehlanpassung von ZnO an die Substrate Si(111) und Al₂O₃ bei direktem und um 30° verdrehtem Aufwachsen.

Ein weiteres wesentliches Kriterium bei der Epitaxie auf Fremdsubstraten sind die Materialeigenschaften der unterschiedlichen kristallinen Stoffe. Die thermische Ausdehnungskoeffizienten α beschreiben, wie sich die Gitterkonstanten bei Erwärmung oder Abkühlung verhalten. Als Proportionalitätsfaktor zwischen der Temperaturänderung dT und der von ihr bewirkten relativen Längenänderung $\frac{dL}{L}$ sind sie in der Regel selber nicht konstant, sondern temperaturabhängig:

$$\alpha(T) = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (78)$$

Dabei ist die relative Längenänderung bei einer Temperaturänderung nicht zwangsläufig für alle Achsen eines Kristalls identisch. In der Regel ist das Substrat aber stets um mehrere Größenordnungen dicker als die aufgewachsene Schicht, weshalb die thermischen Verspannungen grundsätzlich in der Epischicht auftreten und ggf. auch dort abgebaut werden. Daher müssen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien bei der Substratwahl in den für das Wachstum benötigten Temperaturbereichen berücksichtigt werden. Zum Vergleich sind die linearen Ausdehnungskoeffizienten von relevanten Materialien in Tabelle 2 aufgelistet.

Das Erhitzen der Probe erfolgt durch rückseitige Beleuchtung der Probe mittels Infrarotstrahlen (IR). Unabdingbar hierfür ist, dass das Probenmaterial in diesem Wellenlängenbereich absorbiert, was bei Silizium der Fall ist. Dagegen sind Saphir und ZnO im entsprechenden Wellenlängenbereich weitestgehend transparent und müssen daher bei Verwendung als Substrat mit einem absorbierenden Material beschichtet werden.

T	ZnO polykr.	Al ₂ O ₃ polykr.	MgO kristallin	α -SiC polykr.	SiO ₂ amorph	Si kristallin
(K)	($10^{-6} \frac{1}{K}$)	($10^{-6} \frac{1}{K}$)	($10^{-6} \frac{1}{K}$)	($10^{-6} \frac{1}{K}$)	($10^{-6} \frac{1}{K}$)	($10^{-6} \frac{1}{K}$)
293	4,3	5,4	10,5	3,3	2,6	0,49
400	5,5	7,1	11,8	4,0	3,2	0,61
500	6,1	7,5	12,7	4,2	3,5	0,63
600	6,6	7,9	13,3	4,5	3,7	0,59
700	7,0	8,2	14,0	4,7	3,9	0,53
800	7,4	8,5	14,5	4,9	4,1	0,47
900	7,7	8,8	14,8	5,1	4,3	0,41
1000	7,8	9,1	15,0	5,3	4,4	0,37
1100	7,9	9,4	15,2	k.A.	k.A.	-
1200	8,0	9,6	15,4	5,6	4,6	-
1300	8,0	9,9	15,7	k.A.	k.A.	-
1400	8,0	10,1	16,0	6,0	4,6	-

Tabelle 2: Vergleich der Ausdehnungskoeffizienten α von ZnO mit derer gängiger und den in dieser Arbeit verwendeten Substratmaterialien [69].

4.2.2 Epitaxie auf Siliziumsubstraten

Die kommerziell erworbenen Siliziumsubstrate werden zunächst in einer gepufferten Flusssäurelösung von ihrem natürlichen Oxid befreit. Die verbleibende Sättigung der offenen Bindungen mit Wasserstoffatomen an der Substratoberfläche verhindert ein erneutes Oxidieren unmittelbar nach der Probenentnahme aus der Lösung. Anschließend wird das Substrat mit der polierten Seite nach unten in die Aussparung eines Probenhalters aus Molybdän gelegt und in die Vakuumkammer eingeschleust. Das Erhitzen der Probe erfolgt so unmittelbar durch Absorption der thermischen Strahlung in der Probe selber, was im Vergleich zu Anpressverfahren den Vorteil einer homogeneren Temperaturverteilung birgt. Zum Entfernen der Wasserstoffpassivierung wird das Siliziumsubstrat langsam auf 700°C hochgeheizt, bis sich im RHEED-Bild die Bildung der bekannten 7x7-Rekonstruktion der Silizium (111)-Oberfläche zeigt (Abb. 24(a)). Anschließend wird die Substrattemperatur auf Wachstumstemperatur abgesenkt und durch Öffnen des Schließers der Zink-Zelle für wenige Sekunden eine ein bis zwei Monolagen dicke metallische Schutzschicht abgeschieden. Diese verhindert eine Oxidation des Siliziumsubstrates beim Zünden des Sauerstoffplasmas.

Das Wachstum der ZnO-Schicht wird dann nach Einstellung des Sauerstoffflusses bei einer Plamaleistung von 300 W gestartet. Dazu wird zunächst das Sauerstoff-

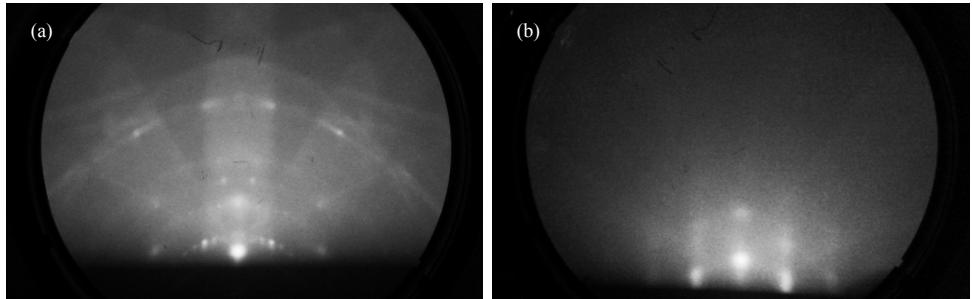


Abbildung 21: RHEED-Bild der Si(111)-Oberfläche mit 7x7-Rekonstruktion (a) vor und (b) nach der Abscheidung von Zink.

Abschattblech geöffnet und danach die Blockade des Zinkflusses aufgehoben. Während der gesamten Wachstumsphase wird die Probe in der horizontalen Ebene rotiert um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der ankommenden Spezies zu erzielen. Die Überwachung des Prozesses erfolgt mittels RHEED sowie der Kontrolle des Massenspektrums und des Hintergrunddrucks. Durch gleichzeitiges Schließen der Verschlussbleche beider Zellen wird das Wachstum nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke gestoppt. Abhängig von der gewählten Substrattemperatur wird die Probe anschließend langsam abgekühlt und aus der Kammer heraustransferiert.

Die auf diese Art und Weise bei unterschiedlichen Substrattemperaturen zwischen 150°C und 450°C gewachsenen ZnO-Proben wurden anschließend *ex-situ* analysiert. In einer makroskopischen optischen Kontrolle lassen sich hierbei auf Anhieb deutliche Inhomogenitäten bei sämtlichen Proben erkennen, die bei Temperaturen oberhalb von 300°C gewachsen wurden. Die bei 150°C und 250°C gewachsenen ZnO-Schichten erscheinen hingegen sehr glatt und gleichmäßig. Eine detailliertere Untersuchung der Oberflächen mittels AFM unterstützt diese Beobachtung. So sind die Höhenunterschiede in den, zu den niedrigen Wachstumstemperaturen gehörenden, beiden ersten AFM-Aufnahmen in Abb. 22 sehr gering.

Des weiteren zeigen die AFM-Aufnahmen eine granulare Morphologie, deren Korngröße mit zunehmender Wachstumstemperatur ebenfalls zunimmt. Allerdings steigt damit auch deutlich die Rauheit, wie in Abb. 23(a) dargestellt. Die Inhomogenität bei hohen Temperaturen lässt sich anhand von Abb. 22(f) erklären. In dieser AFM-Aufnahme, einer bei 450°C gewachsenen ZnO-Schicht, sind die ZnO-Körner vereinzelt über eine sonst freie Siliziumoberfläche verteilt. Bei noch höheren Substrattemperaturen bleibt die Oberfläche sogar vollständig frei und es findet kein ZnO-Wachstum statt. Ursache hierfür ist die mit der Temperatur zunehmende Reflexion und Desorption der Zink-Atome. Zwar ist bei höheren Temperaturen die Diffusionslänge erhöht, doch lässt sich auch die lockere van-der-Waals-Bindung leichter wieder aufbrechen. Entsprechend sinkt die Wachstumsrate mit zunehmender Sub-

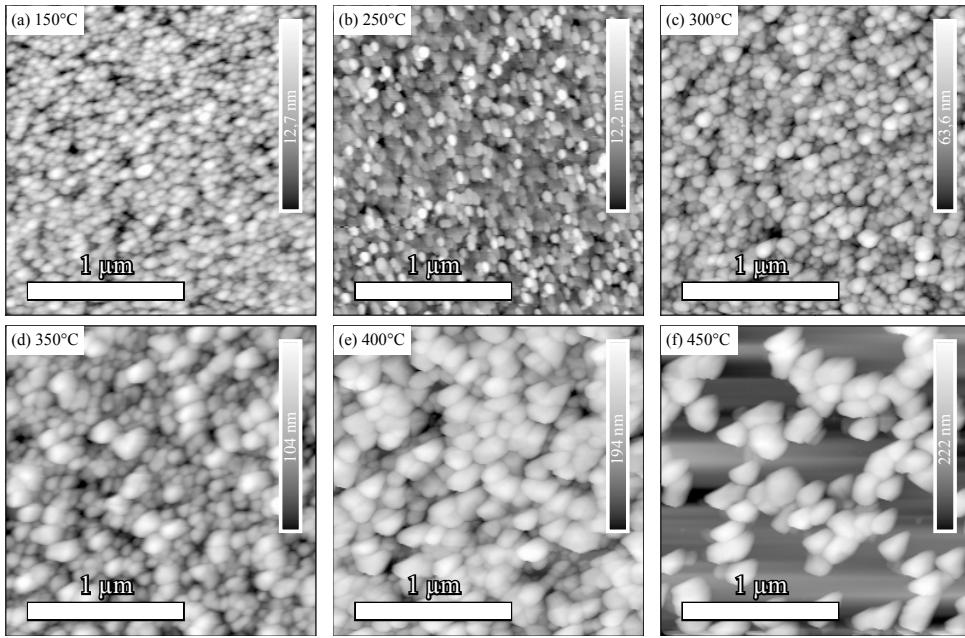


Abbildung 22: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von ZnO bei 150°C (a), 250°C (b), 300°C (c), 350°C (d), 400°C (e) und 450°C (f) auf Si(111) gewachsen.

strattemperatur bereits im Vergleich der beiden niedrigen Temperaturen von 150°C auf 250°C deutlich ab. Die Korngröße und damit auch die quadratische Rauheit R_q (RMS, engl. root mean square) verändert sich in diesem Regime hingegen nur wenig und bewegt sich im Bereich von 1-2 nm.

Der annähernd lineare, deutliche Anstieg der quadratischen Rauheit beginnt erst ab einer Temperatur von ca. 270°C und beträgt etwa 40 nm pro 100°C. Bei jeder der gewählten Substrattemperaturen findet das Wachstum aufgrund der großen Gitterfehlanpassung im dreidimensionalen Vollmer-Weber-Modus statt, auch bei sonst für das Wachstum von ZnO idealen, stöchiometrischen Verhältnissen [71]. Diese wurden durch die Analyse der Wachstumsraten bei konstanter Substrattemperatur und konstantem Zinkdruck für unterschiedliche Sauerstoffflüsse aus den gemessenen Schichtdicken bestimmt. Im zinkreichen Regime wird die Rate durch den Mangel an Sauerstoff begrenzt und steigt daher mit zunehmendem Gasfluss bis hin zur Stöchiometrie. Bei höheren Sauerstoffflüssen limitiert die Anzahl der vorhandenen Zinkatome das Wachstum, weshalb die Rate konstant bleibt (Abb. 23 (b)). Die Abweichungen bei geringen Sauerstoffflüssen resultieren aus dem gerätetechnisch bedingten minimalen Durchfluss durch den Durchflussregler und die Kavität der Plasmazelle.

Um den großen Gitterfehler zwischen Si(111) und ZnO zu überwinden, sind geeignete Pufferschichten nötig. Diese bestehen in der Regel aus anderen bi- oder ternären

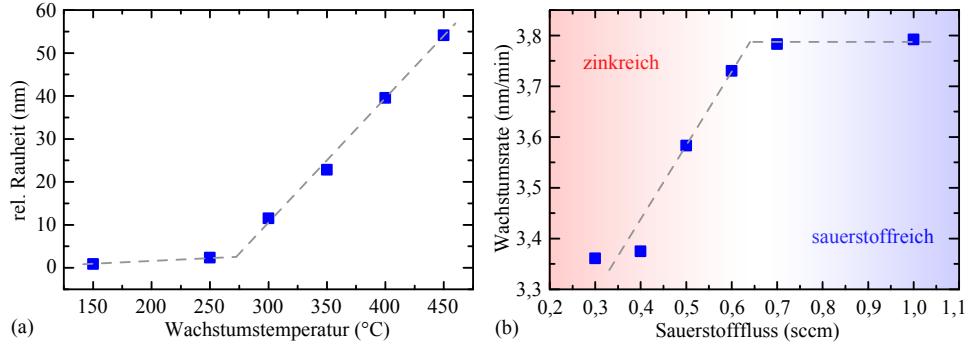


Abbildung 23: (a) Rauheit der bei unterschiedlichen Temperaturen gewachsenen ZnO-Schichten auf Si(111), (b) Wachstumsrate bei 150°C und einem zum Zn-Fluss äquivalenten Druck von $3 \cdot 10^{-7}$ Torr bei unterschiedlichen Sauerstoffflüssen.

Verbindungen. Als potentielle Materialien wurden u. a. bereits Siliziumcarbid (SiC) [72, 73], Aluminiumnitrid (AlN) [74, 75], Magnesiumoxid (MgO) [20] und Lutetiumoxid (Lu_2O_3) [76] hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit untersucht. Obwohl SiC, das in mehreren unterschiedlichen Phasen existiert, bereits als reines Substrat für die Epitaxie von ZnO verwendet wird [77, 78], wird es als Puffer nur selten genutzt. Dabei konnten Zhu *et al.* zeigen, dass eine Zwischenschicht aus kubischem Siliziumcarbid (3C-SiC) auf Si(111) die Gitterfehlanpassung zu ZnO auf etwa 5,3% senkt [72]. Die anschließend auf der hexagonal erscheinenden (111)-Oberfläche gewachsenen ZnO-Schichten zeigten entsprechend bessere kristalline und elektronische Eigenschaften. Ein Grund für die dennoch seltene Nutzung ist möglicherweise die hohe Härte und chemische Resistenz von SiC [79], die weitere Strukturierungen deutlich erschwert, was für photonische Bauteile allerdings essentiell ist. Die Verwendung von Aluminium in einer Plasma-unterstützten Sauerstoff-MBE ist wegen der potentiellen Oxidation und dem kriechenden Verhalten des Aluminiums relativ problematisch. Daher wäre für die Nutzung von AlN-Puffern eine kostspielige Erweiterung der MBE um eine weitere Wachstumskammer notwendig. Während die Elemente der bislang diskutierten Puffer reichlich vorhanden sind, sind die natürlichen Vorkommen des Seltene-Erde-Elementes Lutetium sehr rar. Es bietet sich daher wirtschaftlich nicht als Pufferschicht an. Magnesiumoxid (MgO) ist hingegen in großen Mengen verfügbar und wird schon sehr erfolgreich bei der Epitaxie von ZnO auf Saphir eingesetzt [80, 81]. Es wird zudem, wie unter Abschnitt 2.1 beschrieben, auch zum Vergrößern der Bandlücke als Legierung für das ZnO verwendet [82]. Daher ist es in vielen MBE-Anlagen in metallischer Form bereits vorhanden. Seine Verwendung als Puffer auf Silizium ist dennoch nicht unproblematisch, da das Magnesiumatom sehr reaktiv und klein ist, wenn es seine beiden Außen elektronen abgegeben hat (Mg^{2+}). Dadurch kann es zusätzlich leicht auch innerhalb eines Volumengitters diffundieren und mit dem Silizium zu Magnesiumsilizid (Mg_2Si) reagieren. X. N. Wang *et al.* erkannten in einer

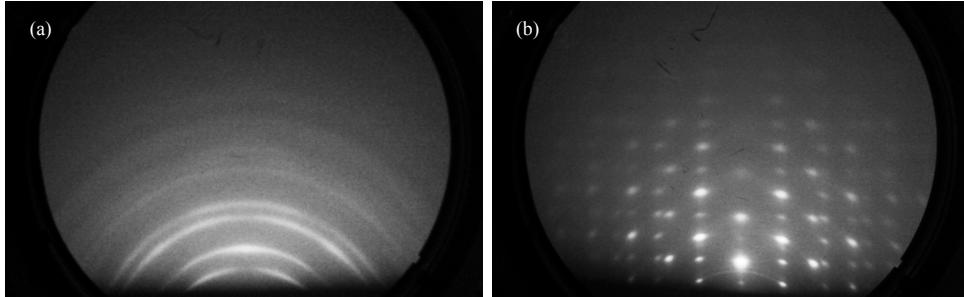


Abbildung 24: (a) RHEED-Bild (a) einer polykristallinen MgO-Oberfläche auf Si(111) und (b) einer bei 150°C dreidimensional auf Si(111) gewachsenen ZnO-Schicht.

wachstumstemperaturabhängigen Untersuchung der MgO-Schicht, dass das amorphe Mg_2Si bereits bei 20°C und höheren Temperaturen gebildet wird [20]. Bei Temperaturen von -10°C abgeschiedenes und anschließend oxidiertes Magnesium blieb hingegen kristallin und fungierte als geeignete MgO(111)/Mg(0001)-Pufferschicht auf Si(111). Trotz dieser Komplikationen war MgO in der vorliegenden Arbeit die geeigneteste Variante als Pufferschicht. Da an der Stelle des Substrates keine direkte aktive Kühlung in der MBE möglich ist, wurde die Probe indirekt durch den flüssigen Stickstoff im Kühlschild gekühlt. Durch die Vakuumisolierung ist dieser Prozess allerdings sehr ineffektiv und benötigt volle 24 Stunden, um Temperaturen am Gefrierpunkt zu erreichen. Durch das Auftreffen der thermisch verdampften Magnesium-Atome wird die nicht aktiv gekühlte Probe jedoch schnell wieder erwärmt, so dass sich stets eine polykristalline und teils amorphe Oberfläche formt. Das RHEED-Bild ändert sich entsprechend unmittelbar nach Öffnen des Verschlussbleches deutlich hin zu dem in Abb. 24 (a) dargestellten, polykristallinen Ringmuster. Eine ohne Pufferschicht gewachsene ZnO-Schicht zeigt hingegen zwar dreidimensionale Eigenschaften, hinterlässt aber deutlich geringere polykristalline Kennzeichen (Abb. 24(b)). Aus diesen Gründen wurde hier auf die Verwendung einer Pufferschicht verzichtet.

Ein ebenfalls wesentlicher Aspekt neben der Oberflächenqualität ist auch die elektro- nische Struktur der gewachsenen Schicht. Diese lässt sich u. a. mittels Photolumineszenzspektroskopie (PL) untersuchen. Bei der Überbandanregung ist bei kristallinem Zinkoxid eine deutliche Emission nahe der Bandkantenenergie von 3,3 eV zu erwarten. Die ZnO-Schichten, die bei relativ niedrigen Temperaturen abgeschieden wurden, zeigen allerdings eine Lumineszenz, deren maximale Intensität unterhalb von 3,0 eV liegt. Mit zunehmender Wachstumstemperatur verschiebt sich das Intensitätsmaximum dann in Richtung Bandkante. Zum Vergleich sind die PL-Spektren einer bei 150°C (a) und einer bei 350°C (b) auf Si(111) gewachsenen Probe in Abb. 25 gezeigt.

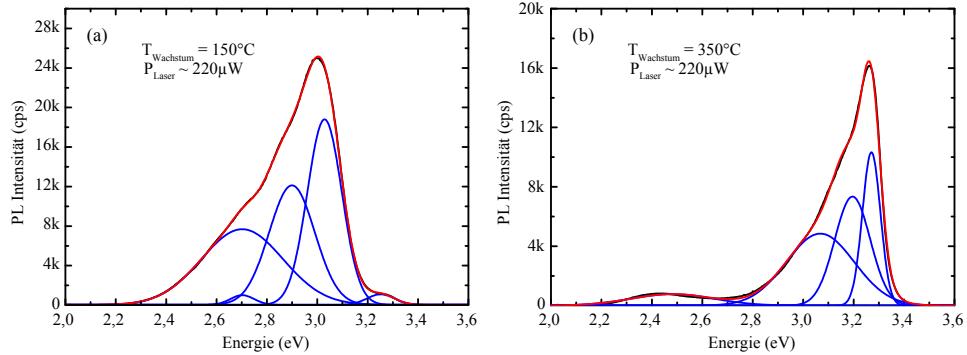


Abbildung 25: (a) Photolumineszenzspektrum und angepasste Gaußkurven einer bei 150°C (a) und einer bei 350°C (b) auf Si(111) gewachsenen ZnO-Schicht.

In beiden Fällen lässt sich die Lumineszenz durch die Superposition mehrerer Gaußförmiger Glockenkurven nachbilden. Dabei kann das jeweils höchstenergetische Maximum den bandkantennahen elektronischen Übergängen (NBE, engl. near band-edge emission) zugeordnet werden. Sie ist bei höheren Wachstumstemperaturen der dominierende Vorgang, während sie bei 150°C nur als schwache Schulter erkennbar ist. Die in beiden Fällen erkennbare Abstufung der zur Anpassung verwendeten Gaußkurven erscheint zunächst wie ein Resonanzeffekt, kann aber wegen der nicht zum Abstand passenden Schichtdicke keine Fabry-Perot-Oszillation sein. Für Phononenrepliken ist ihr Abstand umgekehrt viel zu groß. Durch den Vergleich mit weiteren Spektren der Proben mit andereren Wachstumstemperaturen lässt sich ein derartiger Zusammenhang ausschließen. Hingegen lassen sich diskrete Übergangsenergien wie die NBE-Lumineszenz und eine Emissionsbande bei ca. 3 eV diskutieren. Zusätzliche Energieniveaus innerhalb der Bandlücke von ZnO können durch Dotierung mit Fremdatomen oder intrinsischen Defekten erzeugt werden. Da bei dem Wachstum nicht gezielt dotiert wurde, spielen vor allem letztere eine wesentliche Rolle. So erkennt man im Spektrum der bei 350°C gewachsenen Schicht die bekannte, grün-gelbe Defektlumineszenz von tiefen Störstellen (DLE, engl. deep level emission) bei etwa 2,45 eV. Sie ist in der Regel sehr breit und in vielen ZnO-Proben vorhanden. Ihre Ursache wird aber noch immer diskutiert. Typischerweise wird sie den intrinsischen Punktdefekten Sauerstoff- (V_O) [83] oder Zink-Fehlstellen (V_{Zn}) [84] zugeordnet. Neben diesen können im Zinkoxid noch weitere intrinsische Defekte, wie Zink- oder Sauerstoffatome auf Zwischengitterplätzen (Zn_i , O_i), oder der Einbau eines der beiden Elemente auf dem Gitterplatz der jeweils anderen Spezies (Zn_O , O_Zn) vorkommen. Allerdings liefern weder neueste Dichtefunktionalberechnungen (DFT, engl. density functional theory) in der lokalen Dichtenäherung (LDA, engl. local density approximation) mit korrigiertem Pseudopotential (+U) [85] noch Berechnungen mit der GW-Methode [86] Übergangsenergien von intrinsischen Defekten, die zu der blau-violetten Lumi-

neszenz passen. Hingegen haben Cordaro *et al.* in ZnO-Varistoren Elektronenfallen gemessen, deren Energien 0,17 und 0,33 eV unterhalb der Leitungsbandkante liegen [87]. Übergänge von Elektronen aus dem 0,33 eV-Niveau in das Valenzband würden gerade der beobachteten Emission aus der bei tiefen Temperaturen gewachsenen Schichten entsprechen. Cordaro *et al.* erklärten diese Niveaus mit tiefen Störstellen, die sich an den Grenzschichten einzelner ZnO-Kristalle bilden. Dieses deutet darauf hin, dass bei dem Tieftemperaturwachstum, welches, wie bereits beschrieben im dreidimensionalen Modus stattfindet, viele einzelne ZnO Körner mit unterschiedlichen Ausrichtungen wachsen, wie es weitere Untersuchungen zeigen. Für photonische und optoelektronische Anwendungen sind allerdings sowohl glatte als auch möglichst defektfreie einkristalline Schichten wünschenswert.

Eine Möglichkeit viele Eigenschaften von Halbleitern zu verbessern, ist das thermische Ausheilen. Durch die Zufuhr der thermischen Energie von außen können die Atome leichter durch das Gitter diffundieren und auf geeigneten Plätzen eingebaut werden. Im Fall von ZnO wurde bereits gezeigt, dass so strukturelle Verbesserungen, wie die Vergrößerung der Kristallinität sowie die Bildung von glatten Oberflächen mit Terrassen einatomiger Kantenhöhe [88, 89] erzeugt werden können. Darüber hinaus kann nachträgliches Erhitzen in epitaktisch gewachsenen ZnO-Schichten die Stöchiometrie verbessern [90] und die Transparenz [91] sowie die Intensität der Lumineszenz signifikant erhöhen [92, 93]. Auch die elektronischen Merkmale der Leitfähigkeit und des Widerstandes lassen sich so beeinflussen [89]. Im Folgenden wird daher die Rekristallisierung der gewachsenen polykristallinen Schichten behandelt.

4.3 Kornwachstum durch thermisch angeregte Diffusion

Die sog. Koaleszenz, die das Zusammenwachsen einzelner Körner in granularen Strukturen beschreibt, wurde bereits von mehreren Autoren mit verschiedenen statistischen Modellen beschrieben [94, 95, 96, 97, 98, 99]. D. Moldovan *et al.* [100] haben einen Kornrotations induzierten (GRI, engl. grain-rotation induced) Koaleszenzprozess vorgeschlagen und die Bildungskinetik mittels statistischer Physik beschrieben. Einen experimentellen Nachweis für diesen Prozess haben L. J. Moore *et al.* [101] durch die direkte Beobachtung der Koaleszenz von Kolloidkristallen geliefert. Allerdings beziehen sich beide Arbeiten ausschließlich auf den zweidimensionalen (2D) Fall. In der vorliegenden Arbeit sind die ZnO-Schichten jedoch in der Höhe so weit ausgedehnt, dass der Prozess in drei Dimensionen (3D) betrachtet werden muss. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits vorab in [102] veröffentlicht.

Die im Folgenden betrachteten Schichten wurden, wie unter Abschnitt 4.2.2 beschrieben, unter stöchiometrischen Bedingungen bei 150°C mit einer Schichtdicke von etwa 200 nm in der MBE gewachsen. Um die Rekristallisierung und Koaleszenz des ZnO-Films zu kontrollieren, wurden die Proben schrittweise Temperaturen von 350°C bis 1050°C *ex-situ* unter Sauerstoffatmosphäre (O₂) ausgesetzt und anschließend analysiert.

Die mittleren Korngrößen werden als Funktion der Ausheiltemperatur untersucht. Allerdings ist die Bestimmung der Partikelgröße in nanokristallinen Materialen nicht trivial und die unterschiedlichen Methoden haben ihre Vor- und Nachteile. Während mittels XRD offensichtlich ein großes Probenvolumen untersucht wird, kann die Größenverteilung der Partikel nicht direkt bestimmt werden und die Instrumentenauflösung stellt eine obere Grenze für die messbaren Korndurchmesser dar. Daher wird hier die Korngröße mit der oberflächenempfindlichen Methode der Rasterkraftmikroskopie (AFM) bestimmt und deren Übereinstimmung mit den Größen innerhalb der Volumenschicht im vorliegenden Fall verifiziert. [102]

Die Messung der Korngröße mittels AFM ist durch den Spitzenradius von weniger als 7 nm [103] limitiert. Sie wird in einem kommerziellen Aufbau im dynamischen Betrieb durchgeführt. Die AFM-Spitze befindet sich dabei am Ende eines freitragenden Siliziumauslegers, dessen Rückseite das Licht einer Laserdiode reflektiert. Durch die Analyse der Reflexion lässt sich der Abstand der Probe zur Nadel bestimmen, da sich deren Eigenschwingungsfrequenz in Anwesenheit der Probenoberfläche verändert. Zur Bestimmung der Korndurchmesser wurden die AFM-Bilder (Abb. 26 (a)) manuell ausgewertet und durch die Vermessung jedes einzelnen Korns ein Histogramm erstellt. An diese Histogramme wurde gemäß der Theorie von C. G. Granqvist und R. A. Buhrman [97] eine log-normal Kurve angepasst. In Abb. 26 (b) sind die Histogramme und die angepassten Kurven für die nicht erhitze, *wie gewachsene* Probe und für zwei Schichten, die bei Temperaturen von 900°C und 1050°C ausgeheilt wurden, exemplarisch dargestellt. Dabei wurden in Abhängigkeit von der

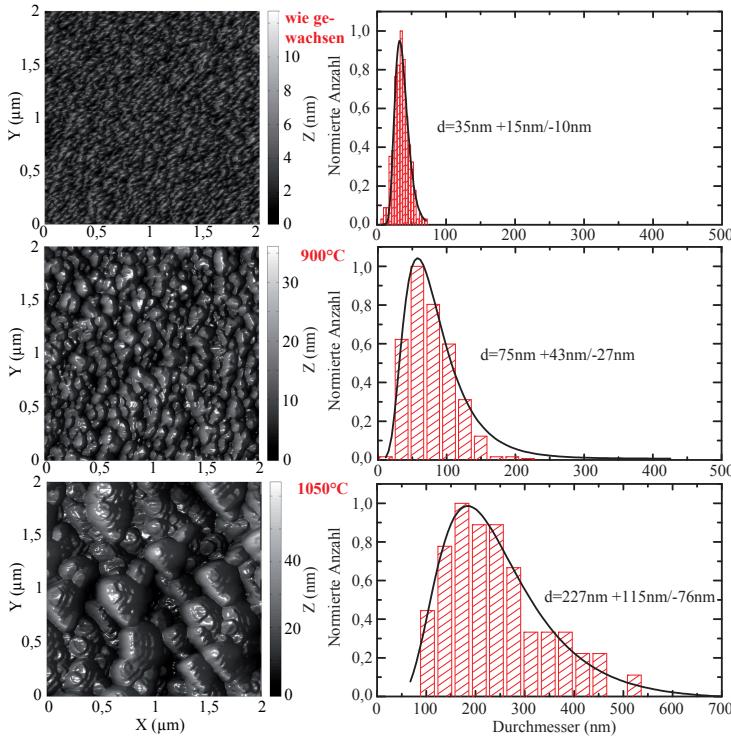


Abbildung 26: Bestimmung der mittleren Korngröße aus den Histogrammen (jeweils rechts) der AFM-Messungen (jeweils links) für die *wie gewachsene* und die bei 900°C und bei 1050°C ausgeheilten Proben. [102]

Korngröße zwei unterschiedliche Einstellungen für die Abtastung mittels AFM gewählt: Für Ausheiltemperaturen unter 800°C beträgt die Feldgröße $0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$ bei einer Pixelanzahl von 256×256 (Pixel-Pixel-Abstand: $\sim 2 \text{ nm}$). Bei Temperaturen von 900°C und darüber wurde ein größeres Feld von $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ verwendet, woraus ein Pixel-Pixel-Abstand von etwa 8 nm resultiert. [102]

Da die mittleren Korndurchmesser eine Größe von etwa 32 nm bei tiefen Temperaturen und 74 - 227 nm bei hohen Temperaturen haben, dominieren die Fehler durch den Radius der AFM-Nadelspitze. Dieses ist insbesondere für die kleinen Körner der Fall, da das Radienverhältnis $\frac{r_{\text{Spitze}}}{r_{\text{Korn}}} \leq 44\%$ für $d_{\text{Korn}} = 32 \text{ nm}$ und $\leq 6\%$ für $d_{\text{Korn}} = 227 \text{ nm}$ beträgt. Die entsprechenden Fehlerbalken des mittleren Korndurchmessers wurden daher aus der Korngrößenverteilung berechnet, die 68% der Körner beinhaltete. Wegen der logarithmischen Verteilung sind die Abweichungen in positiver und negativer Richtung unterschiedlich lang. Daher wurde für jede Verteilungsfunktion ein zugehöriger Streufaktor S berechnet [104]:

$$S = \exp \left(\sqrt{\frac{\sum (\ln(d_i))^2 - \frac{1}{n} (\sum \ln d_i)^2}{n - 1}} \right) \quad (79)$$

Die Fehler ergeben sich dann zu d_+ für den oberen und zu d_- für den unteren Grenzwert:

$$\Delta d_+ = d_{\text{Mittel}} \cdot (S^{+1} - 1), \quad \Delta d_- = d_{\text{Mittel}} \cdot (1 - S^{-1}) \quad (80)$$

Dass die so bestimmten Oberflächenkorndurchmesser mit denen innerhalb des Volumenmaterials übereinstimmen wird durch den Vergleich mit drei unterschiedlichen Methoden verifiziert: 1) Querschnitts-Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von den Bruchkanten, wie exemplarisch für zwei Fälle in Abb. 27 dargestellt, zeigen deutlich Korngrößen, die den mittels AFM bestimmten entsprechen. 2) Messungen an der bei 1050°C getemperten Probe mittels Beugung zurückgestreuter Elektronen (EBSD, engl. electron back scatter diffraction) zeigen ein Abbild der Orientierungen der einzelnen Körner (vgl. Abb. 32 (a)). Die Größenverteilung der so bestimmten Korndurchmesser lässt sich ebenfalls mit einer logarithmischen Normalverteilung anpassen und liefert einen mittleren Durchmesser von $d = 244$ nm. Dieser stimmt gut mit dem mittels AFM ermittelten Korndurchmesser von $d = 227$ nm überein. Allerdings eignet sich diese Methode nicht zur Bestimmung sehr kleiner Durchmesser, da das einkristalline Volumen groß genug sein muss, um ein auswertbares Beugungsbild der zurückgestreuten Elektronen zu erhalten. 3) Obwohl die durch den Krümmungsradius der AFM-Spitze entstehenden Fehler bei der Bestimmung der Korngrößen von kleinen Körnern am problematischsten sind, wurde ein $\omega/2\theta$ Röntgen-Diffraktogramm von der wie gewachsenen Probe mit den kleinsten Korndurchmessern aufgenommen und aus der Halbwertsbreite der Korndurchmesser über Scherrers Gleichung 81 bestimmt.

$$d_{\text{Scherrer}} = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (81)$$

Die Halbwertsbreite (FWHM) des ZnO(0002) Reflexes ist $\beta = 0,2976^\circ = 0,0052$ rad und deutet daher auf eine ZnO-Partikelgröße von $d_{\text{wie gewachsen, XRD}} = 27,9$ nm hin. Auch dieses Resultat stimmt ziemlich gut mit dem mittels AFM bestimmten Korndurchmesser von $d_{\text{wie gewachsen, AFM}} = 35$ nm überein, wenn man in Betracht zieht, dass Scherrers Gleichung lediglich die untere Grenze der Kristallitgröße liefert, da auch weitere Effekte zu einer Verbreiterung des Beugungsmaximums führen können. Aus der vom Gerät limitierten XRD-Linienbreite des Si(111)-Referenzreflexes kann man eine obere Grenze für die größten, gerade noch messbaren Korndurchmesser bestimmen. Im vorliegenden Fall ergibt sich aus Scherrers Gleichung ein Wert von $d_{\text{Si, XRD}} = 621$ nm, der allerdings deutlich kleiner ist, als die Ausmaße der 10 mm \times 10 mm großen, einkristallinen Substrate. Bedenkt man, dass die größten gemessenen Korndurchmesser in dieser Größenordnung liegen, scheint AFM in diesem Fall die beste Methode zu sein, um die Korngrößen zu bestimmen, da sie verlässliche Werte für jegliche Durchmesser liefert. [102]

Allerdings müssen auch einige andere Aspekte in Bezug auf die Verwendbarkeit dieser Methode berücksichtigt werden: Wie bereits erwähnt, stellen Effekte, die mit dem

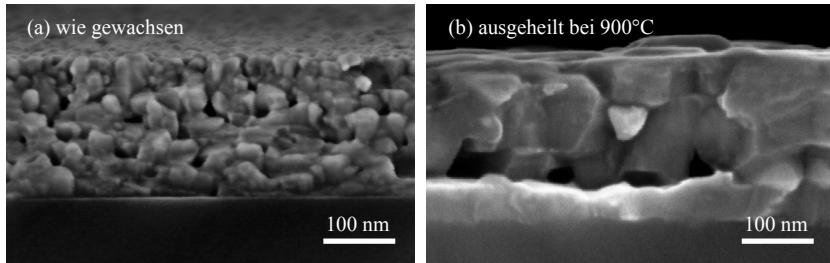


Abbildung 27: REM-Bild (a) einer nicht getemperten Probe und (b) einer bei 900°C ausgeheilten Probe im Querschnitt. [102]

Krümmungsradius der AFM-Spitze im Zusammenhang stehen, das Hauptproblem bei dieser Messmethode dar. Das bedeutet, dass die kleinste messbare Korngröße etwa 14 nm beträgt, da die Spitzen mit einem maximalen Radius von 7 nm spezifiziert sind. Daher kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass in den bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen ausgeheilten Proben auch kleinere Körner vorhanden sind. Allerdings fallen bei allen Proben die Log-Normalverteilungen deutlich monoton zu kleineren Durchmessern innerhalb des messbaren Regimes ab. Daher wird ihr Anteil vernachlässigbar sein, wie auch die REM- und XRD-Messungen zeigen. Zusätzlich können aber auch bei großen Körnern Effekte durch die Spitzenkrümmung entstehen. So können z. B. zur gleichen Zeit verschiedene Stellen der Spitze mit unterschiedlichen Bereichen der Oberfläche interagieren, wenn der Öffnungswinkel der Spitze zu groß ist. Da dieses insbesondere bei rauen Oberflächen der Fall ist, muss die Mehrfachwechselwirkung für die Messungen an den bei höheren Temperaturen ausgeheilten Schichten ausgeschlossen werden. Die verwendete AFM-Spitzen haben einen spitzen Öffnungswinkel von ca. 25°. Unter Berücksichtigung eines Pixel-Pixel-Abstandes von etwa 8 nm bedeutet das, dass eine vertikale Höhenänderung von 36 nm zu einer Wechselwirkung der Probe mit beiden Seiten der Spitze führen würde. Das ist zwar weniger als die absolute Höhenänderung von 60 nm bei Ausheiltemperaturen von 1000°C und 1050°C, aber es ist sehr unwahrscheinlich, dass dadurch die gemessenen Korngrößen signifikant beeinflusst werden, da die Übergänge generell weicher und nicht so abrupt sind. [102]

Die ermittelten mittleren Korndurchmesser, sind in Abb. 28 (b) (blaue Rauten) über der Ausheiltemperatur aufgetragen. Im Tieftemperaturregime unterhalb von 800°C findet keine signifikante Änderung der Korngröße statt. Bei höheren Temperaturen steigt der Durchmesser bis zu einem Wert von 237 nm bei 1000°C und 227 nm bei 1050°C an. Aufgrund der relativ geringen Anzahl von ausgewerteten Korndurchmessern der Probe bei 1000°C ist die Anpassung der Log-Normalverteilungskurve nicht hundertprozentig eindeutig, so dass dieser Wert wahrscheinlich etwas zu hoch ist. Zusätzlich ist die zugehörige, und ebenfalls aus den AFM-Messungen bestimm-

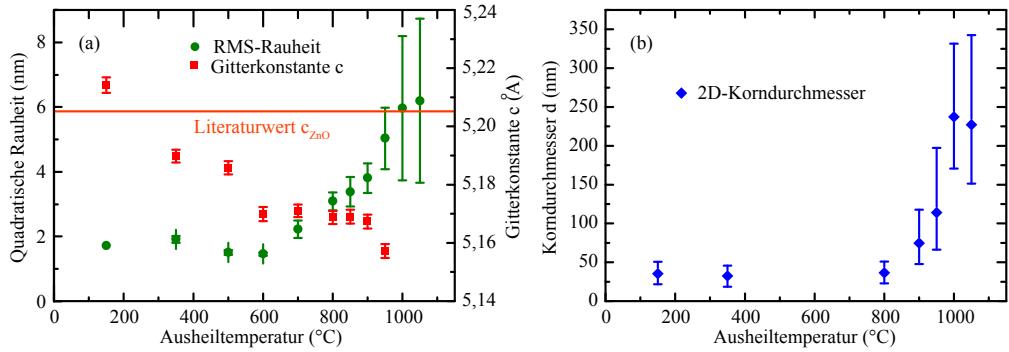


Abbildung 28: (a) ZnO-Gitterkonstante c (rot), quadratische Rauheit (grün) und (b) Korndurchmesser (blau) in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur.

te, quadratische Rauheit als Funktion der Ausheiltemperatur in Abb. 28 (a) (grüne Punkte) aufgetragen. Wie erwartet nimmt sie mit steigendem Korndurchmesser ebenfalls zu. Des Weiteren wurde die Gitterkonstante des ZnO-Films in c -Richtung in das gleiche Diagramm eingetragen (rote Rechtecke). Insgesamt ist die Verspannung sehr gering, da die gemessenen Gitterkonstanten sehr nah am Literaturwert $c_{\text{ZnO}} \approx 5,204 \text{ Å}$ [68] für ZnO liegen. Mit zunehmender Ausheiltemperatur verringert sich die c -Gitterkonstante, was sich höchstwahrscheinlich auf die Anwesenheit der Si(111)-Oberfläche zurückführen lässt, die eine größere, in der Ebene liegende Gitterkonstante a hat als relaxiertes, hexagonales ZnO. [102]

Informationen über die elektronischen Eigenschaften der ZnO-Schichten werden aus Photolumineszenzmessungen (PL) gewonnen. In Abb. 29 ist die bei Zimmertemperatur (ca. 20°C) aufgenommene Photolumineszenz über der Photonenenergie nach jedem einzelnen Ausheilschritt dargestellt. Dabei ist das Spektrum der unbehandelten Probe bei der Wachstumstemperatur von 150°C aufgetragen. Es lassen sich deutlich zwei unterschiedliche Regime erkennen: Das Tieftemperaturregime ($T \leq 600^\circ\text{C}$), welches durch das bereits diskutierte blauviolette Emissionsband bei $\sim 2,85 \text{ eV}$ dominiert wird, und das Hochtemperaturregime ($T > 600^\circ\text{C}$) [102].

Das breite Emissionsmaximum im Tieftemperaturregime liegt hier bei etwa 2,85 eV. Wie unter Abschnitt 4.2.2 erwähnt, kann es weder der Bandkanten- noch der grün-gelben Defektolumineszenz bei $\sim 2,3 \text{ eV}$ zugeordnet werden. Mehrere Autoren erklären eine solche Lumineszenz mit der Bildung von amorphem SiO_2 [105] oder dem Inselsilikat Willemit ($\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$) [106] an der Grenzfläche zwischen ZnO und SiO_2 . Letzteres sollte durch die vor der Oxidation abgeschiedene Zinkschicht aber gar nicht vorhanden sein. Zieht man jedoch in Betracht, dass entweder die Passivierung nicht funktioniert hat oder aber sich SiO_2 durch Diffusion an der Grenzfläche gebildet hat, so wäre die Entstehung von $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$ grundsätzlich möglich. Zwar passen die von S. Zh. Karazhanov *et al.* [107] berechneten Bandlückenenergien von $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$ mit 2,83

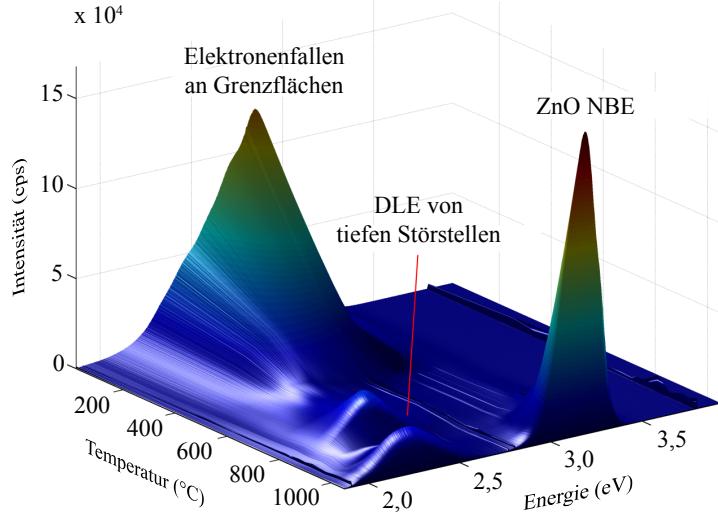


Abbildung 29: Photolumineszenz-Intensität als Funktion der Photonenergie und der Ausheiltemperatur. [102]

eV auch grob zu der gemessenen Emissionsbande, die experimentellen Werte weichen aber mit 5,6 eV [108] stark von ihnen ab. Zudem wurde auch in auf Galliumarsenid (GaAs) gewachsenem ZnO eine entsprechende Lumineszenz gemessen [109]. Da dort die Bildung eines wesentlichen Anteils $Zn_2[SiO_4]$ aufgrund des fehlenden Siliziums nicht möglich ist, kann es als Ursache für die blau-violette Emission ausgeschlossen werden.

Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 erwähnt, haben J. F. Cordaro *et al.* [87] entsprechende Übergänge Elektronenfallen an ZnO-ZnO-Korngrenzen zugeordnet. Dass die hier untersuchten ZnO-Schichten nun nachgewiesenermaßen eine stark granuläre Struktur besitzen, spricht demnach für die Grenzflächendefekte als Ursache der Lumineszenz im Niedertemperaturregime.

Die exakte Art der Grenzflächendefekte wurde von J. F. Cordaro *et al.* in [87] allerdings nicht geklärt. Sie fanden jedoch, dass sie unterhalb der Leitungsbandkante liegen und mutmaßten, dass sie intrinsischen Ursprungs sind. Diese Annahme macht auch im vorliegenden Fall Sinn, da die Hintergrunddrücke in der MBE sehr gering und die verwendeten Materialien hochrein sind. Nach frühen Berechnungen käme dafür nur Zink auf Zwischengitterplätzen (Zn_i) mit Übergangsenergien von 2,9 eV [110] in Frage, während nach aktuellen Dichtefunktionalsimulationen mit LDA+U-Korrektur [85] oder der GW-Methode [86] solche quasi ausgeschlossen sind. Es sollte aber erwähnt werden, dass die Berechnungen von Oxiden noch immer problematisch sind und durch empirische Korrekturen an die experimentellen Ergebnisse angeglichen

werden müssen. Kleinere Abweichungen können hingegen auch aus Verspannungen zwischen den einzelnen Körner im Experiment resultieren.

Das schrittweise Ausheilen unter Sauerstoffatmosphäre führt zu wesentlichen Änderungen der Photolumineszenz. Bis zu einer Temperatur von 600°C beobachtet man eine deutliche Energieverschiebung bis zu einem Wert von 2,3 eV, die von einer starken Reduktion der Intensität begleitet wird. Ausgehend von dem Vorliegen vieler kleiner Körner, lässt sich dieses Verhalten durch eine von der Diffusion an den Korngrenzen getriebene Kristallisierung erklären [111]. Im Hochtemperaturregime oberhalb von 600°C entwickelt sich dann die Bandkantenlumineszenz (NBE) und auch die weniger intensive Defektlumineszenz von intrinsischen Defekten bei 2,3 eV tritt in Erscheinung. Das Fehlen einer merklichen bandkantennahen Rekombination im Tieftemperaturregime deutet stark auf die Anwesenheit von vielen kleinen Körnern in der ZnO-Schicht hin. Verursacht wird diese durch die kurze Oberflächendiffusionslänge bei 150°C und dem großen Unterschied zwischen den Gitterkonstanten von ZnO und Si. Die ZnO-ZnO-Korngrenzen stellen eine doppelte Schottky-Barriere mit einer Verarmungszone auf beiden Seiten dar. Innerhalb dieser Region rekombinieren die Elektronen-Loch-Paare vorrangig über die tiefliegenden Donatorniveaus. Daher stellt die Breite der Verarmungszone L_0 bei kleinen Körnern den limitierenden Faktor für die Bandkantenlumineszenz dar. Sie lässt sich bei Kenntnis der Donatordichte N_d im ZnO und der Barrierenhöhe Φ mittels

$$L_0^2 = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\Phi}{e_0^2 N_d} \quad (82)$$

berechnen [112]. Weitere Parameter sind hierbei die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r mit einem typischen Wert von ca. 8,5 für ZnO [112], die Dielektrizitätskonstante im Vakuum $\epsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-14} \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{V} \cdot \text{cm}}$ [112] und die Elementarladung $e_0 \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$. Ausgehend von einer sphärischen Kornform und einer Verarmungszenenbreite zwischen 12 nm und 32,7 nm [112, 113], ist somit für Korndurchmesser ≤ 50 nm nur ein sehr schwaches Bandkantensignal zu erwarten. Entsprechend sollte die Donatordichte bei einer 0,53 eV hohen Barriere [112] und Verarmungszenenbreite von 25 nm bei $8,0 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{cm}^3}$ liegen. Für die in dieser Arbeit hergestellten Schichten liegen allerdings keine Hall-Messungen vor, die Ladungsträgerkonzentration einer in der gleichen Anlage auf Saphir gewachsene Probe wurde aber zu $3,0 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$ ermittelt [56]. Geht man von diesem Wert und einer vollständigen Ionisierung der Donatoren aus, wäre die Verarmungszenen 12,9 nm breit.

Hochauflösende Abbildungen des reziproken Raumes wurden mittels Röntgenbeugung aufgenommen, um vollständige, strukturelle Informationen, einschließlich der Kristallorientierung, Struktur und Qualität, sowohl der unbehandelten, *wie gewachsenen* Probe als auch der bei der höchsten Temperatur ausgeheilten Probe zu erlangen. In Abb. 30 ist dazu die XRD-Intensität als Farbschema als Funktion der reziproken Gitterkonstanten q_{\perp} und q_{\parallel} dargestellt. Der breite Fleck bei dem q_{\perp}

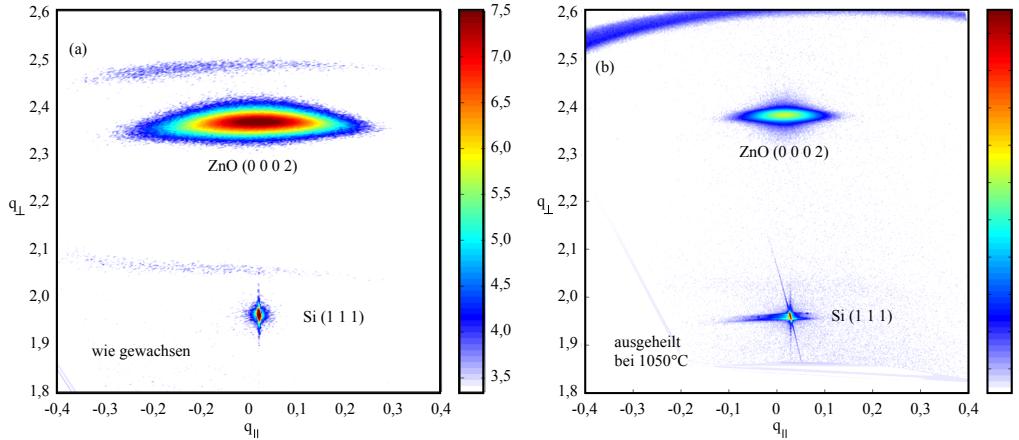


Abbildung 30: (a) XRD-Intensität aufgetragen als Karte des reziproken Raumes von der *wie gewachsenen* Probe und (b) der bei 1050°C ausgeheilten. [102]

Wert von $2,37 \text{ \AA}^{-1}$ gehört zu dem (0002)-Reflex des gewachsenen ZnO-Films, der schmalere Fleck bei einem q_{\perp} Wert von $1,96 \text{ \AA}^{-1}$ lässt sich dem (111)-Reflex des Siliziumsubstrates zuordnen. Die breite, gekrümmte Form des ZnO-Reflexes in der Karte der *wie gewachsenen* ZnO-Schicht enthüllt deren stark ausgeprägte Mosaizität. Nach dem Temperiern bei 1050°C verringert sich die Mosaizität deutlich, was auf das Zusammenwachsen der Körner hindeutet. Wie erwartet, ist die c -Achse des ZnO bevorzugt parallel zur Si(111)-Richtung orientiert, wie ein symmetrisches Abrastern des vollständigen Bereiches entlang der $\omega/2\theta$ -Linie zeigt. [102]

Zusätzlich wurden ω -Scans aufgenommen, um Informationen über die Kistallqualität, insbesondere Mosaizität und Defektdichte, zu erlangen. Diese Rockingkurven des ZnO(0002)-Reflexes wurden ebenfalls nach jedem einzelnen Temperschritt gemessen und sind in Figur 31 abgebildet. Im Tieftemperaturregime zeigen die ZnO-Filme starken Mosaikcharakter. Bis zu einer Ausheiltemperatur von 600°C verringert sich die Halbwertsbreite nur geringfügig. In diesem Regime beeinflusst die Temperatur hauptsächlich die intrinsischen Punktdefekte, während die Korngröße der ZnO-Kristallite annähernd gleich bleibt, wie bereits die AFM-Messungen gezeigt haben. In dem Hochtemperaturregime bewirken die Ausheiltemperaturen über 600°C deutliche Änderungen im ZnO-Film. Die Verkleinerung der Halbwertsbreite bestätigt die substanzielle Verbesserung der Kristallqualität oberhalb von 600°C. Bei höheren Temperaturen verringert sich die Halbwertsbreite der ZnO(0002)-Rockingkurve weiterhin und sättigt bei einem Wert von etwa $1,1^\circ$. Bei Temperaturen bis 1050°C wird eine Verschmälerung um einen Faktor von drei, im Vergleich zum *wie gewachsenen* Film, erreicht (Abb. 31 (c)). Drei Eigenschaften tragen zur Halbwertsbreite der Rockingkurve bei: Die Dichte von Versetzungen, die Anwesenheit von kleinen Körnern und die Mosaizität. Der dominierende Effekt ist in diesem Fall die Mosaizität, da viele

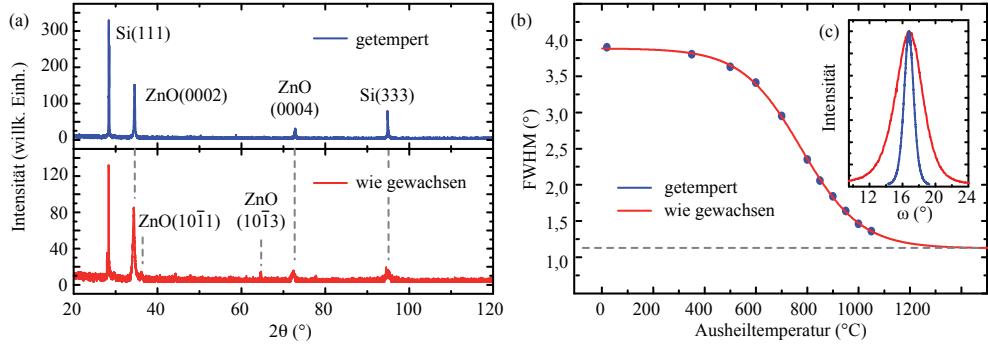


Abbildung 31: (a) HRXRD- $\omega/2\theta$ -Scans der *wie gewachsenen* (rot) und der getemperten Probe (blau). (b) Halbwertsbreite der ZnO(0002)-Rockingkurve in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur und (c) zugehörige Rockingkurven der unbeschädelten (rot) und der auf 1050°C erhitzten Schicht (als Einsatz). [102]

kleine, leicht gegeneinander verkippte Regionen im Kristall nicht nur entsprechend ihrer Orientierung streuen, sondern auch die Bildung von Kleinwinkel-Korngrenzen begünstigen. Die erhebliche Verschmälerung der Rockingkurve durch thermische Behandlung deutet daher auf eine Reorientierung der ZnO-Körner entsprechend der (111)-Richtung des Siliziumsubstrates an. Die Bildung dieser bevorzugten Orientierung wird durch die Umordnung der verkippten Körner durch Rotation und Zusammenwachsen mit den dominierenden (0002)-Körnern bewirkt. Als Konsequenz wird auch der Fleck in der Karte der reziproken Gitterkonstanten ebenso wie die Breite der Rockingkurve deutlich schmäler. Die mittels AFM bestimmten Korngrößen bestätigen dabei diese Schlussfolgerungen. [102]

Die Orientierung der einzelnen Körner wurde im Detail mittels Beugung zurückgestreuter Elektronen (EBSD) untersucht. Auf diese Weise lassen sich nicht nur die Korngrenzen, sondern auch die Orientierung und Ausrichtung der einzelnen Körner zueinander analysieren. Da in dreidimensionalen Kristallen nicht nur Dreh-Rotation innerhalb der Schichtebene, sondern auch eine Kipp-Rotation senkrecht zur Substratoberfläche möglich ist, müssen beide Freiheitsgrade berücksichtigt werden. In Abb. 32 (a) ist das EBSD-Diagramm eines $2,0 \mu\text{m} \times 2,0 \mu\text{m}$ großen Bereiches einer ausgeheilten ZnO-Schicht (1050°C, O₂-Atmosphäre) gezeigt. Dabei zeigt die *c*-Achse fast aller Körner aus der Bildebene heraus, so dass beinahe ausschließlich in der Schichtebene gegeneinander verdrehte Bereiche vorliegen. Das zeigen auch die entsprechenden Polfiguren, die mit Gewichtung der Korngrößen als Einsatz in Figur 32 (b) abgebildet sind. Neben der eindeutigen Orientierung entlang der *c*-Achse in (0001)-Richtung erkennt man, dass die Verdrehungen in der Ebene viel weiter gestreut verteilt sind (siehe Polfigur für die {10-10}-Orientierung). Dabei fällt jedoch trotzdem eine hexagonale Anordnung der Reflexe innerhalb der Schichtebene auf. Sie ist ein klarer

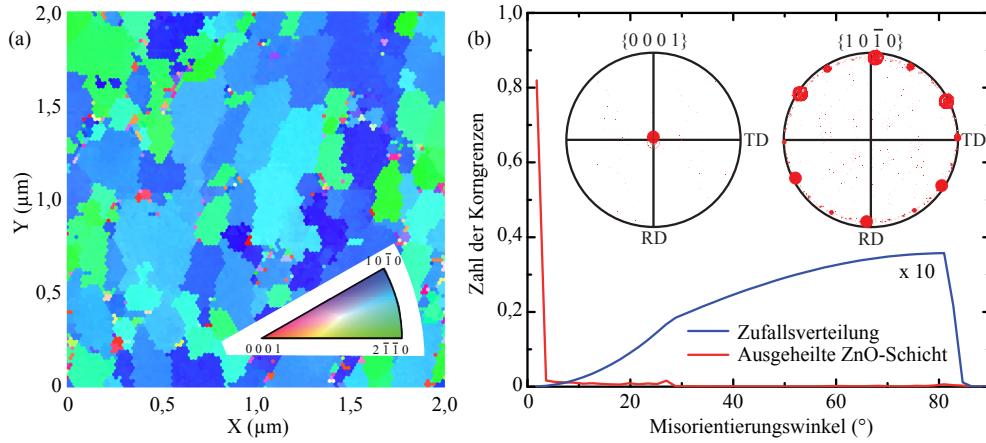


Abbildung 32: (a) EBSD-Diagramm der ZnO-Oberfläche nach einer Stunde lang Tempern bei 1050°C, (b) Verteilung der Misorientierungswinkel der ausgeheilten (rot) und einer statistisch verteilten Probe (blau). Einsätze: Zugehörige Polfiguren für die {0001}- und die {10-10}-Orientierung. In beiden Fällen ist die Normalen- (ND) parallel zur Si(111)-Richtung, während die Walz- (RD) und Transversal-Richtung (TD) in der Schichtebene liegen. [102]

Hinweis darauf, dass die ZnO-Körner nicht willkürlich verteilt sind, sondern sich der Symmetrie der Si(111)-Oberfläche anpassen. Einzelne kleine Körner sind jedoch auch nach einer Stunde Ausheilen bei 1050°C immer noch verdreht, da sie längere Zeiten benötigen, um mit den bereits umorientierten, größeren Körnern zu koaleszieren. Die Verteilung der Misorientierungswinkel in Abb. 32 (b) zeigt, dass das System nach dem Ausheilen stark korreliert und lediglich durch Kleinwinkel-Korngrenzen dominiert ist. Sie unterscheidet sich damit stark von der Mackenzie-Verteilung [114] für zufällig geordnete, polykristalline Proben, die zum Vergleich ebenfalls abgebildet ist. [102]

Aus den bisher gewonnenen, experimentellen Ergebnissen wird im Folgenden die Dynamik der Koaleszenz bestimmt. Hierzu ist es notwendig zu wissen, wie sich das Volumen der Körner auf einer mikroskopischen Zeitskala verhält. Daher wurden hierfür die aus den AFM-Messungen nach jedem Ausheilschritt gewonnenen und aus den an die Histogramme angepassten, Log-Normalverteilungskurven bestimmten, mittleren Korndurchmesser verwendet (vgl. Abb. 26). Die Diffusionslänge L_D lässt sich durch die Vergrößerung der Korndurchmesser mittels

$$L_D = d - d_0 \quad (83)$$

abschätzen. Die makroskopische Prozesszeit t_{Proz} , die der Ausheilzeit entspricht, die Ausheiltemperatur T , die Diffusionslänge und die Aktivierungsenergie E_A sind über die Einstein-Beziehung miteinander verknüpft

$$L_D = \sqrt{D(T) \cdot t_{\text{Proz}}}, \quad (84)$$

wobei $D(T)$ der Diffusionskoeffizient in einem Festkörper ist:

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (85)$$

Da L_D , t_{Proz} und T aus dem Experiment bekannt sind, lassen sich sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die Aktivierungsenergie aus einem Arrhenius-Diagramm ermitteln. Der aus dem y -Achsenabschnitt bestimmte Diffusionskoeffizient $D_0 = (0 \pm 2) \times 10^{16} \text{ nm}^2/\text{s}$ weist wegen der hohen Empfindlichkeit auf Schwankungen der Geradensteigung einen sehr großen Fehler auf. Der Fehler der aus der Steigung berechneten Aktivierungsenergie $E_A = (3,8 \pm 0,6) \text{ eV}$ liegt hingegen in einem akzeptablen Rahmen. Unter der Annahme einer konstanten Rate des diffusiven Kornwachstums $v_D = L_D/t_{\text{proc}}$ können die makroskopischen Größen L_D und t_{Proz} in Beziehung mit den zugehörigen mikroskopischen Größen gestellt werden. Zu diesen zählen z. B. die Gitterkonstanten a und c sowie die kinetische Zeitskala $\tau_{a,c}$, welche die mittlere Zeit für den Prozess der Diffusion eines Atoms im Kristallgitter darstellt:

$$v_D := \frac{L_D}{t_{\text{Proz}}} = \frac{a, c}{\tau_{a,c}} \quad (86)$$

Die zugehörigen mittleren Kornvolumina V in sphärischer Näherung sind, auf den Ausgangswert V_0 normiert, in einer doppelt-logarithmischen Auftragung über der kinetischen Zeitskala $\tau_{a,c}$ in Figur 33 abgebildet. Während der Umordnungsprozess bei tiefen Temperaturen nur sehr langsam voranschreitet, ist er bei hohen Temperaturen extrem schnell. Daher wurde eine Temperatur von $T = 900^\circ\text{C}$ als Referenztemperatur gewählt, die im mittleren Temperaturbereich des Kornwachstumprozesses liegt. Allerdings hat sie keinen Einfluss auf die Steigung der Funktion, die den Eindruck eines linearen Verhaltens in dem doppelt-logarithmischen Diagramm macht. Berücksichtigt man, dass bei den letzten beiden Punkten der Bereich einer Sättigung erreicht sein könnte, müsste die Anpassung nur an die ersten vier Punkte erfolgen. In diesem Fall wäre der lineare Verlauf nicht so eindeutig. Für diese Hypothese spricht, dass diese beiden Punkte bereits größer als die ursprüngliche Schichtdicke des ZnO-Films von 200 nm sind und sogar noch größere Körner gemessen wurden. Da die Anzahl der Körner, die nach dem Ausheilschritt bei 1000°C analysiert wurden, jedoch sehr klein ist, kann davon ausgegangen werden, dass dieses die Ursache der Abweichung ist. Zudem liegt die Ausgleichsgerade sogar noch innerhalb der Fehlergrenzen, was diese Sichtweise stützt. Aus der linearen Regression ergibt sich der dreidimensionale

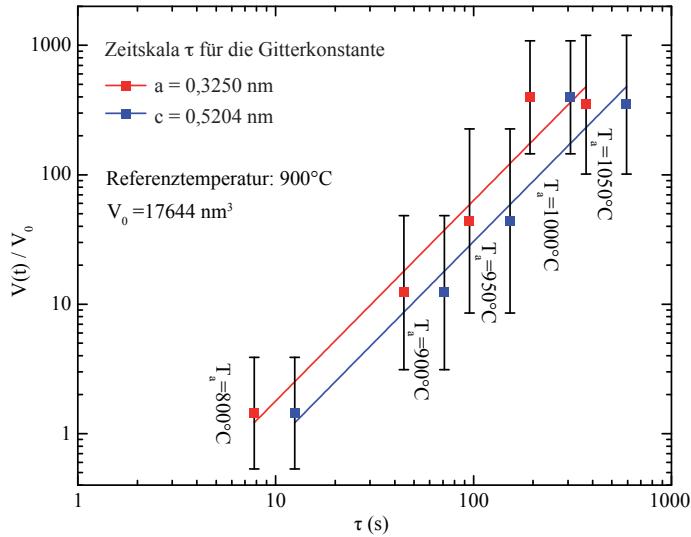


Abbildung 33: Zeitabhängigkeit des auf den Ausgangswert normierten, mittleren Kornvolumens bei einer Referenztemperatur des Prozesses von 900°C für die Gitterkonstanten $a = 0,325$ nm (rot) und $c = 0,5204$ nm (blau) von ZnO. [102]

Wachstumsexponent n zu einem Wert von 1,55 sowohl für die in der Ebene liegende Gitterkonstante a als auch für die senkrecht darauf stehende Gitterkonstante c . Aus diesem Wert lässt sich nun der Parameter p für die Korn-Rotations-Mobilität [100] berechnen:

$$p = \frac{2}{n} + 1 \approx \frac{7}{3} \quad (87)$$

Dabei entspricht ein kleiner Mobilitätsparameter einer schnellen Koaleszenz bzw. einem schnelleren Wachstum. Vergleicht man dieses Ergebnis für p mit den von Moldovan *et al.* [100] durchgeführten Berechnungen in zwei Dimensionen, so ist der Mobilitätsparameter in dem hier untersuchten dreidimensionalen System erheblich kleiner. Die schnellere Koaleszenz und das schnellere Kornwachstum in drei Dimensionen können durch den zusätzlichen Freiheitsgrad der Kipp-Rotation erklärt werden, die es in zwei Dimensionen nicht gibt. Auch wenn die *wie gewachsene* Schicht bereits eine signifikante Vorzugsrichtung entlang der Si(111)-Orientierung aufweist, unterstützen das Tempern und die Struktur der Substratoberfläche die Kipp-Prozesse in dieser Richtung deutlich, wie die XRD- $\omega/2\theta$ -Scans (Abb. 31 (a)) und die EBSD {0001}-Polfigur (Abb. 32) zeigen. [102]

Das nachträgliche Ausheilen mittels thermischer Energiezufuhr ermöglicht also, die optischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften einer dünnen, polykristallinen, bei tiefen Temperaturen auf Si(111) gewachsenen ZnO-Schicht wesentlich zu verbessern. Die Ursache hierfür liegt, wie gezeigt, an der dreidimensionalen Korn-Rotations-induzierten Koaleszenz. Diese kann durch Einsteins Gesetz der Diffusion auf einer kinetischen Zeitskala beschrieben werden, wobei das Kornwachstum einem Potenzgesetz $V(t) \sim \tau^n$ mit einem Wachstumsexponenten von $\sim 1,5$ folgt. [102]

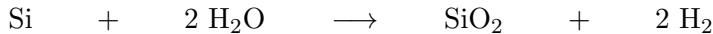
4.4 Wachstum von ZnO auf Siliziumdioxid

Das Wachstum von ZnO auf Silizium ist zwar wegen der passenden Oberflächensymmetrie in (111)-Richtung des Siliziums und der möglichen Einbindung in die primär aus Silizium gefertigten Halbleiterchips erstrebenswert, jedoch bestehen für photonische Anwendungen auch unüberwindbare Hindernisse. So ist die Bandlücke von Silizium, wenngleich auch indirekt, deutlich kleiner und sein Brechungsindex viel größer als beim ZnO. Das führt zu ungewolltem Verlust von Ladungsträgern und Photonen in das Substratmaterial. Hingegen ist der Brechungsindex von Siliziumdioxid (SiO_2) kleiner und es ist vollständig transparent im Sichtbaren und im Bereich der bandkantennahen Emission des ZnOs. Da die Bildung von Siliziumdioxid sowohl durch Abscheideverfahren als auch durch thermische Oxidation von Silizium gut kontrollierbar ist, könnte das Überwachsen von strukturierten Si/SiO_2 -Vorlagen ganz neue Wege für ZnO-Nanostrukturen öffnen. Allerdings stellt die fehlende kristalline Struktur des SiO_2 s auch ein nicht zu vernachlässigendes Problem dar. In diesem Kapitel wird daher das Wachstum bei tiefen Temperaturen und das Ausheilverhalten von Zinkoxid auf Siliziumdioxid im Hinblick auf photonische Anwendungen untersucht. Die Ergebnisse wurden bereits vorab in [115] veröffentlicht.

Vor dem Wachsen der ZnO-Schicht wurden die bereits im vorherigen Kapitel verwendeten kommerziellen Si(111)-Wafer in einer Standardprozedur mit Aceton gefolgt von Isopropanol und entionisiertem Wasser jeweils in einem Ultraschallbad gereinigt. Trotz der hier erwünschten Oxidation wurde das natürliche Oxid zunächst wieder in einer gepufferten Flusssäurelösung entfernt, wodurch verbliebene Verunreinigungen auf der Oberfläche beseitigt wurden und ein definierter Ausgangszustand für die gezielte Oxidation hergestellt wurde. Zur Herstellung einer dünnen Oxidschicht auf Silizium gibt es grundsätzlich zwei unterschiedliche Möglichkeiten: So lässt sich SiO_2 durch Verdampfen mit einem Elektronenstrahlverdampfer oder aus einer chemischen Gasphase auf dem Siliziumwafer abscheiden. Alternativ kann auch die bestehende Siliziumschicht an der Oberfläche oxidiert werden, so dass dort ein Oxidfilm mit einer definierten Dicke entsteht. Obwohl die Qualität der abgeschiedenen SiO_2 -Schichten durch die Verwendung eines Plasmas (PECVD, engl. plasma enhanced chemical vapor phase deposition) deutlich erhöht werden kann, ist sie im Vergleich zu thermisch oxidierten Filmen jedoch noch geringer. Bei der thermischen Oxidation unterscheidet man dabei noch zwischen der trockenen und der nassen Oxidation. In beiden Fällen werden hohe Temperaturen und ein vom Gas durchströmtes, abgeschlossenes Volumen benötigt. Eine schematische Skizze des Aufbaus für beide Varianten ist in Abb. 34 dargestellt. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Gaszufuhr, welche im Fall der trockenen Oxidation an dem beheizten Wasserbad vorbei und bei der nassen durch das Wasser hindurch erfolgt. Bei der trockenen Oxidation reagiert der molekulare Sauerstoff direkt mit der Siliziumoberfläche gemäß



Im Fall der nassen Oxidation reagiert die Siliziumoberfläche nicht mit dem molekularen Sauerstoff, sondern den verdampften Wassermolekülen H_2O . Neben dem SiO_2 wird dabei auch gasförmiger Wasserstoff (H_2) gebildet:



Die nasse Oxidation verläuft dabei deutlich schneller als die trockene, was zu Lasten der Qualität der Oxidschicht geht. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich die trockene Oxidation angewendet. Da der Sauerstoff durch die bereits in SiO_2 umgewandelte Schicht diffundieren muss, verläuft der Prozess anfangs schneller und wird mit zunehmender Schichtdicke langsamer. Beschrieben wird dieses Verhalten durch das von B. Deal und A. Grove 1965 aufgestellte Modell [116] beschrieben, welches sowohl die Reaktion an der Grenzfläche als auch den Diffusionsprozess berücksichtigt. Demnach ist die benötigte Zeit t bis zum Erreichen einer gewünschten Schichtdicke d_0 durch die Beziehung

$$t = \frac{(d_0^2 + Ad_0^2)}{B} \quad \Rightarrow \quad d_0(t) = \frac{A}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4B}{A^2}t} - 1 \right) \quad (88)$$

gegeben. Die Wachstumsrate setzt sich entsprechend aus einem linearen Anteil mit dem Parameter $\frac{A}{B}$ und einem quadratischen Anteil mit dem Parameter B zusammen. Die Parameter selbst werden u. a. durch den effektiven Diffusionskoeffizienten, den Gasphasen-Transport-Koeffizienten sowie die Gleichgewichtskonzentration des Sauerstoffs im SiO_2 bestimmt. Daher ist die Geschwindigkeit der Oxidation auch stark von der Orientierung der Kristalloberfläche abhängig. Nach erfolgter Oxidation, wird die ZnO-Schicht in der MBE, ähnlich wie unter Abschnitt 4.2.2 beschrieben, gewachsen. Dazu werden die Proben in die Vakuumkammer geladen und auf eine Temperatur von 300°C geheizt. Vor dem Wachstum wird die Probenoberfläche dann einem Sauerstoffplasma bei einer Flussrate von 1,8 sccm O_2 20 Minuten lang ausgesetzt, um die Oberfläche zu reinigen und eine Sauerstoffterminierung zu gewährleisten. Anschließend werden die Substrattemperatur auf 150°C und der Sauerstofffluss auf 0,7 sccm abgesenkt. Das Wachstum wird wieder durch das gleichzeitige Öffnen der Abschattbleche über der Zink- und der Sauerstoff-Zelle unter stöchiometrischen Bedingungen gestartet und nach Erreichen der angestrebten Schichtdicke durch Schließen der Bleche gestoppt. Anders als beim Wachstum auf der reinen Si(111)-Oberfläche muss hierbei keine Oxidation durch Abscheiden einer metallischen Zwischenschicht verhindert werden. In der hier präsentierten Untersuchung wird im Folgenden zwischen zwei Arten von Proben unterschieden: Für strukturelle Analysen und um das Ausheilverhalten auf SiO_2 zu untersuchen, wurden etwa 200 nm dicke ZnO-Schichten

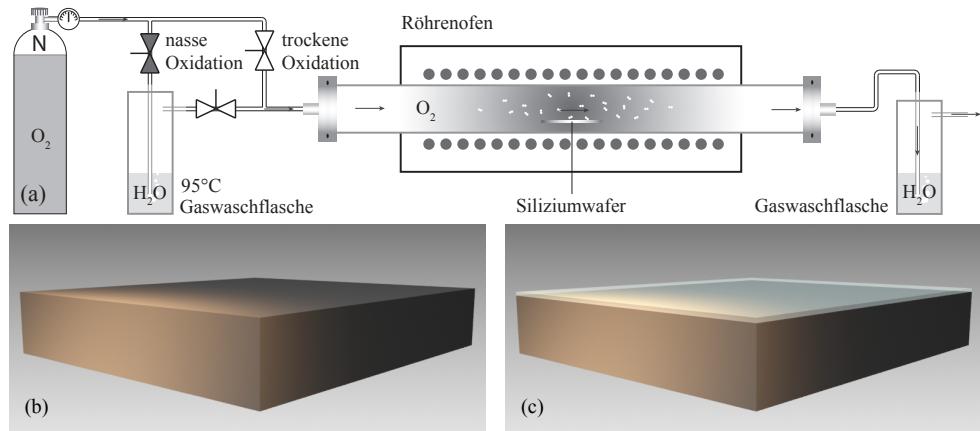


Abbildung 34: Thermische Oxidation von Silizium: (a) Schematische Darstellung eines Röhrenofens zur nassen oder trockenen Oxidation, (b) Silizium vor und (c) nach der Oxidation.

gewachsen (im Folgenden als Typ A bezeichnet). Um die Eigenschaften der Schichten im direkten Hinblick auf Anwendungen in photonischen Resonatoren zu analysieren, wurden zudem auch deutlich dünnerne ZnO-Schichten mit Dicken von 60 nm (Typ B) gewachsen, da größere Schichtdicken wegen der erhöhten Selbstabsorption einen negativen Einfluss auf die Lumineszenzintensität der Proben haben. [115]

Beide Probentypen wurden anschließend *ex-situ* Temperaturen bis zu 1000°C ausgesetzt, um die Rekristallisierung zu steuern. Zusätzlich werden bei den Proben mit dickeren ZnO-Schichten auch die Einflüsse der Ausheilatmosphäre miteinander verglichen. Dabei wurden die Proben sowohl unter Sauerstoffatmosphäre als auch im Vakuum erhitzt.

Zunächst wird hier die elektronische Struktur der Proben mit 200 nm dicken ZnO-Schichten betrachtet. Die Photolumineszenz der Proben wird dazu in dem unter Abschnitt 3.1 beschriebenen Aufbau konfokal bei Zimmertemperatur gemessen. Abbildung 35 zeigt die PL-Spektren der *wie gewachsenen* ((a) und (b)) und der bei 950°C ausgeheilten Proben (c - f) für Anregungsleistungen von 500 μ W bis hin zu 16,5 mW. Letztere unterteilen sich dabei auf die zwei unterschiedlichen Temperbedingungen. Während die in Abb. 35 (c) und (d) gezeigten Daten nach dem Ausheilen im Vakuum ($3,4 \times 10^{-4}$ mbar) aufgenommen wurden, sind die in Abb. 35 (e) und (f) dargestellten Messwerte nach dem Ausheilen unter trockener O_2 -Atmosphäre entstanden. In allen drei Leistungsserien treten hauptsächlich fünf Emissionsmaxima in Erscheinung: Eine rote und grüne Lumineszenz bei $\sim 2,03$ eV und $\sim 2,49$ eV, eine blau-violette Lumineszenz bei $\sim 2,98$ eV und zwei ultraviolette Bänder bei $\sim 3,22$ eV und $\sim 3,29$ eV. Ihre maximale Intensität ist in doppelt-logarithmischer Auftragung

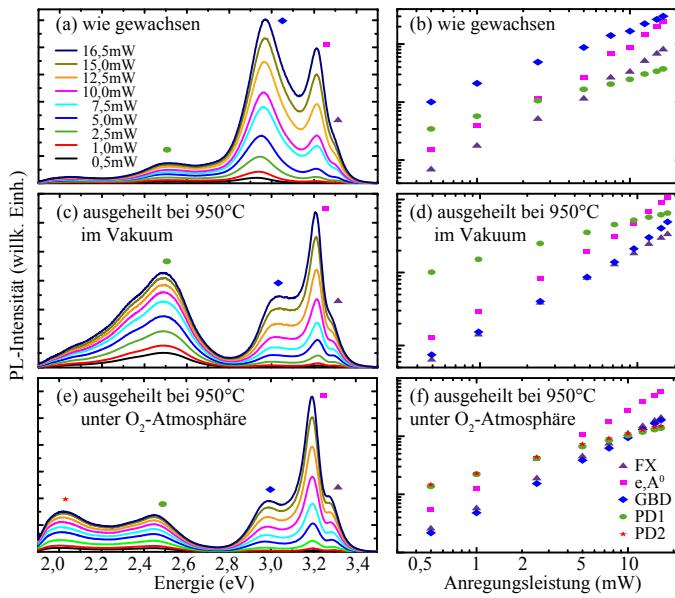


Abbildung 35: PL-Intensität der *wie gewachsenen* Probe als Funktion der Photonenenergie (a) und der Anregungsleistung (b) für Übergangsenergien von Punktdefekten (PDs) (rote Sterne, grüne Kreise), Korngrenzedefekten (GBD) (blaue Rauten), Elektronenakzeptoren (magenta-farbene Quadrate) und dem freien Exziton (FX) (lila-farbene Dreiecke). Die zugehörigen Graphen nach dem Ausheilen bei 950°C im Vakuum ((c), (d)) und unter O₂-Atmosphäre ((e), (f)). [115]

als Funktion der Anregungsleistung jeweils auf der rechten Seite von Abb. 35 gezeigt. [115]

Die *wie gewachsenen* Spektren sind, wie auch die auf Silizium gewachsenen Proben, von der blau-violetten Emission bei sämtlichen Anregungsleistungen dominiert. Die Spektren der ausgeheilten Proben zeigen hingegen die typische Emission von ZnO-Kristallen. Allerdings überwiegt die gelb-grüne Lumineszenz bei niedrigeren Anregungsleistungen bis zu 10 mW bei den im Vakuum und bis zu 2,5 mW bei den unter Sauerstoffatmosphäre ausgeheilten Proben. Diese, in vielen ZnO-Proben präsente, Lumineszenz wird typischer Weise den intrinsischen Punktdefekten zugeordnet, was auch hier durch die Steigung von 0,5 in den Graphen (b), (d) und (e) der Abb. 35 unterstützt wird. Wie bereits erwähnt, wird der konkrete Ursprung noch diskutiert, wobei viele experimentelle Gruppen sie Sauerstofffehlstellen V_O [83] zuschreiben, während Computersimulationen hingegen Zinkfehlstellen V_{Zn} als viel wahrscheinlicher erscheinen lassen [84]. Da sie aber im Spektrum der *wie gewachsenen* Probe kaum in Erscheinung tritt und auch bei der unter Sauerstoffatmosphäre ausgeheilten weniger intensiv ist, werden diese Defekte wohl primär durch eine Ausdiffusion während des Temperns entstehen. Der Ursprung der eher ungewöhnlichen blau-violetten Lumineszenz wurde bereits ausführlich diskutiert. Die Assoziation mit Elektronenfallen an den Grenzflächen der einzelnen ZnO-Körner macht aber auch hier Sinn, da auf dem amorphen SiO₂ erst recht kein einkristallines Wachstum erwartet werden kann. Die Körnigkeit der ZnO-Schicht wird im Folgenden noch gezeigt werden. Zwar könnten sich beim Wachstum von ZnO direkt auf SiO₂ auch kleinere Ansammlungen von Willemit bilden, die als Ursache aber bereits ausgeschlossen wurden. Der Übergang

zu höheren Rekombinationsenergien durch das Erhitzen der Proben spricht hingegen für das Zusammenwachsen der anfänglich nur wenige Nanometer großen Körner und die damit verbundene Verringerung der Korngrenzenanzahl. Entsprechend rekombinieren mehr Elektronen und Löcher bei einer Energie von 3,22 eV, die zu dem Elektron-Akzeptor-Übergang (e,A^0) [117] nahe der Bandkante passt. Bei 3,3 eV ist zusätzlich noch das freie Exziton (FX) in allen Spektren der drei unterschiedlich behandelten Proben zu sehen. Es ist allerdings generell schwächer als die (e,A^0)-Lumineszenz. [115]

Die im Kapitel zuvor mittels Röntgenbeugung gezeigte bevorzugte Orientierung der ZnO-*c*-Achse parallel zur Si(111)-Richtung, wurde vor allem der hexagonalen Anordnung der Siliziumatome in der (111)-Ebene zugeschrieben, obwohl die Gitterkonstanten in dieser Ebene sehr verschieden sind ($a_{\text{Si}(111)} \approx 3,84 \text{ \AA}$, $a_{\text{ZnO}} \approx 3,25 \text{ \AA}$). Im Unterschied dazu tritt SiO_2 in vielen verschiedenen kristallinen und amorphen Modifikationen auf. Für gewöhnlich ist das thermisch auf Silizium gewachsene Oxid amorph, was bedeutet, dass es keine Fernordnung aufweist [118]. Da das verwendete SiO_2 allerdings durch langsames, kontrolliertes Wachstum auf einkristallinen Si(111)-Wafern hergestellt wurde, könnten möglicher Weise vereinzelt Mikrokristallite, wie von Shimura *et al.* [119] berichtet, in der SiO_2 -Schicht vorliegen. Während in thermisch gewachsenem SiO_2 auf kubischen Si(001)-Substraten tetragonale α -Kristobalit-Kristallite gefunden wurden [120], ist unter Normalbedingungen (atmosphärischer Druck, Zimmertemperatur) die einzige stabile Modifikation von SiO_2 der α -Quartz. Temperatur und Druck während der Oxidation würden hingegen die Bildung von β -Quartz (hexagonal) bewirken, der sich beim Abkühlen für gewöhnlich in α -Quartz (rhomboedrisch) umwandelt [121]. Sollten also Mikrokristallite im SiO_2 vorliegen, ist zu erwarten, dass sie hexagonalen oder trigonalen Charakter haben, was die Ausrichtung der ZnO-*c*-Achse senkrecht zur Substratoberfläche begünstigen würde. Zudem ist diese schnelle Wachstumsrichtung aber auch grundsätzlich die vom ZnO bevorzugte [122, 123].

Dieses zeigen auch hier die XRD-Messungen, wie in Abb. 36 zu sehen ist. Bei den 200 nm dicken ZnO-Schichten ist die *c*-Achse vorzugsweise entlang der Si(111)-Richtung unter der Oxid-Schicht orientiert. Durch das thermische Ausheilen drehen sich etliche Körner und koaleszieren mit den bereits ZnO(002) orientierten. Das lässt sich sowohl anhand der deutlich schmäler werdenden Rockingkurve als auch an dem steigenden Intensitätsverhältnis der ZnO(002)/(004)-Maxima im Verhältnis zu den anderen Maxima im symmetrischen $\omega/2\theta$ -Scan erkennen.

Weiterhin deutet eine leichte Verschiebung des ZnO(002)-Maximums auf eine Relaxation der anfänglich verspannten ZnO-Schicht hin. Da die zugehörige Gitterkonstante *c* des *wie gewachsenen* Films mit 5,22 Å etwas größer als der Literaturwert von 5,20 Å ist, kann daraus geschlossen werden, dass die in der Schichtebene liegende Gitterkonstante *a* verkleinert ist. Demnach wächst die Schicht druckverspannt auf dem Substrat auf oder wird zumindest beim Abkühlen komprimiert. Dieses stimmt mit

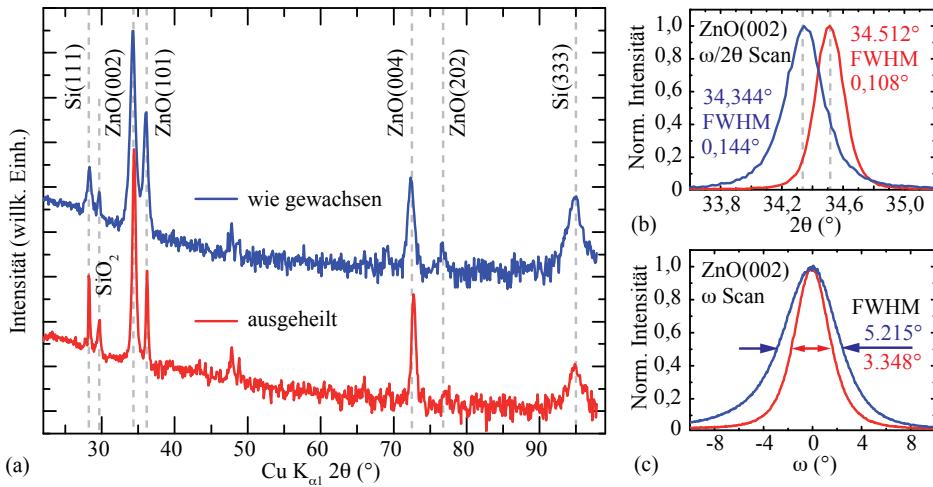


Abbildung 36: (a) HRXRD- $\omega/2\theta$ -Scan der *wie gewachsenen* (blau) und der bei 950°C ausgeheilten Probe (rot). (b) Vergrößerung der normierten ZnO(002)-Maxima im $\omega/2\theta$ -Scan. (c) Zugehörige, normierte ZnO(002)-Rockingkurven vor (blau) und nach dem Temperiern (rot). [115]

dem Literaturwert der Gitterkonstanten von Quarz überein, die mit $a_{\text{Quarz}} \approx 4,92 \text{ \AA}$ deutlich größer ist als die des ZnOs mit $a_{\text{ZnO}} \approx 3,25 \text{ \AA}$ und daher ein um 30° verdrehtes Aufwachsen begünstigt. Entsprechend erscheint die effektive Gitterkonstante des SiO_2 s als $a_{\text{Quarz},30^\circ} \approx 2,84 \text{ \AA}$. Mit einer Fehlanpassung von 12,6% ist der Unterschied der ebenen Gitterkonstanten immer noch sehr groß. Der Unterschied zwischen ZnO und dem weit verbreiteten Substratmaterial Saphir ist jedoch noch größer. [115]

Bei photonischen Bauelementen ist die Schichtdicke häufig auf Dimensionen in der Größenordnung der Wellenlänge limitiert. Insbesondere die Reduktion von Selbstabsorptionseffekten spielt eine wesentliche Rolle. Daher wurde die Schichtdicke des ZnO-Films verringert, um die Eignung für photonische Anwendungen zu untersuchen. Durch den drastischen Abfall der Lumineszenzintensität aus dem ZnO-Film bei Schichtdicken unterhalb von 50 nm wurde für den hier untersuchten Probentyp B eine Stärke von 60 nm gewählt. Den Ergebnissen aus der Studie mit Probentyp A gemäß, wurde das Ausheilen in dieser Serie schrittweise unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Da in vielen photonischen Bauelementen die aktive Schicht in eine Vielschichtstruktur eingebettet ist, werden zudem noch Einflüsse einer vor dem Ausheilen abgeschiedenen SiO_2 -Deckschicht und deren Schichtdicke untersucht. Zudem könnte die Deckschicht auch dazu beitragen, die Ausdiffusion aus dem ZnO-Film während des Ausheilprozesses zu verhindern. Weil sich oberhalb des aufgewachsenen ZnOs aber keine Silizium-Schicht befindet, kann hierbei nicht wieder die thermische Oxidation verwendet werden. Dementsprechend wurde die SiO_2 -Deckschicht in ei-

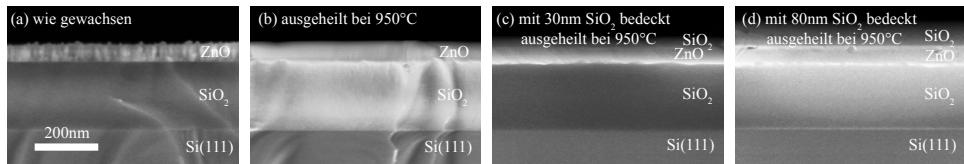


Abbildung 37: Querschnitts-REM-Aufnahmen der Bruchkanten von der *wie gewachsenen* Probe, (a) vor und (b) nach dem Temperiern sowie einer mit (c) 30 nm und (d) 80 nm SiO₂ beschichteten Proben jeweils nach dem Ausheilen. [115]

ner PECVD-Anlage bei 300°C abgeschieden. Als Präkursor-Gase fungierten dabei Distickstoffmonoxid (N₂O) und Silan (SiH₄). [115]

Mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommene Querschnittsaufnahmen an den Bruchkanten der unterschiedlichen Proben sind in Abb. 37 gezeigt. Dabei kann man einen deutlichen Übergang von der granularen Struktur der *wie gewachsenen* Schicht hin zu einer durchgängig dicht gepackten Schichtstruktur in allen drei ausgeheilten Versionen erkennen. Zusätzlich werden helle Regionen im Bereich der Grenzfläche zwischen ZnO und SiO₂ in den bedeckten Proben (Abb. 37 (c) und (d)) sichtbar, die auf elektronische Barrieren hindeuten. Diese könnten von amorphen Regionen hervorgerufen werden, die sich durch Diffusionsprozesse bilden, wie später diskutiert wird. Zudem bildeten sich auch einige Hohlräume zwischen der ZnO- und der SiO₂-Deck-Schicht, die sich u.a. auf die stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zurückführen lassen. Entsprechend sind die mit 30 nm SiO₂ beschichteten Proben nach dem Ausheilen auch deutlich rauer als alle anderen Proben. Die zugehörigen AFM-Messungen sind in Figur 38 abgebildet. [115]

Mit einer quadratischen Rauheit von 0,5 nm ist die *wie gewachsene* Probe, abgesehen von ihrer polykristallinen Struktur, fast atomar flach. Nach dem Ausheilprozess (siehe Abb. 38 (b)) erscheint der ZnO-Film als eine geschlossene Struktur mit viel größeren Korndurchmessern und einem viel kontinuierlicheren Übergang zwischen den Körnern (vgl. vergrößerten Ausschnitt von Abb. 38 (b)). Höchstwahrscheinlich ist die Oberfläche aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ZnO und SiO₂ mit vielen kleinen Rissen durchzogen. Die RMS-Rauheit dieser getemperten Schicht liegt bei 3,8 nm und ist, wie erwartet, größer als die der *wie gewachsenen* Schicht. Im Vergleich zu den mit PECVD-SiO₂ beschichteten Proben (Abb. 38 (c) und (d)) ist die Rauheit damit geringfügig höher als bei der mit 80 nm SiO₂ bedeckten und anschließend erhitzten Probe, deren RMS-Rauheit 3,0 nm beträgt, aber hingegen deutlich geringer, als die der mit nur 30 nm SiO₂ bedeckten Probe mit 5,4 nm. Die Oberflächen weisen eine vollständig andere Morphologie als die, der nicht bedeckten Schicht auf. Bei diesen Proben ist ein viel ausgeprägterer granularer Charakter erkennbar, da die SiO₂-Körner viel klarer voneinander separiert sind und einen deutlich kleineren Durchmesser haben als die ZnO-Körner. Während

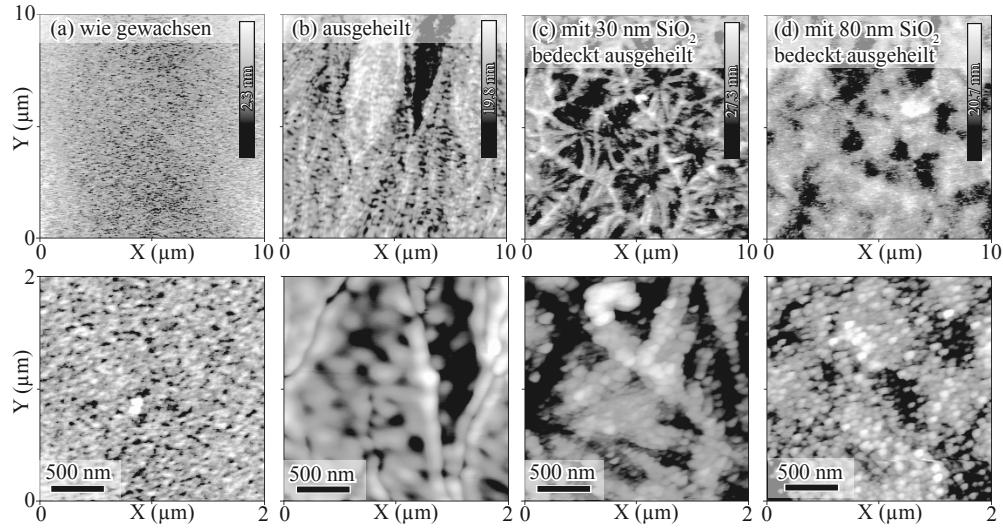


Abbildung 38: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ AFM-Bilder der *wie gewachsenen* Probe (a) vor und (b) nach dem Ausheilen sowie einer mit (c) 30 nm und (d) 80 nm SiO_2 beschichteten Probe, jeweils nach dem Tempern. Unter jedem Bild ist ein zugehöriger, vergrößerter Ausschnitt mit einer Kantenlänge von 2 μm abgebildet. [115]

die Oberfläche der Probe mit der dünneren Beschichtung facettiert erscheint, scheint die Verteilung der höheren und tieferen Regionen bei der dickeren SiO_2 -Schicht eher willkürlich zu sein. Da sich beide Proben lediglich durch die Schichtdicke des mittels PECVD abgeschiedenen SiO_2 -Films unterscheiden, lässt sich das Auftreten der einzelnen Facetten auf ein lokales Abblättern der dünnen Deckschicht zurückführen. Im Gegensatz dazu ist der 80 nm dicke Beschichtungsfilm viel stärker, wodurch der ablösende Effekt bei ihm stark verringert ist. Insbesondere in Hinblick auf photonische Anwendungen bewirken raue Oberflächen und Hohlräume an den Grenzflächen starke Streuverluste. Zudem kann eine dickere Schicht sogar Vorteile in Bezug auf die Lichtwellenleitfähigkeit und Bauelement-Stabilität besitzen. [115]

Wie auch schon beim Probentyp A sind die *wie gewachsenen* dünnen ZnO-Schichten vom Probentyp B polykristallin mit einer präferierten Ausrichtung, wie die TEM-Aufnahmen in Abb. 39 zeigen. Anhand der beiden stark ausgeprägten Reflexe (002) und (00 $\bar{2}$) im Beugungsbild 39 (a) kann man die eindeutige Vorzugsrichtung entlang der *c*-Achse des ZnOs erkennen, da alle anderen Reflexe nur sehr schwach ausgeprägt sind. In dem kleinen betrachteten Bereich finden sich neben ihnen lediglich vereinzelte, niedrig indizierte Reflexe, wie beispielsweise der der (110)-Ebenen. Durch Dunkelfeld-Aufnahmen an den zu diesen beiden Ebenenscharen gehörenden Positionen der Reflexe wird zudem das kolumnale Wachstum deutlich (Abb. 39 (c),(d)). So wachsen die ZnO-Kristallite auf dem erkennbar amorphen SiO_2 offensichtlich in Form von direkt aneinanderliegenden, weitestgehend parallelen Säulen mit Durchmessern

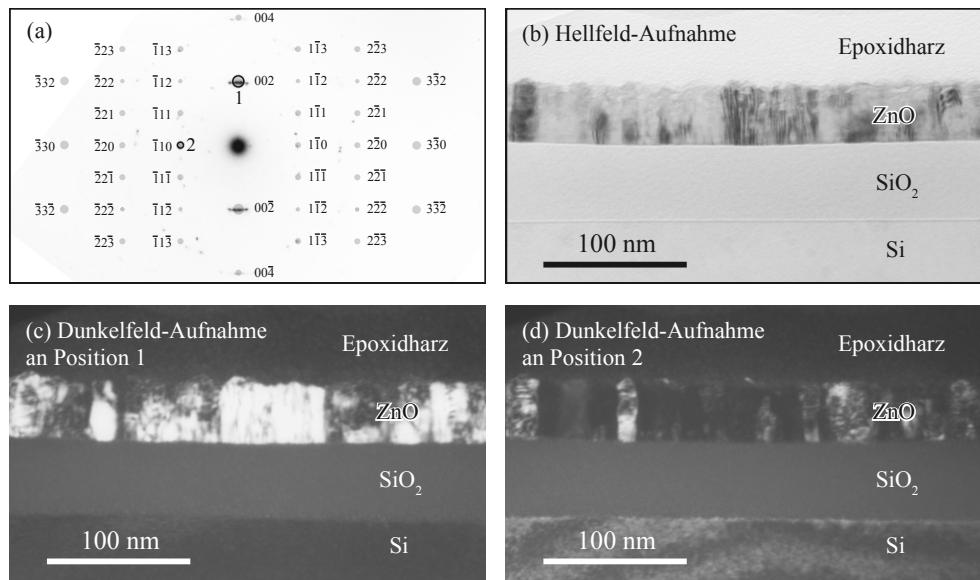


Abbildung 39: TEM-Aufnahmen von 60 nm ZnO auf thermisch gewachsenem SiO₂ auf Si(111): (a) Beugungsbild, (b) Hellfeld- und Dunkelfeld-Aufnahmen (c) an dem Reflex (002) sowie (d) an dem Reflex (110).

von etwa 20 nm, wobei die Zahl der in (002)-Richtung wachsenden Kristallite deutlich überwiegt. Aus der Krümmung der Beugungsreflexe geht jedoch hervor, dass sie keineswegs perfekt senkrecht auf der SiO₂-Oberfläche stehen, sondern leicht gegeneinander verkippt sind.

Auch die HRXRD- $\omega/2\theta$ -Scans zeigen die gleiche Ausrichtung der dünnen (Typ B), wie der bereits gezeigten dickeren (Typ A) ZnO-Schichten entlang der ZnO-*c*-Achse (Abb. 40 (a)). Beim Erhitzen verhalten sich die dünnen Schichten allerdings völlig anders: Die Dominanz der [002]-Orientierung der ZnO-Körner verringert sich deutlich, was aus der Reduktion der Intensität des ZnO(002)-Reflexes (siehe Abb. 40 (b) und (c)) hervorgeht. Bei den Proben vom Typ A, mit der größeren Schichtdicke des ZnO-Films hat sich hingegen die Intensität dieses Reflexes merklich erhöht. Da sich gleichzeitig der Reflex der [101]-Ebenen verringert hat, lässt sich daraus auf die in Abschnitt 4.3 gezeigte Kornrotationsinduzierte Koaleszenz schließen, bei der sich die einzelnen Körner durch Diffusionsprozesse drehen und dann mit den bereits entlang der *c*-Achse ausgerichteten Körnern verschmelzen. Bei den hier untersuchten dünnen ZnO-Schichten lässt sich dagegen weder in den *wie gewachsenen* noch in den ausgeheilten Proben überhaupt ein (101)-Reflex erkennen. Lediglich der ZnO(002)-Reflex lässt sich einwandfrei identifizieren. Daher kann aus der Reduktion der am Kristallgitter gebeugten Röntgenstrahlung für sämtliche Ausrichtungen des ZnOs

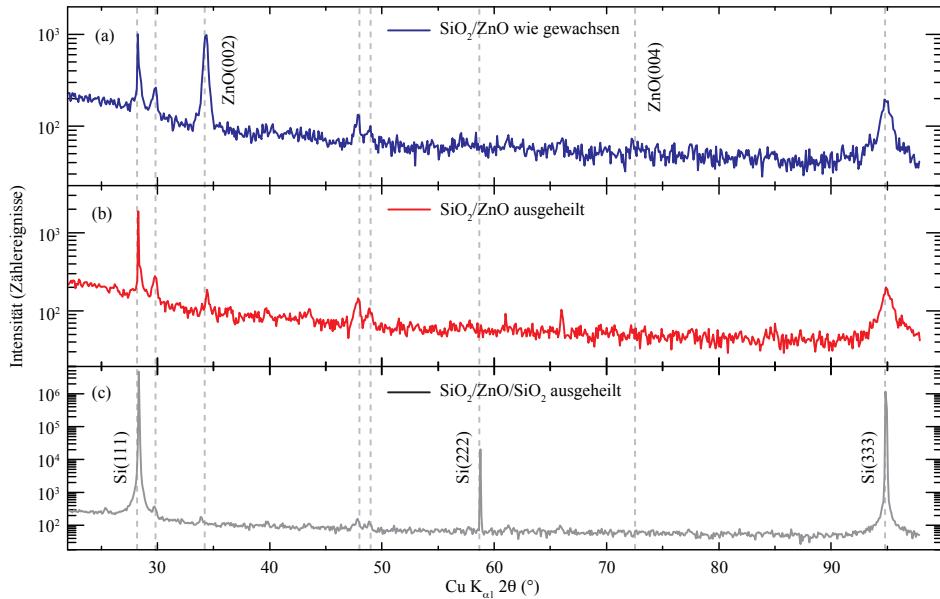


Abbildung 40: HRXRD-Diffraktogramm der nicht bedeckten, *wie gewachsenen* Probe (a) vor (blau) und (b) nach dem Ausheilen (rot). (c) $\omega/2\theta$ -Scan der mit 30 nm SiO_2 beschichteten Probe nach dem Temperiern (grau). [115]

auf die Bildung einer amorphen Phase geschlossen werden. Gleichzeitig sind in allen drei Diffraktogrammen drei weitere Reflexe bei 2θ -Winkeln von $29,80^\circ$, $47,80^\circ$ und $49,90^\circ$ zu erkennen, deren Intensität überall gleich bleibt. Da sie offensichtlich weder zum ZnO noch zum Silizium gehören, kann es sich bei ihnen höchstens um Reflexe von kleinen SiO_2 -Kristalliten in der sonst amorphen Oxidschicht oder apparative Artefakte, wie Signale vom auf der Anode abgelagerten Kathodenmaterial, handeln. Die bedeckten Proben zeigen generell das gleiche Verhalten wie die nicht beschichteten, allerdings noch viel deutlicher. Deren Diffraktogramm besteht fast ausschließlich aus den Substratreflexen, während die ZnO-Reflexe kaum zu erkennen sind. Erklären lässt sich das durch die abdeckende SiO_2 -Schicht, die nicht nur die Kornrotation hemmt, sondern zudem die Austauschdiffusion der Atome an der zusätzlichen SiO_2 -Grenzschicht ermöglicht. Nichtsdestotrotz wird die elektronische Struktur durch das Ausheilen verbessert. [115]

Das Fehlen der bandkantennahen Rekombination in der *wie gewachsenen* Probe ist viel deutlicher bei den dünnen ZnO-Filmen des Probentyps B als bei den dickeren Schichten der Typ-A-Serie. Bei den nur 60 nm dicken ZnO-Schichten ist bei Anregungsleistungen bis hin zu 16,5 mW kein (e, A^0) -Übergang zu beobachten. Die dominierende blau-violette Lumineszenz ist hier sogar etwas breiter und findet sich bei einer etwas niedrigeren Energie von 2,96 eV. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels

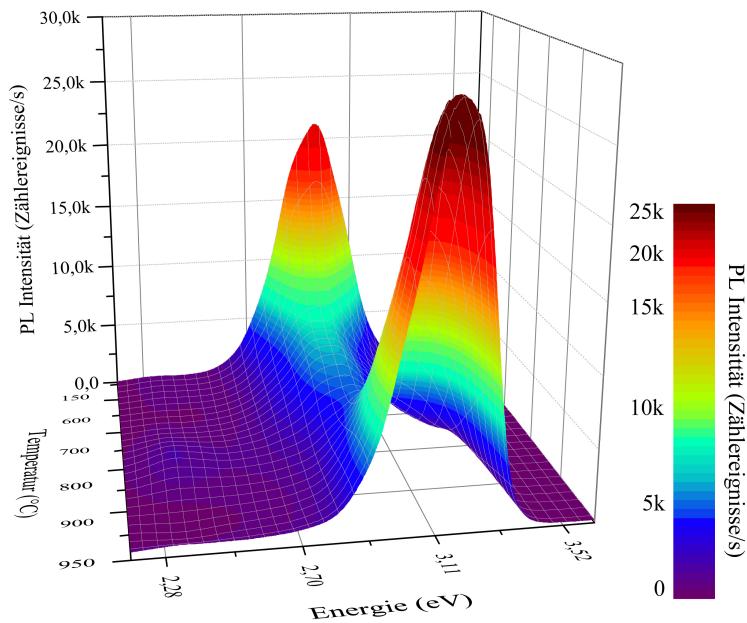


Abbildung 41: Photolumineszenzintensität der nicht bedeckten Probe als Funktion der Photonenergie und Ausheiltemperatur. Das Emissionsmaximum liegt zunächst bei 2,96 eV und verschiebt sich durch das Erhitzen auf 3,18 eV. [115]

beschrieben, ist die Assoziation mit Grenzflächendefekten plausibel und wird von den beim schrittweise Erhitzen gewonnenen Erkenntnissen über das Ausheilen gestützt. Die wesentliche Umkristallisierung beginnt dabei erst bei Temperaturen oberhalb von 800°C, woraus dann die Entwicklung der Bandkantenlumineszenz resultiert. Daher bewirkt das Ausheilen nicht nur die Änderung der Photolumineszenzintensität, sondern auch die Blauverschiebung des Intensitätsmaximums. In Abb. 41 ist allerdings nur das Verhalten der nicht bedeckten Probe mit dünnem ZnO-Film dargestellt. Die mit SiO₂ beschichteten Proben zeigen aber generell ein ähnliches Verhalten. Für einen direkten Vergleich sind die maximale PL-Intensität und die zugehörige Emissionsenergie getrennt voneinander in Abb. 42 in zwei eigenständigen Graphen als Funktion der Ausheiltemperatur sowohl für die *wie gewachsene* als auch für die mit 30 nm und 80 nm PECVD-SiO₂ beschichteten Proben gezeigt. Da der Abscheideprozess in der PECVD-Anlage bei 300°C durchgeführt wurde, sind diese Proben bereits bei dieser Temperatur thermisch behandelt worden. Zudem wurde der Prozess durch ein Plasma mit Argon (Ar) als Trägergas bei 1000 mTorr unterstützt. Bis auf diese beiden Unterschiede wurden aber alle Proben völlig identisch behandelt. Trotzdem ist das Maximum der PL-Intensität bei den bedeckten Proben viel stärker reduziert. Einschlagschäden der ZnO-Schicht durch den Beschuss mit Ionen im Plasma können nicht-strahlende Übergänge hervorgerufen haben, aber erklären nicht den Einfluss

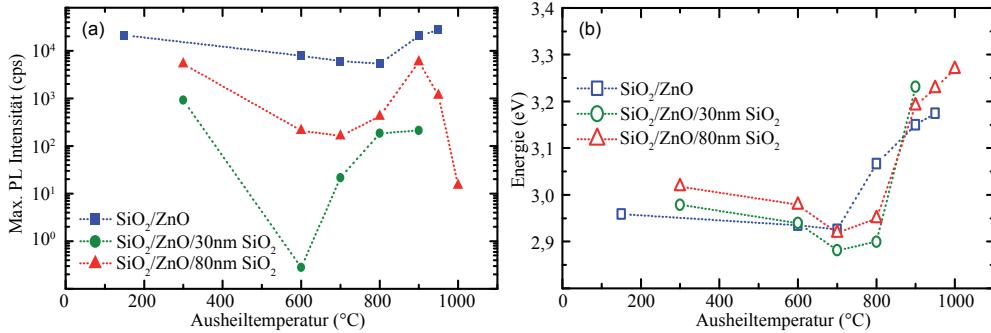


Abbildung 42: (a) Photolumineszenzintensität des Emissionsmaximums als Funktion der Ausheiltemperatur der nicht bedeckten (blaue Quadrate) und der mit 30 nm SiO₂ (grüne Kreise) und 80 nm SiO₂ (rote Dreiecke) beschichteten Proben. (b) Zugehörige Emissionsenergie des PL-Maximums in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur. [115]

der SiO₂-Schichtdicke. Erstaunlicherweise ist das Signal der mit nur 30 nm SiO₂ bedeckten Schicht bereits nach der Beschichtung deutlich schwächer als das der mit 80 nm SiO₂ bewachsenen Probe. Nach dem Ausheilen bei 600°C ist es sogar noch weiter reduziert bei einer annähernd konstanten Emissionsenergie von 2,95 eV. Während die Emissionsenergie der unbeschichteten Probe bereits bei Temperaturen über 700°C anfängt, sich in Richtung Bandkante zu verschieben, tritt dieser Effekt bei den beschichteten Proben erst ab Temperaturen oberhalb von 800°C in Erscheinung. Dann verschiebt sich die Energie allerdings von 800°C bis 900°C direkt um 0,25 bis 0,3 eV zur Bandkantenlumineszenz. Bei der unbeschichteten Probe ist dieser Übergang etwas kontinuierlicher und weniger abrupt. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die bereits erwogene Hemmung der Kornrotation durch die fixierende Deckschicht sein. Das Anwachsen der maximalen PL-Intensität ist logischer Weise stark mit der zugehörigen Emissionsenergie verknüpft. Das bedeutet, dass die höhere Intensität der beschichteten Proben zwischen 600°C und 800°C nicht mit einer verbesserten strukturellen Schichtqualität in Verbindung gebracht werden kann. Stattdessen werden in diesem Temperaturbereich wohl zunächst mehr Grenzflächendefekte durch die Behinderung der Rekristallisierung erzeugt. Darauf deutet zumindest die leichte Rotverschiebung der Photonenenergie hin. Bei der nicht beschichteten Probe, deren Freiheitsgrade an der Oberfläche nicht eingeschränkt sind, wird dieses nicht beobachtet. Zudem zeigt sie bei jeder Ausheiltemperatur die höchste Intensität. Nach dem Ausheilen bei einer Temperatur von 900°C zeigen alle Proben eine signifikante Bandkantenlumineszenz. Oberhalb von 900°C ist die Lumineszenzintensität bei den beschichteten Proben sehr stark von der Messposition abhängig und räumlich daher sehr inhomogen. [115]

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass bei den beschichteten Proben die besten reproduzierbaren Ergebnisse bei einer Ausheiltemperatur von 900°C erreicht werden. Da die Lumineszenzintensität bei den unbedeckten Proben jedoch deutlich höher ist und sich die 30 nm dicke Deckschicht sogar stellenweise von der ZnO-Schicht beim Ausheilen ablöst und eine hohe Rauheit bewirkt, erscheint es am sinnvollsten, die ZnO-Filme unbedeckt unter Sauerstoffatmosphäre zu tempern und sie erst anschließend mit SiO₂ zu beschichten. Alternativ eignet sich auch noch die mit einer dickeren SiO₂-Schicht bedeckte ausgeheilte Variante für photonische Bauelemente, wobei allerdings keine Vorteile gegenüber der unbeschichteten Probe, wie beispielsweise das Verhindern der Ausdiffusion, beobachtet wurden. [115]

5 Ladungsträgerlokalisierung in ZnO-Nanostrukturen

Mittels räumlicher Einschränkung der Ladungsträger in Halbleitermaterialien lassen sich optische und elektronische Eigenschaften der Strukturen nicht nur manipulieren, sondern auch gezielt einstellen. Dabei wird die Beweglichkeit der Ladungsträger, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, soweit reduziert, dass sie anstelle der zuvor kontinuierlichen nur noch diskrete Energien annehmen können. Da sie sich zudem nicht mehr frei in alle Raumrichtungen bewegen können, kommt es im Bereich der Einschränkung zu einer deutlichen Anhäufung der Ladungsträger. Dieses führt u. a. zu einer Erhöhung der Rekombinationswahrscheinlichkeit und damit zu einer verstärkten Lumineszenz. Für einen quantenmechanischen Einschluss mit starker Ladungsträgerlokalisierung sind allerdings sehr kleine Strukturen nötig, insbesondere beim ZnO, das bereits als Volumenmaterial eine sehr hohe Exzitonenbindungsenergie von 59 meV [28] hat. Befindet sich das Exziton zudem in einer niedrigdimensionalen Struktur wird seine Bindungsenergie sogar noch deutlich vergrößert. So wurden bereits Werte von 90 meV in ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO-Quantenfilmen [124] gemessen und mögliche Energien von mehr als 110 meV berechnet [125]. Bei den hierfür zugrunde liegenden Wannier-Mott-Exzitonen lässt sich die Bindungsenergie E_x eines Exzitons der Quantenzahl n analog zum Wasserstoffatom gemäß

$$E_x = \frac{\mu^* e_0^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon_r^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (89)$$

berechnen, wobei $\mu^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ die effektive reduzierte Masse des Elektron-Lochpaars ist.¹¹ Die Ausdehnung eines solchen Exzitons im Grundzustand $n = 1$ lässt sich entsprechend über den mit der Bindungsenergie verknüpften Bohrradius

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{\mu^* e_0^2} \quad (90)$$

abschätzen. Er beträgt im ZnO-Volumenkristall etwa 2,4 nm. Um eine Ladungsträgerlokalisierung im ZnO zu erreichen, müssten die Strukturen daher in der Größenordnung weniger Gitterkonstanten liegen. Trotz zahlreicher Berichte über selbstorganisiert gewachsene, eindimensionale ZnO-Nanostrukturen wurden in ihnen noch keine Quanteneffekte aufgrund der eingeschränkten Dimension beobachtet, da sie entweder zu groß oder zu inhomogen in ihrer Größe sind. Künstlich, durch nachträgliche Strukturierung solche Quantenstrukturen herzustellen ist ebenfalls höchst

¹¹Die Übergangsenergie bzw. die Energie des bei der Rekombination eines Exzitons ausgesendeten Photons setzt sich aus der Bandlücken- (E_g), der Bindungs- (E_x) und der kinetischen Energie (E_{kin}) des Exzitons gemäß $\hbar\omega = E_g - E_x + E_{kin}$ zusammen. Werden zusätzlich Phononen emittiert, so muss deren Energie E_{Phonon} multipliziert mit ihrer Anzahl m noch von $\hbar\omega$ abgezogen werden [126].

ambitioniert, da selbst mittels Elektronenstrahlen Strukturen kleiner als etwa 10 nm nicht lithographierbar sind.

5.1 ZnO-Quantendrähte

Eine Möglichkeit, dennoch eindimensionale ZnO-Strukturen mit Ladungsträgerlokalisierung zu realisieren, besteht hingegen in dem Überwachsen vorstrukturierter Siliziumproben. So entsteht entlang der Grenzlinie zweier, durch nass-chemisches Ätzen freigestellter, Si(111)-Oberflächen ein ausschließlich durch die elektronische Struktur, und nicht durch die Morphologie definierter, eindimensionaler Quantendraht (zum besseren Verständnis ist in Abb. 43 eine Prinzipskizze gezeigt). Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse wurden gemeinsam mit Philipp Kröger [128] erzielt und in [127] veröffentlicht.

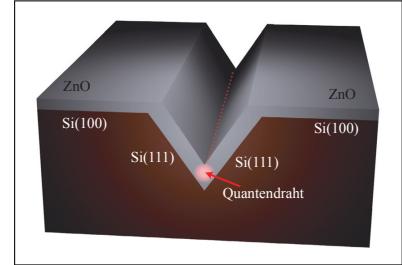


Abbildung 43: ZnO-Quantendraht. [127]

5.1.1 Bandstruktur an der ZnO-Silizium-Grenzschicht

Um das Zustandekommen der Ladungsträgerlokalisierung zu verstehen, muss man zunächst die Banddiagramme der beiden Materialien ZnO und Silizium betrachten. Während ZnO als direkter Halbleiter das Bandlückenminimum, entsprechend dem in Abb. 14 (a) gezeigten Verlauf, direkt am Γ -Punkt hat, ist die Situation beim Silizium komplexer. Hier liegt das Leitungsbandminimum zwischen Γ - und X -Punkt, das Valenzbandmaximum verbleibt jedoch am Γ -Punkt. Dadurch besitzt Si eine indirekte Bandlücke von 1,1 eV [129]. Bei einem Heteroübergang zwischen Si und ZnO

muss jedoch die Lage der Bänder im Zentrum der Brillouin-Zone betrachtet werden, in dem die Bandlücke des Siliziums mit $E_{Si,\Gamma_1} = 3,4$ eV [130] deutlich größer ist, wie man anhand von Abb. 44 erkennen kann. Für das Ausrichten beider Bandstrukturen aneinander ist die jeweilige Lage der Ladungsneutralitätsenergie E_{BP} (BPE, engl. branch-point energy) ausschlaggebend. Sie gibt den Punkt an, der genau in der Mitte zwischen den negativen Ladungen im Leitungsband inkl. Donatorniveaus und den positiven Ladungen mit Akzeptorniveaus im Valenzband liegt. Er wird da-

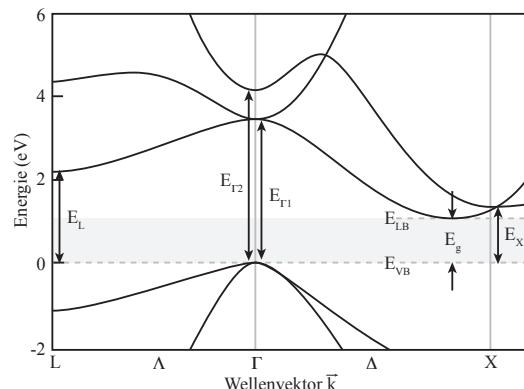


Abbildung 44: Banddiagramm von Silizium (frei nach [131]).

her auch als Ladungsneutralitätspunkt (engl. charge neutrality point) bezeichnet. Sie wird im Volumenmaterial von der Valenzbandkante E_{VB} als Referenzpunkt angegeben. Im Silizium liegt sie bei 0,30 eV [132]. Beim ZnO findet man jedoch unterschiedliche Werte für E_{BP} : Bei frei liegender Oberfläche liegt laut DFT-Berechnungen mit HSE-(Hyde-Scuseria-Ernzerhof) und GW-Näherung der Ladungsneutralitätspunkt innerhalb des ersten Leitungsbandes bei 3,4 eV [14]. Hingegen berichten M. W. Allen und S. M. Durbin von einer Verschiebung in die Bandlücke an einer ZnO-Metall-Grenzfläche [133]. Aufgrund der Anwesenheit eines Heteroübergangs zwischen ZnO und Silizium wird in diesem Fall die von W. Mönch für Heterostrukturen empirisch bestimmte BPE von 2,79 eV [132] angenommen, die sich damit innerhalb der Bandlücke befindet. Dadurch liegt an der Kontaktgrenze die Leitungsbandunterkante vom ZnO 2,55 eV unterhalb derer des Siliziums am Γ -Punkt. Der Unterschied zwischen den Lagen der Valenzbandoberkanten beträgt entsprechend 2,49 eV, wie in Abb. 45 (a) dargestellt. Es kommt demnach zu einem deutlichen Versatz der beiden Bänder an der Grenzfläche. Durch das im ZnO eingebaute elektrische Feld aufgrund seiner Polarität entlang der c -Achse weisen die Bänder dort eine deutliche, lineare Steigung auf. Entsprechend entsteht im ZnO an der Grenzfläche ein dreieckiger Potentialtopf im Leitungsband mit endlich hohen Barrieren. Die Elektronen im Leitungsband des ZnOs sammeln sich daher an der für sie energetisch günstigsten Lage, was eine dortige Ladungsträgerlokalisierung mit diskreten Energieniveaus zur Folge hat. Zur Veranschaulichung ist dieses in Abb. 45 (b) skizziert. Dieses zunächst zweidimensionale Elektronengas wird durch die Strukturierung des Siliziums zu einem V-förmigen Graben entlang der Linie, an der die beiden Si(111)-Flächen aufeinandertreffen, auf eine Dimension reduziert.

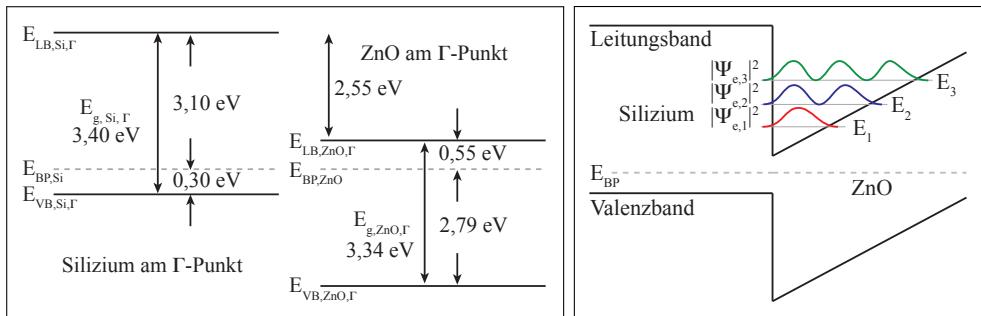


Abbildung 45: (a) Lage der Bandlücken und Nullpunktsenergien von Silizium und ZnO. (b) Bandstruktur an der Grenzfläche von Silizium und ZnO. (frei nach [128])

5.1.2 Herstellung von ZnO-Quantendrähten in V-Gräben

Die ZnO-Quantendrähte wurden auf Basis eines einkristallinen Si(001)-Wafers hergestellt, der zunächst wie bei den auf SiO₂ gewachsenen Schichten gereinigt, vom natürlichen Oxid befreit und anschließend gezielt thermisch oxidiert wird. Auf die in trockener Sauerstoffatmosphäre gewachsene, 200 nm dicke SiO₂-Schicht werden anschließend 800 μ m lange und 2 μ m bis 50 μ m breite, rechteckige Streifen optisch lithographiert. Diese werden in einem trockenchemischen, CHF₃ basierten Plasmaätzprozess vollständig, bis zum Erreichen der Si(001)-Oberfläche in die SiO₂-Schicht übertragen. In dem folgenden nasschemischen Ätzprozess in verdünnter KOH-Lösung dient das SiO₂ als Hartmaske, so dass das Silizium lediglich in den unterschiedlich breiten Streifen angegriffen werden kann. Da die nasschemische Ätzrate von Silizium mit KOH sehr stark von der kristallographischen Richtung abhängig ist, entstehen V-förmige Gräben, deren Seitenflächen die (111)-Ebenen des Siliziums sind. Auf ihnen lässt sich ZnO, wie bereits beschrieben, wegen der hexagonalen Anordnung der Siliziumatome trotz des großen Unterschieds der Gitterkonstanten wachsen. Allerdings findet das Wachstum nicht zweidimensional-pseudomorph, sondern polykristallin statt. Vor dem Überwachsen wird noch die SiO₂-Maske in gepufferter Flussäurelösung entfernt, so dass lediglich die vorstrukturierte, Wasserstoff passivierte Siliziumprobe zurück bleibt.

Das Wachstum findet dann, ähnlich dem Prozess auf den unstrukturierten Si(111)-Proben, in der MBE statt. Zuvor wird wieder die Wasserstoffpassivierung bei 750°C 5 min lang abgedampft und durch das Massenspektrometer kontrolliert. Die unmittelbar vor dem Wachstum erfolgende Abscheidung von Zink soll ein ungewolltes Oxidieren des Siliziums im Sauerstoffplasma verhindern. Anschließend wird eine 80 nm dicke ZnO-Schicht ohne Substratrotation auf der Si(001)-Oberfläche unter stöchiometrischen Bedingungen gewachsen. Durch das in Kapitel 4.3 beschriebene Ausheilverfahren wird durch die damit verbundene Rekristallisation die strukturelle und elektronische Qualität der ZnO-Schicht *ex-situ* verbessert. [127]

5.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Die fertige Schichtstruktur weist in den V-Gräben, wegen der festgelegten Zellgeometrie und ausgebliebenen Rotation, eine leichte Asymmetrie auf. Das bedeutet im Detail, dass auf der einen Si(111)-Seitenfläche eine etwas dickere Schicht ZnO (65 nm) gewachsen ist als auf der ihr gegenüber liegenden Seite (40 nm). Im Vergleich zur Schichtdicke der ZnO-Schicht auf der Si(100)-Oberfläche (80 nm), sind jedoch beide seitlich gewachsenen Filme dünner, wie REM-Aufnahmen eines Querschnitts durch die Gräben zeigen (Abb. 46 (a)). Die morphologische Struktur wurde zudem mittels Raster-Laser-Mikroskopie (LSM, engl. laser scanning microscopy) gemessen. Sie ermöglicht einen direkten Zugang zu Größen wie der Grabentiefe, ohne die Proben dazu brechen zu müssen. Durch die Kombination mit dem Auflichtmikroskopbild ent-

steht ein dreidimensionales Abbild der Struktur in der realen, optischen Erscheinung. Das in Abb. 46 (b) gezeigte LSM-Bild wurde nach dem thermischen Ausheilen aufgenommen. Man erkennt auf der Si(100)-Oberfläche eine deutlich Facettenstruktur, die derer im erhitzten $\text{SiO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ -System mit dünner Deckschicht ähnelt und auf ein lokales Abplatzen der hexagonalen ZnO-Schicht auf der kubischen Silizium-Oberfläche zurückgeführt werden kann. Eine wesentliche Rolle spielen dabei natürlich auch die stark unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Materialien. Beide Messungen bestätigen zudem die Ausbildung der beiden Si(111)-Seitenflächen durch die Übereinstimmung des gemessenen mit dem berechneten Winkel zwischen den beiden Netzebenenscharen $\{100\}$ und $\{111\}$ (die Rechnung findet sich im Anhang).

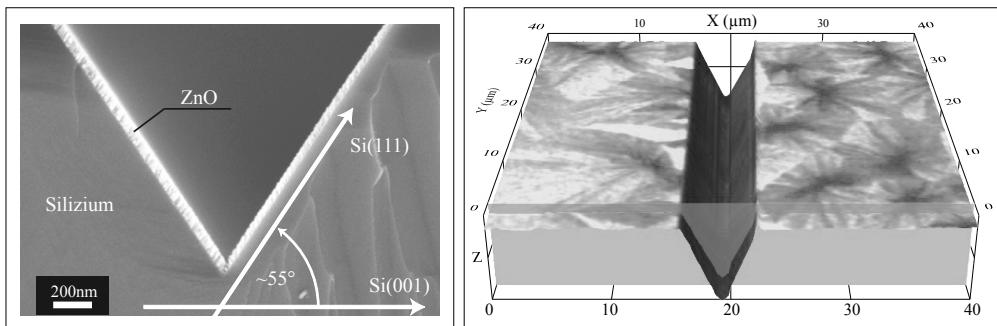


Abbildung 46: (a) REM-Aufnahme von der Bruchkante durch einen V-Graben nach dem Überwachsen mit ZnO [127]. (b) LSM-Aufnahme der Topologie mit optischem Erscheinen nach dem Ausheilen.

Um nun die elektronische Struktur zu den ZnO-Nanostrukturen in den Gräben zu untersuchen, wurden mit dem unter Abschnitt 3.1 beschriebenen PL-Aufbau ortsauflöste Mikrophotolumineszenz-Messungen durchgeführt. Der ausschließlich beugungsbegrenzte Fokuspunkt wurde dabei mittels piezoelektrischer Versteller senkrecht durch den Graben gefahren, in dessen Zentrum sich der Quantendraht befindet. Die aufgenommenen Spektren sind in Abb. 47 über der Photonenenergie und der Messposition aufgetragen. Letztere ist, ausgehend von der Mitte des V-Grabens, in positiver und negativer Richtung in Mikrometern angegeben. Zur Verdeutlichung ist auch der Verlauf der Struktur mit seinen fünf charakteristischen Bereichen skizziert. [127]

Diese Bereiche lassen sich auch im Verlauf des PL-Signals deutlich voneinander unterscheiden. Auf der Oberseite der Si(100)-Probe (Bereich A und E) ist trotz höchster Schichtdicke der ZnO-Schicht nur eine mittlere Intensität der bandkantennahen Rekombination zu erkennen. Dieses kann man auf den Unterschied der beiden Kristallsymmetrien zurückführen, die zwangsläufig das Wachstum einer extrem polykris-

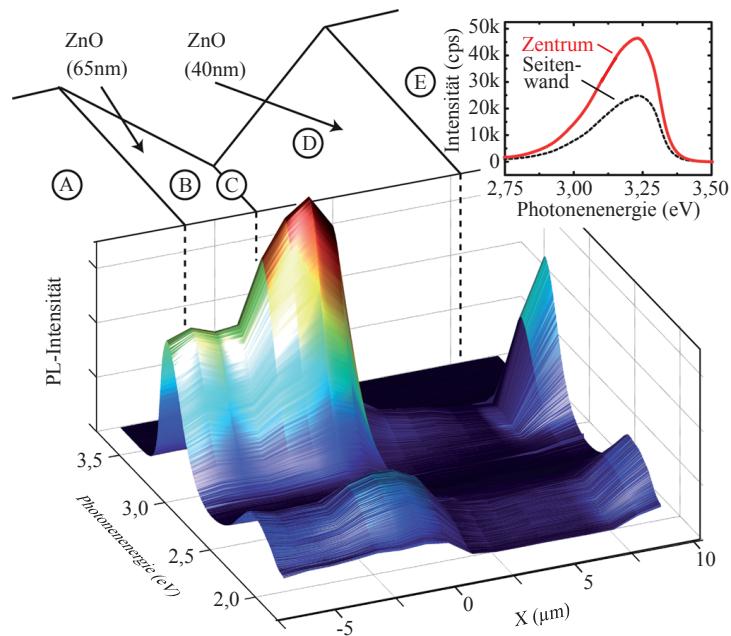


Abbildung 47: Mikrophotolumineszenz-Linienabtastung quer durch die ZnO/Si-V-Graben-Struktur bei Zimmertemperatur. [127]

tallinen ZnO-Schicht bewirken. Dadurch kommt es zu deutlichen Verlusten, die durch Streuung und Defekte entstehen. Im Bereich B, der 65 nm dicken ZnO-Schicht auf der schrägen Si(111)-Fläche, steigt die Lumineszenz wegen der höheren Kristallqualität trotz geringerer Schichtdicke merklich an und weist im Zentrum des Grabens (C) ein eindeutiges Maximum auf. Der fortlaufende Bereich D auf zweiten Si(111)-Seitenfläche erscheint in der Photolumineszenz fast vollständig dunkel. Ursache hierfür ist die mit 40 nm sehr dünne ZnO-Schicht. Wie bereits in Kapitel 4.4 beschrieben, ist die Lumineszenzintensität von ZnO-Schichten, die dünner als 50 nm sind, extrem gering. Auf der zum Bereich A äquivalenten Probenoberfläche E ist dann wieder eine mittlere Intensität zu beobachten. Dabei ist die bandkantennahe Rekombination mit 3,24 eV gegenüber dem Literaturwert etwas rot-verschoben, was möglicherweise auf eine geringe Verspannung zurückzuführen ist. Die grün-gelbe Defektlumineszenz bei 2,3 eV ist in allen Bereichen deutlich geringer als die Bandkantenrekombination. Das für die Ladungsträgerlokalisierung charakteristische Merkmal ist in diesem Fall die deutliche räumliche Änderung der PL-Intensität im Zentrum des V-Grabens. Ohne eine solche wäre hier keine Zu-, sondern eine Abnahme der Intensität zu erwarten gewesen. Genauer gesagt müsste die Intensität exakt zwischen dem Wert auf der mit 65 nm ZnO bewachsenen Si(111)-Seitenwand (Bereich B) und dem auf der gegenüberliegenden nur 40 nm starken ZnO-Schicht (Bereich D) liegen. Erklären lässt sich

dieses mit der Größe des Anregungsbereiches ($\varnothing \approx 720$ nm), dessen Ausdehnung die eines Exxitons ($a_0 \approx 2,4$ nm) bei Weitem übersteigt. Damit tragen beide Seitenflächen gleichviel zur Lumineszenz bei. Da diese auf der D-Seite fast verschwindet, sollte ohne Ladungsträgerlokalisierung die Intensität im Zentrum des Grabens etwa halb so groß sein wie auf Fläche B. Sind im Zentrum des Grabens jedoch viele Elektronen stark lokalisiert, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Loch eines, durch die optische Anregung mit dem Laser generierten, Elektron-Loch-Paars an dieser Stelle ein Elektron zum Rekombinieren findet, stark erhöht. Zusammen mit den in Abschnitt 5.1.1 angestellten Überlegungen zur Bandstruktur spricht das klar für eine Ansammlung von Elektronen am ZnO/Si-Übergang im Zentrum des V-Grabens. Dieses ist schon bei Zimmertemperatur möglich, da die Barrierenhöhe für die im ZnO angeregten Elektronen zum Silizium mit etwa 2,55 eV deutlich größer als $k_B T$ ist. Selbst in dem Fall, dass sich durch Diffusion eine schmale, isolierende Schicht zwischen den beiden Materialien gebildet haben sollte, würde diese die Bandstruktur nicht wesentlich ändern.

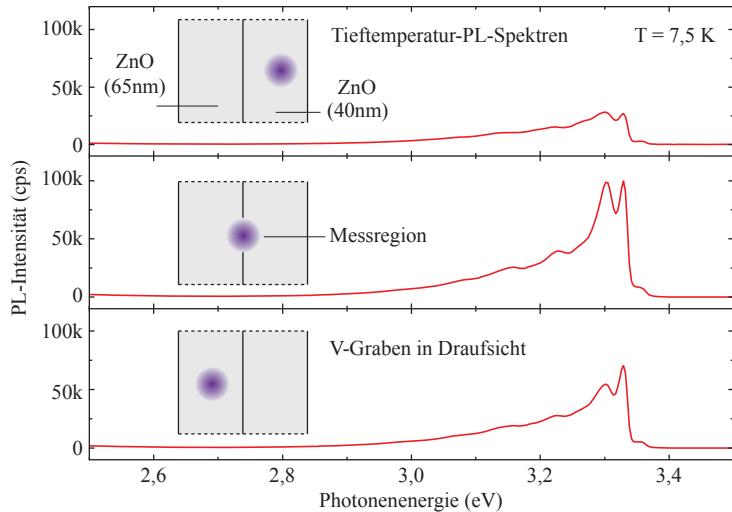


Abbildung 48: Mikrophotolumineszenz-Spektren bei tiefen Temperaturen von ca. 7,5 K. Die Intensität der bandkantennahen Rekombination ist in dem Zentrum des Grabens (mittleres Spektrum) deutlich größer als auf den beiden Seitenflächen. [127]

Da trotz der bereits bei Zimmertemperatur vorliegenden Lokalisierung der Elektronen nicht die einzelnen Energieniveaus gemessen werden können, wurde die ortsaufgelösten Photolumineszenzmessungen bei niedrigen Temperaturen von $T = 7,5$ K wiederholt. Ein Vergleich der Spektren auf den beiden Seitenflächen des Grabens und in dessen Mitte ist in Abb. 48 gezeigt. Auch hier lässt sich wieder ein klares

Intensitätsmaximum im Zentrum der Struktur erkennen. Zusätzlich haben sich aber auch zwei deutlich separierte Maxima ausgebildet, deren Abstand ungefähr 25 meV beträgt. Zwar sind sie auch in den Spektren der beiden Seitenflächen sichtbar, doch ist wegen des Bandverlaufes am Heteroübergang auch dort eine dreieckige Potentialmulde für Elektronen im Leitungsband vorhanden. [127]

5.1.4 Vergleich mit Computersimulationen

Um besser beurteilen zu können, ob die beiden gemessenen Maxima tatsächlich zu den einzelnen Energieniveaus der Elektronen im Grund- und ersten angeregten Zustand im dreieckigen Potentialtopf gehören, wurde die Poisson-/Schrödinger-Gleichung selbstkonsistent in zwei Dimensionen gelöst [134]. Da das elektrische Polarisationsfeld im ZnO nicht automatisch berücksichtigt wird, wurde es durch zwei Flächenladungsdichten von $\sigma = \pm 0,0235 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ an den Grenzflächen der ZnO-Schicht künstlich simuliert. Ihnen entspricht ein elektrisches Feld der Stärke $F = 2\sigma/\epsilon_0\epsilon_r = 6,8 \text{ V/cm}$ mit $\epsilon_r = 7,77$ entlang der [0001]-Richtung [135]. Wegen der stark beschränkten Ausdehnung der Elektron/Loch-Wellenfunktion von etwa 10 nm, können die ZnO-Schichten an der Si(100)-Probenoberfläche auf beiden Seiten des Grabens vernachlässigt werden. Diese liegen so weit von dem im Zentrum des V-förmigen Grabens erwarteten Leitungsbandminimum entfernt, dass sie keine Rolle spielen. Zudem ist ihre Struktur wegen der unpassenden Oberflächensymmetrie des Substrates nur unzureichend einkristallin. Daher wurden die Berechnungen für einen deutlich kleineren Bereich als den des vollständigen V-Grabens durchgeführt, der aber immer noch wesentlich größer als die Wellenfunktion ist. Auch die reale Geometrie der beiden unterschiedlichen Schichtdicken auf den Seitenflächen wurde berücksichtigt. In Abb. 49 ist das Ergebnis der Rechnung für Elektronen (a) und schwere Löcher (b) getrennt voneinander dargestellt. In beiden Fällen ist eine deutliche Lokalisierung der Ladungsträger zu erkennen, die allerdings sehr weit auseinander liegen. Ursache hierfür ist die Anwesenheit des internen, elektrischen Feldes im ZnO. Allerdings ist die Lebensdauer der Elektron-Loch-Paare im ZnO mit weniger als 300 ps sehr gering, so dass sie schneller rekombinieren als durch die Struktur zu diffundieren. Die energetische Aufspaltung der Elektronen im Leitungsband zwischen Grund- und erstem angeregtem Zustand beträgt den Berechnungen zufolge 25,18 meV. Sie stimmt damit sehr gut mit dem experimentell aus den Tieftemperatur-PL-Messungen ermittelten Wert überein.

Somit kann wegen des großen Versatzes der Bandstrukturen im ZnO/Si-System durch das Überwachsen von bereits relativ großen Strukturen eine eindimensionale Ladungsträgerlokalisierung erzielt werden. [127]

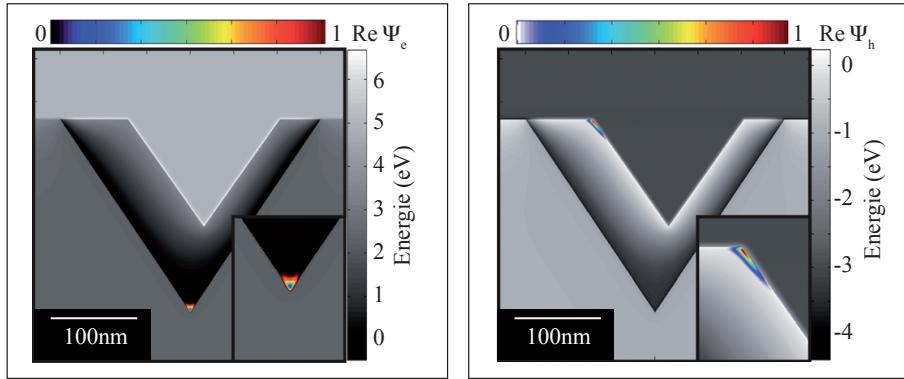


Abbildung 49: 2D, selbstkonsistente Berechnungen: (a) Leitungsband, elektronischer Grundzustand, (b) Valenzband, Grundzustand der schweren Löcher. [127]

5.2 Ternäre ZnO-basierte Quantenfilme

Ladungsträgerlokalisierung kann man auch in zwei Dimensionen in einem von zwei Schichten größerer Bandlückenenergien eingebetteten Film erreichen. Ein solcher Quantenfilm lässt sich durch gut kontrolliertes, epitaktisches Wachstum herstellen. Dabei müssen bei ZnO-basierten Systemen ternäre Verbindungen mit einlegiertem Magnesium (Mg), Cadmium (Cd) [29] oder Beryllium (Be) [136, 137] verwendet werden, da die entsprechenden binären Oxide eine stark unterschiedliche Gitterkonstante und sogar eine andere Kristallstruktur aufweisen.

Der Effekt der gesteigerten Photolumineszenzintensität wird durch die Verwendung mehrerer Potentialtöpfe direkt hintereinander noch verstärkt. Sie werden als Vielfach- oder Multi-Quantenfilm (MQW, engl. multi quantum well) bezeichnet.

5.2.1 Wachstum eines ZnO-Multi-Quantenfilmes

Die hier vorgestellten Quantenfilmstrukturen wurden nicht wie die bisher gezeigten Ergebnisse auf Si-basierten Substraten gewachsen, sondern auf ZnO selber. Die Homoepitaxie wurde in diesem Fall vorgezogen, um Problemen bei der Anpassung der unterschiedlichen Gitterkonstanten vorzubeugen. Sie soll allerdings lediglich als Voraarbeit gelten, um zu zeigen, dass bei photonischen Bauelementen, die auf vorstrukturierten Si- und SiO₂-Substraten basieren, die Selbstabsorption durch Implementierung eines Quantenfilmes verringert werden kann. Gleichzeitig führt die Lokalisierung der Ladungsträger dann auch zu einer höheren Rekombinationsrate und damit zu einer gesteigerten Lumineszenzintensität.

Da hydrothermal gezüchtete, einkristalline ZnO-Substrate für einen Großteil der infraroten Wärmestrahlung transparent sind, wurden die Substrate vor dem Wachstum rückseitig mit Molybdän beschichtet. Das Molybdän absorbiert dann die thermische

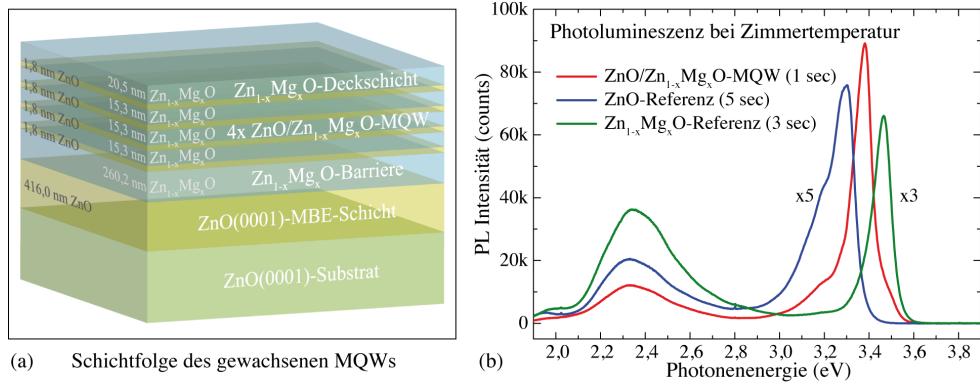


Abbildung 50: (a) Schematische Skizze der mehrfachen Quantenfilm-Struktur und (b) dessen Photolumineszenzspektrum (rot) im Vergleich zu den einzelnen Referenzschichten (blau und grün) bei Zimmertemperatur.

Strahlung der Substratheizung in der MBE und erwärmt dadurch das sonst durchsichtige Substrat homogen. So konnte es im Vakuum zunächst bei 700°C 15 min lang im Sauerstoffplasma gereinigt und sauerstoffterminiert werden. Anschließend wurde die Temperatur auf die Wachstumstemperatur von 450°C gesenkt. Der Sauerstofffluss betrug während des Wachstums 1,0 sccm, die zu den Materialflüssen äquivalenten Drücke waren $2,4 \cdot 10^{-7}$ Torr beim Zink und $2,1 \cdot 10^{-8}$ Torr beim Magnesium. Auf dem Substrat wurden dann erst eine 416 nm dicke ZnO -Schicht und darüber eine 260 nm dicke $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Schicht gewachsen. Anschließend folgten vier einzelne Quantenfilme aus einer jeweils 1,8 nm dünnen ZnO -Schicht umgeben von 15,3 nm starken $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Barrieren. Die letzte ZnO -Schicht wurde dann mit einer 20,5 nm dicken $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Schicht bedeckt. In der Vakuumkammer herrschte ein Hintergrunddruck von etwa $1,0 \cdot 10^{-9}$ Torr vor und $1,3 \cdot 10^{-5}$ Torr während des Wachstums. Der Magnesiumgehalt aller $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Schichten beträgt etwa 10%. Eine schematische Anordnung der Schichtfolge ist in Abb. 50 (a) gezeigt.

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Photolumineszenzintensitäten der Quantenfilmprobe und den beiden Referenzproben wurden bei Zimmertemperatur aufgenommen und sind in Abb. 50 (b) gemeinsam in einem Diagramm über der Photonenergie aufgetragen. Da nur eine konstante Magnesiumkonzentration von $x \approx 0,1$ für sämtliche Barrieren in der vierfachen Quantenfilmstruktur verwendet wurde, dient eine einzelne Probe, die mit identischen Parametern gewachsen wurde, als Referenz. Man erkennt deutlich, dass durch die Legierung mit Magnesium die Bandlücke der ternären $\text{Zn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}$ -Probe auf 3,47 eV vergrößert wurde (grünes Spektrum), wohingegen die des binären Zinkoxids weiterhin konstant bei 3,30 eV liegt (blaues Spektrum). Entsprechend sind die band-

kantennahen Rekombinationsenergien der beiden als Referenz für den Quantenfilm gewachsenen Proben mit jeweils nur einem der beiden Materialien mit etwa 170 meV Unterschied klar voneinander getrennt. Die Emission der Quantenfilmprobe liegt hingegen weder bei der einen noch bei der anderen Energie, sondern mit 3,38 eV zwischen

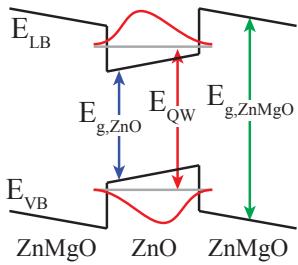


Abbildung 51: Quantenfilm. Zustandsdichte erhöht sich daher stufenförmig und der energetisch niedrigste Zustand liegt nicht mehr, wie im Volumenmaterial, bei Null (vgl. Abb. 5). Eine entsprechende, schematische Skizze ist in Figur 51 abgebildet.

Wie bereits in Abschnitt 5.1 erwähnt, existiert im ZnO aufgrund der hexagonalen Kristallstruktur ein elektrisches Polarisationsfeld in *c*-Richtung. Dieses führt zu einer räumlichen Trennung der Ladungsträger, da Elektronen von dem Feld in die eine, Löcher hingegen in die andere Richtung gezogen werden. Entsprechendes äußert sich in einem schrägen Verlauf der Bandkantenminima und -maxima, wie in Abb. 51 illustriert. Da in einem Quantenfilm die Ladungsträger durch die Potentialbarrieren eingeschränkt sind, bleiben die Exzitonen i. d. R. gebunden, der sog. quantenbeschränkter Stark-Effekt (QCSE, engl. quantum confined Stark effect) führt aber zu einer Absenkung ihrer Energien. Abhängig von der Dicke des Quantenfilms verringert sich gleichzeitig mit sinkendem Überlappintegral die Rekombinationswahrscheinlichkeit. Entsprechend steigt die Lebensdauer deutlich an. Daher sollte bei Quantenfilmen aus polaren Materialien der Einfluss des quantenbeschränkten Stark-Effektes beachtet werden. Dabei spielen neben der materialabhängigen Feldstärke auch die Dimensionen des Quantentroges eine Rolle.

Im Falle des vorliegenden mehrfach Quantenfilms aus ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO ist das elektrische Polarisationsfeld zwar nicht zu vernachlässigen, aber deutlich kleiner als das vergleichbarer GaN/Ga_{1-x}Al_xN-Quantenfilme [138]. Hingegen liegen die Maße der verwendeten Quantentröge weit außerhalb der Bereiche, in denen der quantenbeschränkte Stark-Effekt sich bemerkbar macht. So ist die jeweilige Filmdicke mit 1,8 nm deutlich kleiner, als der von C. Morhain *et al.* [139] im selben Materialsystem benannte Wert von 3 nm. Ebenso liegt die mit der Barrierenhöhe korrelierende Magnesiumkonzentration mit 0,1 bei einem sehr niedrigen Wert. Gemäß T. Makino *et al.* muss der Stark-Effekt bei Konzentrationen von x=0,12 [140] nicht berücksichtigt werden. In [138] wird sogar x=0,2 als oberer Grenzwert angegeben. Daher ist

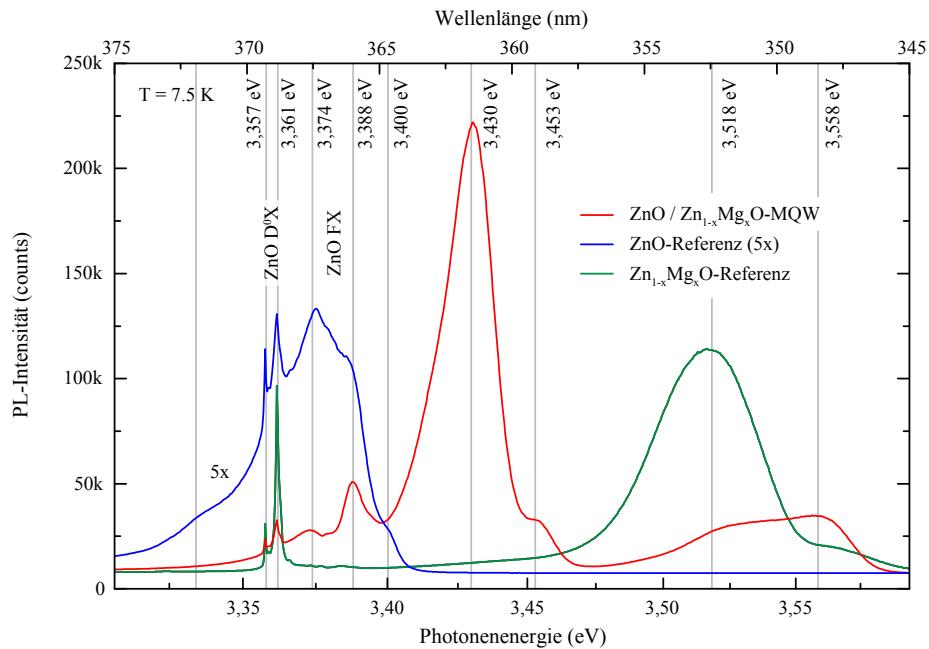


Abbildung 52: Tieftemperatur-Photolumineszenzspektren der MQW-Probe (rot) und der ZnO- (blau) und $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Referenzschichten (grün) bei 7,5 K.

hier keine wesentliche Verschiebung durch den quantenbeschränkten Stark-Effekt zu erwarten.

Somit stellt bereits die gemessene Wellenlänge der Lumineszenz zwischen den Längen der Referenzmaterialien ein eindeutiges Indiz für das Vorliegen eines quantenmechanischen Einschlusses dar. Ein zusätzliches Merkmal ist aber auch die im Vergleich zu den Referenzproben deutlich gesteigerte PL-Intensität. So ist die maximale Intensität der MQW-Probe mehr als dreimal höher als die der $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Referenz und mehr als fünfmal so hoch wie bei der ZnO-Referenzprobe. Letztere weist allerdings ein deutlich breiteres Maximum auf, weshalb die integrale Intensität bzw. Anzahl der emittierten Photonen etwa derer der $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Referenzprobe entspricht.

Bei der gesteigerten Lumineszenz gegenüber den Referenzschichten spielen mehrere Aspekte eine Rolle: 1. Die in beiden Materialien des Vierfach-Quantenfilms über die Bandkanten angeregten Ladungsträger relaxieren allesamt in den Zustand der niedrigsten Energie. Dieses ist sowohl für Elektronen als auch für Löcher, der jeweilige Grundzustand innerhalb des Quantenfilms. Da beide Sorten von Ladungsträgern dort zumindest entlang der Wachstumsrichtung am selben Ort, der nur $1,8$ nm dünnen ZnO-Schicht, lokalisiert sind, steigt die Wahrscheinlichkeit der Rekombination signifikant an. 2. Die durch nichtstrahlende Stoßprozesse aus den $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Schichten in die QW-Bereiche relaxierten Ladungsträger haben dabei so viel Energie

abgegeben, dass die bei ihrer Rekombination frei werdende Energie nicht mehr ausreicht, um erneut Ladungsträger über die Bandkante anzuregen. Dieses ist theoretisch nur noch innerhalb der ZnO -Schichten möglich, die aber deutlich dünner sind als die sie umgebenden $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Schichten. Es werden entsprechend deutlich weniger emittierte Photonen wieder absorbiert, da das $Zn_{1-x}Mg_xO$ für ihre Wellenlänge transparent ist.

Besonders deutlich wird die fehlende Möglichkeit der Reabsorption im $Zn_{1-x}Mg_xO$, wenn man sich die Photolumineszenzspektren der drei Proben bei tiefen Temperaturen und mit einem hochauflösenden Gitter betrachtet (Abb. 52). Hierbei kann man drei Bereiche erkennen, in denen die Emissionsmaxima den einzelnen Schichten zugeordnet werden können. Der Bereich der niedrigsten Energien reicht von 3,357 eV bis 3,400 eV. Sämtliche Übergänge in diesem Bereich können auf Prozesse innerhalb des reinen Zinkoxids zurückgeführt werden. Vor allem die beiden scharfen Linien bei 3,357 eV und 3,361 eV, die in allen drei Proben sichtbar sind, können donatorgebundenen Exzitonen im ZnO -Substrat zugeordnet werden [141]. Weitere Übergänge im reinen ZnO , wie der des freien Exzitons, sind ebenfalls auch im Spektrum der MQW-Probe zu erkennen. Sie stammen aus dem unter den $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Schichten liegenden ZnO -Film (vgl. Abb. 50(a)). In dem zweiten Bereich liegen nur zwei Maxima bei 3,430 eV und 3,453 eV und zwar ausschließlich in der Quantenfilm-Probe. Sie sind damit um 23 meV gegeneinander verschoben. Die Emission mit der geringeren Energie kann demnach dem Grundzustand, die der höheren Energie dem ersten angeregten Zustand oder Schichtdickenfluktuationen zugeordnet werden. Der dritte Bereich wird ebenfalls durch zwei Übergangsenergien markiert. Diese liegen mit 3,518 eV und 3,558 eV energetisch am höchsten und entstammen eindeutig dem reinen $Zn_{1-x}Mg_xO$. Sie sind nur in der der $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Referenz und der MQW-Probe zu beobachten, da nur in diese beiden Proben Magnesium eingebaut ist. Das Auftreten von zwei unterschiedlichen Maxima, deren Intensitätsverhältnis bei beiden Proben auch noch unterschiedlich ist, könnte für das Vorliegen von vollverspannten und relaxierten Regionen sprechen. Auch wenn die relativ breite Emissionsbande des Zinkmagnesiumoxids bei 3,518 eV leicht in den zweiten Bereich der Quantenfilmlumineszenz ausläuft, so erkennt man doch deutlich, dass keine der beiden Referenzproben in diesem Bereich einen Übergang hat. Die Photonen aus dem Quantenfilm können daher keine Elektronen über die Bandkante in den $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Schichten anregen. Dieser Effekt der reduzierten Reabsorption könnte eine wichtige Rolle zum Erreichen von Lasing in mit ZnO überwachsenen, aus Siliziumoxid vorstrukturierten photonischen Resonatoren spielen.

6 Photonische Resonatoren mit ZnO

Photonische Resonatoren spielen in vielen Anwendungen eine wichtige Rolle. Neben dem inzwischen sehr vielseitigen Einsatzgebiet von Lasern [142], werden sie vor allem für ausschließlich optische Bauteile in photonischen Anwendungen [143] oder auch in Quanten-Computern [144, 145] benötigt. Als photonische Resonatoren können beispielsweise dünne, freistehende Scheiben mit Durchmessern im unteren Mikrometerbereich dienen.

6.1 Mikrodisks

Im Vergleich zu Resonatoren, die auf Fabry-Pérot-Interferenzen basieren, weisen runde Mikroscheiben, in denen das Licht durch Totalreflexion im Kreis läuft, geringere Verluste auf. Dadurch kann das Licht viel länger eingeschlossen werden, was zu größeren Gütefaktoren und geringeren Laserschwellleistungen führt. Auch bedarf es so einer deutlich geringeren Menge an dem zur optischen Verstärkung benötigten Lasermaterial. Zudem sind diese Mikrodisks (MDs) sehr klein und vergleichsweise einfach herzustellen. Das macht sie nicht nur für die Grundlagenforschung, sondern auch als extrem kleine Laser [146] oder rein optische Schalter [147] und Filter [148], interessant. Zu ihren Anwendungsmöglichkeiten zählen vor allem extrem empfindliche chemische Sensoren [149]. Dabei wurde bereits von der Detektion einzelner Moleküle [150] berichtet. J. Zhu *et al.* haben zudem den möglichen Einsatz von Mikrodisks in medizinischen und biologischen Anwendungen durch die Detektion einzelner Viren [151, 152] gezeigt. In dem Materialsystem SiO₂ auf Silizium wurden dabei die mit Abstand höchsten Gütefaktoren erreicht [153].

Die Kombination solcher Mikroresonatoren mit Zinkoxid als Photonenquelle ist wegen seiner hohen Oszillatiorstärke daher ein aussichtsreiches Unterfangen. Teile dieses Kapitels wurden bereits in [154] veröffentlicht.

6.1.1 Herstellung von SiO₂-Mikrodisks mit aktiver ZnO-Schicht

Für die Herstellung von ZnO-Mikrodisks auf der Basis von Siliziumdioxid wird zunächst ein Si(111)-Einkristall im Röhrenofen bei 1100°C unter trockener Sauerstoffatmosphäre, wie unter 4.4 beschrieben, thermisch oxidiert. Um den anschließenden Strukturierungsprozess zu überstehen und eine horizontale Lichtführung zu gewährleisten, sind dabei Schichtdicken oberhalb von etwa 50 nm erforderlich. Während bei der reinen nass-chemischen Strukturierung, wie sie grundsätzlich im SiO₂-Si-System möglich ist, die Anforderungen an die Lackschicht geringer sind, müssen Lacke bei einem trocken-chemischen Prozess weitaus beständiger sein. Da durch die gerichtete Geschwindigkeit der Ionen eines Prozessgases beim reaktiven Ionen-Ätzen (RIE, engl. reactive ion etching) in der Regel steilere Flanken erzielt werden, ist diese Methode für die Herstellung von Mikrodisks besser geeignet. Um das dadurch entstehende

Problem der Lackbeständigkeit zu umgehen, ist die Verwendung einer Hartmaske (engl. hard mask) aus beispielsweise einer dünnen Metallschicht möglich. Eine solche ist zwar wesentlich beständiger als eine Polymerschicht, muss sich allerdings vollständig durch selektives, möglichst nass-chemisches Ätzen wieder entfernen lassen. Da Silizium sich sehr gut durch alkalische Lösungen wie Kaliumhydroxid (KOH) ätzen lässt, bietet sich als Hartmaske reines Aluminium (Al) an, da es ebenfalls mit KOH reagiert. Somit entfällt in diesem Fall der zusätzliche Prozessschritt der Hartmaskenentfernung. Die Wahl des Polymeren hängt im Wesentlichen von der Strukturierungsmethode ab. Mikrodisks mit Durchmessern oberhalb von einem Mikrometer lassen sich sowohl mittels optischer als auch mittels Elektronenstrahl-Lithographie (EBL, engl. electron beam lithography) strukturieren. Dabei verändern sich durch hochenergetische Photonen bzw. Elektronen die Bindungen der Polymerketten im exponierten Bereich und machen sie so, abhängig von der Lackart, beständiger gegen oder angreifbarer für lacklösende Entwickler. Während optische Lithographie ihre Stärken in der Geschwindigkeit, insbesondere bei großen Strukturen, durch eine großflächige Belichtung durch eine vorgefertigte Maske hat, können bei transparenten Schichten, wie SiO_2 , ungewollte Interferenzeffekte entstehen. Zudem sind die Konturen bei der Verwendung von Elektronenstrahlen meist glatter. Da hierbei aber nur ein kleiner kleiner Bereich von dem gebündelten Elektronenstrahl getroffen wird, muss dieser gezielt abgelenkt und über die zu belichtenden Flächen gerastert werden. Dies erfordert sowohl hohe technische Anforderungen und das Arbeiten im Vakuum als auch viel Zeit, erhöht aber auch die Flexibilität, da stets individuelle Strukturen in den Computer eingegeben und so auch Veränderungen schnell umgesetzt werden können.

Um möglichst verlustfreie Scheibenresonatoren zu erstellen, wurde daher die Methode der Elektronenstrahlolithographie gewählt. Die entsprechend auf Elektronenstrahlen sensitive Polymerschicht (ZEP520A) wird durch ein Beschichtungsverfahren mittels Drehschleuder (engl. spin coating) bei einer hohen Umdrehungszahl mit einer gleichmäßigen Dicke von etwa 390 nm aufgebracht. Eine Temperaturbehandlung auf einer Heizplatte vor dem Aufschleudern begünstigt dabei die Haftung auf dem Siliziumdioxid. Durch ein weiteres Aufheizen im Anschluss an das Aufbringen verdampft das restliche Lösungsmittel und der Lack wird ausgehärtet. Anschließend wird der Lack an den vordefinierten Stellen in Form von runden Scheiben mit Durchmessern zwischen 3 und 5 μm dem Beschuss mit dem Elektronenstrahl ausgesetzt. Dabei wird durch die Wahl einer geeigneten Blende und die Messung des Strahlstromes die jeweilige Verweilzeit so eingestellt, dass die nötige Dosis (engl. clearing dose) zur Lackumwandlung erreicht wird, ungewollte Effekte durch rückgestreute Elektronen jedoch möglichst gering gehalten werden. Da ZEP520A ein sog. Positivlack ist, bleiben bei dem Entwickeln in einer Lösung aus n-Amylacetat die unbehandelten Bereiche stehen, während die bestrahlten Flächen gelöst werden. Ein Stopbad aus Isopropanol beendet den Prozess, bevor auch der ursprüngliche Lack durch den Entwickler we-

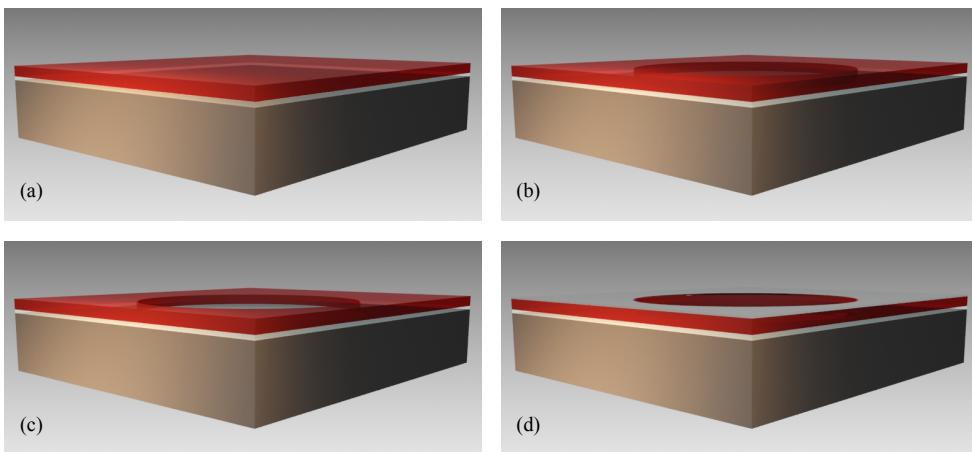


Abbildung 53: Die einzelnen Prozessschritte zur Herstellung einer Maske für die Mikrodisks: (a) Belackung, (b) Bestrahlung, (c) Entwicklung und (d) Bedampfung mit Aluminium.

sentlich angegriffen wird. Die so entstandene Loch-Maske aus Lack wird durch das Beschichten mit Aluminium invertiert, so dass eine Hartmaske aus Aluminiumscheiben entsteht. Das Aluminium wird dabei im Vakuum thermisch verdampft und haftet gleichermaßen auf der Polymermaske wie den freigestellten Siliziumdioxid-Flächen. Da die Lackschichtdicke deutlich größer als die etwa 50 nm hohe Aluminiumschicht ist und nur horizontale Flächen bedampft werden, lässt sich die ungewollte Aluminiumschicht außerhalb der Strukturen entfernen. Dieses geschieht durch das Ablösen der darunter liegenden Lackschicht (engl. lift-off) in einem entsprechenden Lösemittel oder Entferner (engl. remover).

In dem bereits erwähnten trocken-chemischen Ätzprozess werden die runden Aluminium-Strukturen in das Siliziumdioxid und Silizium übertragen, so dass etwa 500 nm hohe Zylinder entstehen (Abb. 54). Hierfür werden zwei unterschiedliche, jeweils auf Fluorchemie basierende Prozesse eingesetzt, deren Selektivität gegenüber dem jeweilig anderen Material bei mindestens 1:10 liegt. Zum Abtragen der SiO_2 -Schicht dient Fluoroform (CHF_3) als primäres Prozessgas, während eine Mischung aus Perfluorobuten (C_4F_8) und Schwefelhexafluorid (SF_6) für das Ätzen von Silizium verwendet wird. Die so entstandenen Zylinder aus unterschiedlichen Materialenschichten werden anschließend in einer wässrigen Lösung aus KOH und Isopropanol bei 80°C nass-chemisch unterätzt. Hierbei greift das KOH sowohl das Aluminium als auch das Silizium an und sorgt daher gleichzeitig für das Entfernen der Hartmaske und das Freistellen der SiO_2 -Scheibe. Da die Ätzgeschwindigkeit von Silizium durch KOH in der (100)-Richtung etwa 1000 mal schneller ist als in der (111)-Richtung [155] (vgl. Abschnitt 5.1.2), bleibt die Höhe der Siliziumsäule so gut wie unverändert. Bei sehr

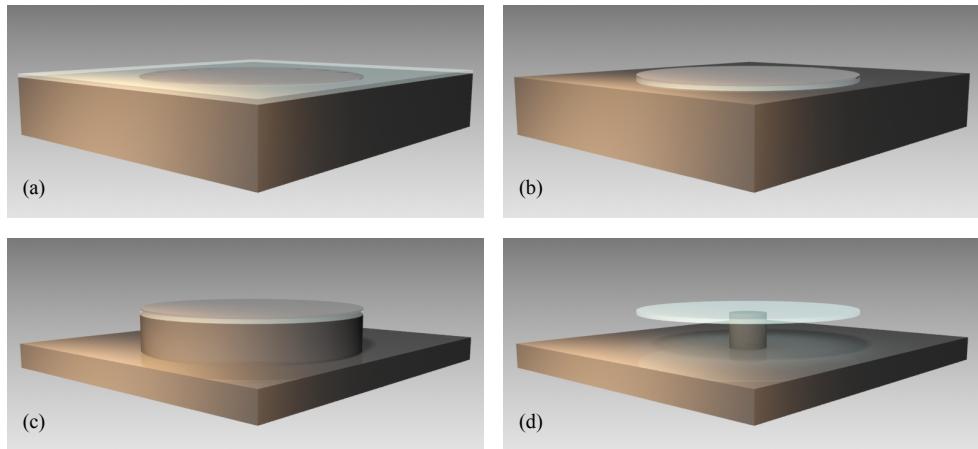


Abbildung 54: Herstellung einer SiO_2 -Mikrodisk mittels Aluminium-Hartmaske: (a) Verbleibende Aluminiumscheiben-Maske nach Entfernen von Lack und überflüssigem Aluminium im Lift-Off Prozess, (b) Übertragung der Struktur ins SiO_2 und (c) ins Silizium durch Plasmaätzen. (d) Freistellen der SiO_2 -Scheibe durch nass-chemisches Unterätzen.

geringen Strömungsgeschwindigkeiten entstehen dabei hexagonale Säulen mit sechs (100)-Facetten, während die Siliziumsäulen bei hohen Fließgeschwindigkeiten nahezu rund werden und keine Vorzugsrichtungen mehr erkennen lassen. Das Isopropanol dient dazu, die Oberflächenrauheit zu reduzieren [156, 157] und eine konstante Ätztemperatur am Siedepunkt der Lösung von etwa 80°C sicherzustellen. Zusätzlich wird die Oberfläche nachträglich durch ein Bad in 80°C heißer Peroxomonoschwefelsäure (1:1-Gemisch von Schwefelsäure (H_2SO_4) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2)), gefolgt von DI-Wasser und einer Trocknung, von sämtlichen Verunreinigungen befreit.

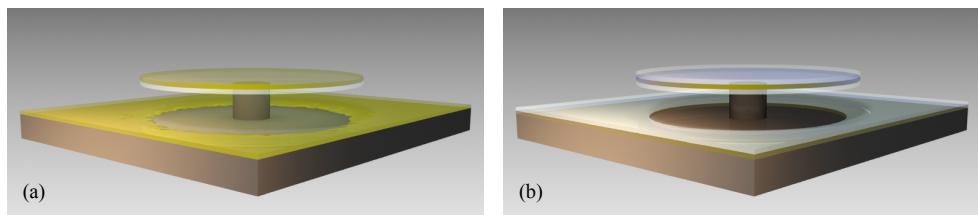


Abbildung 55: Überwachsschritte der SiO_2 -Mikrodisk mit (a) einer dünnen ZnO -Schicht mittels MBE und (b) einer SiO_2 -Deckschicht mittels PECVD.

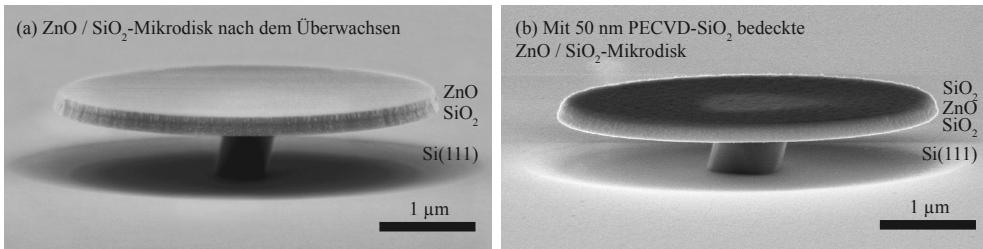


Abbildung 56: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (a) einer $4 \mu\text{m}$ SiO_2 -Mikrodisk nach dem Tiefemperaturüberwachsen mit ZnO und (b) von einer überwachsenen Mikrodisk, die zusätzlich noch mit 50 nm SiO_2 bedeckt wurde. Die Bilder wurden unter einem Winkel von 77° aufgenommen. [154]

Die Proben mit den fertig prozessierten SiO_2 -Scheiben werden anschließend in das MBE-System geladen und auf eine Wachstumstemperatur von 150°C aufgeheizt. Um eine gleichmäßige Temperatur- und Materialverteilung zu gewährleisten, wird die Probe in ihrem Halter unterhalb der Substratheizung kontinuierlich gedreht. Im Sauerstoffplasma wird dann zunächst 15 Minuten lang eine Sauerstoffterminierung der SiO_2 -Oberfläche sichergestellt, bevor das Wachstum gestartet wird. Hierzu wird der Sauerstofffluss auf $0,7 \text{ sccm}$ verringert und die Zinkblende bei einem Zinkfluss äquivalenten Druck von $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$ geöffnet. Mit einer Rate von ca. $4,5 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ wird eine 50 bis 60 nm dünne ZnO -Schicht auf der Scheibe und der frei gelegten Siliziumoberfläche gewachsen. Wegen der gerichteten Zelfüsse bleiben die Unterseite der SiO_2 -Scheibe und der von ihr abgeschattete Bereich materialfrei (Abb. 56 (a)). Um eine bessere Lichtführung zu ermöglichen, kann anschließend noch eine SiO_2 -Deckschicht mittel plasmaunterstützter, chemischer Gasphasenabscheidung, wie unter Abschnitt 4.4 beschrieben, aufgebracht werden.

6.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Wie auf den unstrukturierten SiO_2 -Substraten wächst das ZnO auch auf den Mikrodisks als polykristalliner Film, bestehend aus vielen kleinen Körnern, auf. Diese sind zwar gegeneinander verdreht, aber nur geringfügig verkippt und primär entlang der c -Achse orientiert. Dabei bleibt die Oberfläche sehr flach und glatt mit einer quadratischen Rauheit von $0,5 \text{ nm}$. Auch an den Rändern der vorstrukturierten SiO_2 -Mikrodisks wächst die ZnO -Schicht mit annähernd vertikalen Kanten, wobei die granuläre Struktur dort erkennbar ist. Nach der Abschiebung von einer zusätzlichen SiO_2 -Deckschicht bleibt die Oberflächenrauheit weitestgehend unverändert, während die Ränder in der schrägen REM-Aufnahme in Abb. 56 (b) etwas glatter und schräger erscheinen.

Dabei beeinflusst die SiO_2 -Deckschicht die optischen Eigenschaften der ZnO/SiO_2 -Mikrodisks merklich, wie Mikrophotolumineszenzmessungen zeigen. In Abb. 57 sind

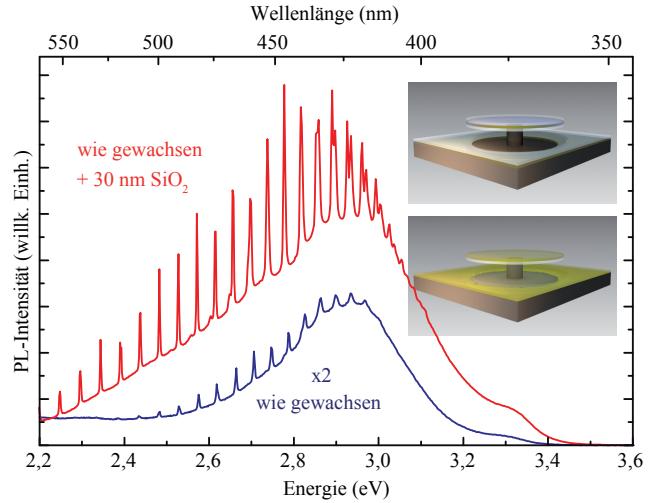


Abbildung 57: PL-Spektren und Illustrationen zweier $4 \mu\text{m}$ -Mikrodisks vor (unterer Teil, blau) und nach der Beschichtung mit 30 nm SiO_2 mittels PECVD (oberer Teil, rot). [154]

die bei Zimmertemperatur aufgenommenen PL-Spektren einer $4 \mu\text{m}$ großen Mikrodisk zum Vergleich vor (blau) und nach der Beschichtung mit 30 nm PECVD- SiO_2 (rot) aufgetragen. Beide Spektren sind, wie die, die bei niedrigen Temperaturen auf den entsprechenden, unstrukturierten Substraten gewachsenen Schichten, durch eine breite Emission im sichtbaren Spektralbereich um $2,95 \text{ eV}$ herum gekennzeichnet. Ursächlich dafür ist auch hier die bereits erwähnte Körnigkeit der ZnO -Schicht auf der SiO_2 -Scheibe. [154]

Abbildung 57 zeigt zudem, dass die nachträglich aufgebrachte SiO_2 -Beschichtung zu einer deutlich verstärkten Emission der Mikrodisk führt. Gleichzeitig stechen die Resonanzmaxima der optischen Flüstergalleriemoden (WGMs, engl. whispering gallery modes) viel deutlicher aus dem Hintergrund der spontanen Emissionen hervor. Dabei kann die gesteigerte Gesamtintensität der Verringerung des Brechungsindexkontrastes durch das PECVD- SiO_2 zugeschrieben werden. Jeweils weit unterhalb der Bandlückenenergie liegt dessen Brechungsindex von $n_{\text{PECVD-SiO}_2} \approx 1,46$ [158] ziemlich genau zwischen dem des Zinkoxids ($n_{\text{ZnO}} \approx 1,9$ [159]) und dem der atmosphärischen Umgebung ($n_{\text{Luft}} \approx 1,0$). Für die Bauteile mit dem niedrigeren Brechungsindex der SiO_2 -Deckschicht ist der Lichtauskopplungskegel, der durch den Brewster-Winkels limitiert wird, vergrößert ($\theta_{\text{Auskopplung, SiO}_2} = 68,8^\circ$, $\theta_{\text{Auskopplung, ZnO}} = 55,6^\circ$). Die Verstärkung der Resonanzen kann hingegen auf die Emission des Lichtes in der Mitte der Sandwich-Struktur und der damit verbundenen, verbesserten Führung zurückgeführt werden. Dazu kommen geringere Verluste durch Streuung an den Grenzflächen. Dass die aktive Region zwischen den beiden SiO_2 -Schichten eingebettet ist, führt zu einer verstärkten räumlichen Überlappung der Feldkomponenten mit dem aktiven Medium ZnO in der Mitte. Daher ist die Kopplung in die Resonatormoden wesentlich verbessert, wie numerische Simulationen später zeigen werden. Da der ZnO -Film sich zwischen den beiden nicht-leitfähigen SiO_2 -Schichten befindet, kann man davon

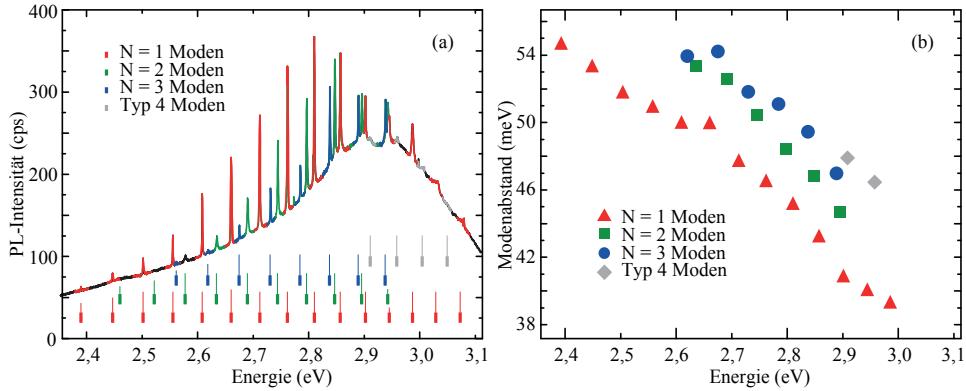


Abbildung 58: (a) Hochauflöste PL-Spektren einer beschichteten $4 \mu\text{m}$ -MD. Die unterschiedlichen WGM-Typen sind farblich und zusätzlich mit Marken gekennzeichnet. (b) Der energieabhängige Modenabstand aller vier Typen zeigt eine starke Dispersion. [154]

ausgehen, dass primär TE-artige Moden vorliegen. Allerdings kann auch nicht völlig ausgeschlossen werden, dass sich auch TM-artige Moden bilden, da aufgrund der hohen ZnO-Schichtdicke kein vollständiger quantenmechanischer Einschluss besteht. [154]

Wie in Abb. 58 zu sehen ist, wurden die Flüstergalleriemoden mittels hochauflösender μPL -Messungen genauer untersucht. Dabei zeigt sich eine klare Substruktur der unterschiedlichen Moden, die zur besseren Unterscheidbarkeit farblich und mit unter den Resonanzen befindlichen Positionsmarkierungen gekennzeichnet ist. Die prominentesten Moden sind rot eingefärbt und gehören zu der radialen Quantenzahl $N = 1$. Sie sind über den gesamten Spektralbereich verteilt und sogar noch auf der hochenergetischen Flanke zu identifizieren und werden direkt von den weniger intensiven WGMs mit den höheren radialen Quantenzahlen $N = 2$ (grün) und $N = 3$ (blau) gefolgt. Dabei erklärt sich die geringere Intensität durch ihren weiter innerhalb der Scheiben liegenden Verlauf, dort, wo die Siliziumumsäule einen Teil des Lichtes absorbiert. Die WGMs mit den höchsten Intensitäten sind dabei auf der niederenergetischen Seite der Emissionskurve zu finden, da bei höheren Energien die Selbstabsorption steigt. Ungeachtet dessen lässt sich auf der hochenergetischen Seite ein vierter Modentyp (grau) mit nur sehr schwachen Intensitäten erkennen. Dessen Zuordnung ist allerdings unklar. Es sollte allerdings darauf hingewiesen werden, dass für WGMs mit der radialen Quantenzahl $N = 4$ geringe Gütefaktoren zu erwarten sind, da, wie bereits erwähnt, die Strahlungsverluste bei Moden mit höheren radialen Ordnungen größer sind als die von kleineren.

Der Modenabstand ist in Abhängigkeit von der Photonenergie in Abb. 58 (b) für alle vier Modentypen aufgetragen. Mit steigender Energie rücken dabei die benach-

barten Resonanzen der $N = 1$ -Moden (rote Dreiecke) näher zusammen. So liegen sie bei 2,4 eV etwa 54 meV auseinander, während es bei 3,0 eV nur noch 39 meV sind. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den drei anderen WGM-Typen zu erkennen, was auf die Dispersion der zugrundeliegenden Materialien hindeutet. Da der Brechungsindex von SiO_2 in diesem Spektralbereich annähernd konstant ist, kann nur der bei tiefen Temperaturen gewachsene ZnO-Film der Ursprung der beobachteten Dispersion sein. In der Nähe der elektronischen Resonanz des Tieftemperatur-ZnOs bei $E_{\text{TT-ZnO}} \approx 2,95$ eV steigen sowohl der Real- als auch der Imaginärteil des Brechungsindex aufgrund der mit den optischen Feldern wechselwirkenden, elektronischen Polarisation an. [154]

Die starke Dispersion spiegelt sich auch bei der Analyse der Modenabstände als Funktion der Scheibendurchmesser wider. In Abb. 59 ist die Größenabhängigkeit des Modenabstandes für unterschiedliche Mikrodiskdurchmesser von 4,0 μm bis 5,0 μm gezeigt. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Resonanzen eines Typs in einer Mikrodisk kann mit dem Modell eines dielektrischen Zylinders mit perfekt leitenden Wänden abgeschätzt werden. In einer solchen Näherung werden die räumlich eingeschränkten Feldkomponenten innerhalb des Zylinders durch Besselfunktionen beschrieben. Aus Gleichung 43 ergibt sich daraus ein energetischer Abstand ΔE von

$$\Delta E = \frac{hc_0}{2\pi nR}. \quad (91)$$

Er ist gleicher Maßen reziprok von dem Brechungsindex n und dem Scheibenradius R abhängig. Daher ist mit steigendem effektivem Brechungsindex ein schrumpfender Modenabstand zu erwarten. Ein solches Verhalten ist in Abb. 59 deutlich erkennbar, in der sich der Abstand zweier benachbarter WGMs eines Typs bei sämtlichen untersuchten Scheibendurchmessern zur Resonanzenergie von $E = 2,95$ eV hin, sichtlich verringert. Da gemäß der oben aufgeführten Näherung auch eine reziproke Beziehung zwischen dem Modenabstand und dem Durchmesser bzw. dem Radius der Mikrodisk besteht, wurde an die experimentell ermittelten Werte in Abb. 59 jeweils eine $1/d$ -Funktion angepasst. Während der Realteil des Brechungsindex mit dem Modenabstand verknüpft ist, stellt der Imaginärteil, der Extinktionskoeffizient, eine wichtige Messgröße für die Verluste einer Mode aufgrund von Rückabsorption dar. Daher sind die Moden mit hohen Gütefaktoren Q und geringer Extinktion / Absorption ausschließlich auf der niederenerge-

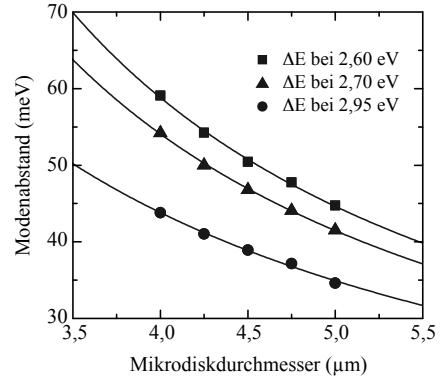


Abbildung 59: Modenabstände unterschiedlicher Diskdurchmesser. [154]

tischen Seite der Photolumineszenzkurve zu erwarten, auf der die Selbstabsorption durch elektronische Anregung gering ist. [154]

Abbildung 60 zeigt die Halbwertsbreite einer optischen Flüstergalleriemode bei etwa 2,15 eV, an die eine Lorentzkurve angepasst wurde. Sie ist nur $609 \mu\text{eV}$ breit, was einem Gütefaktor Q von 3530 entspricht. Dieser Wert liegt im Bereich der höchsten bisher in dem Materialsystem ZnO erreichten und publizierten Güten. Dabei wird der Q -Faktor nach dem Beschichten hauptsächlich durch die Absorption der TT-ZnO-Bandkante begrenzt, was sich vor allem durch die geringen Gütefaktoren, die auf der hochenergetischen Flanke beobachtet werden, bemerkbar macht [154].

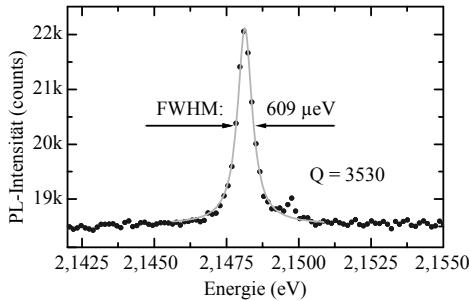


Abbildung 60: Halbwertsbreite einer ausgewählten Mode. [154]

6.1.3 Vergleich mit Simulationen

Der Einfluss der SiO_2 -Deckschicht auf den Einschluss der Moden und die spektrale Ansprechfunktion der Mikrodisks wurden mit der Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich (FDTD, engl. finite-differences time domain) im Computer simuliert. Die so künstlich erzeugten Bauelemente bestehen aus einer unteren SiO_2 -Schicht ($n_{\text{SiO}_2} = 1,46$) mit einer Dicke von 90 nm und einem 50 nm dicken TT-ZnO-Film ($n_{\text{ZnO}} = 1,9$). Für den Vergleich mit den beschichteten Mikrodisks wurde eine SiO_2 -Schicht mit einer Dicke von 50 nm hinzugefügt. Der Scheibendurchmesser beträgt dabei $5 \mu\text{m}$. Um die Dauer der Berechnungen zu limitieren und ungewollte Effekte von Feldern, die von außerhalb auf die Disks treffen, zu eliminieren, wurden entsprechende Randbedingungen festgelegt. Dabei sind die Bauteile im Abstand von $2 \mu\text{m}$ in allen drei Raumrichtungen mit künstlich absorbierenden Schichten (PML, engl. perfectly matched layers) umgeben. Zwischen ihnen und den Randflächen der MDs befindet sich ein luftleerer Raum.

Für beide Bauelemente wurde die Simulation jeweils in zwei Schritten durchgeführt. Als erstes wurde dabei ein ultrakurzer, spektral breiter Puls ($\nu_{\min} = 666,2 \text{ THz}$, $\nu_{\max} = 856,5 \text{ THz}$, entsprechend der Wellenlängen $\lambda_{\max} = 450 \text{ nm}$ und $\lambda_{\min} = 350 \text{ nm}$) im Inneren der Scheiben angeregt, indem eine in der Scheibenebene (xz-Ebene) liegende Quelle mit einem Wechselstrom durchflossen wurde. Durch diese Lage bewirkt der Puls eine Anregung der TE-artigen Moden mit $H_y \neq 0$. Die Feldkomponenten wurden dann innerhalb der Mikrodisk weit von dem Anregungsort entfernt gemessen. Die spektrale Ansprechfunktion wurde dann mittels einer diskreten Fourier-Transformation der zeitabhängigen Feldkomponenten gewonnen. Im zweiten Schritt wurde anschließend eine Mode ausgewählt und mit einem schmalen Puls angeregt

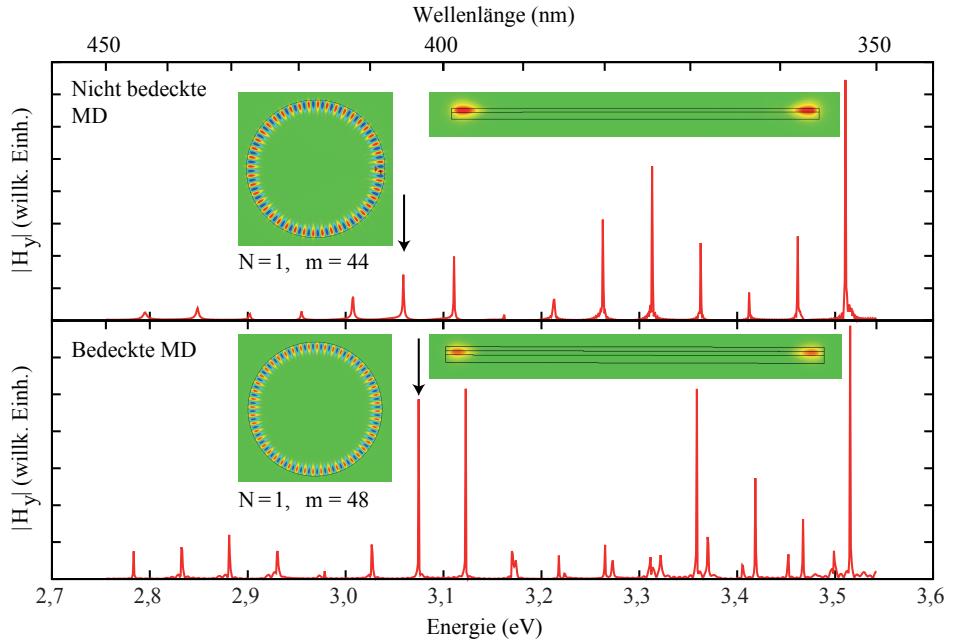


Abbildung 61: FDTD-Simulationen von Mikrodisks mit $5 \mu\text{m}$ Durchmessern. Im oberen Teil besteht die Disk nur aus 90 nm SiO₂ und 50 nm TT-ZnO, im unteren Teil ist die Mikrodisk noch mit 50 nm SiO₂ beschichtet. [154]

($\Delta\nu = 0,6 \text{ THz}$). Aus den zeitabhängigen Daten kann dann die räumliche Feldverteilung dieser einzelnen Mode bestimmt werden.

Die Ergebnisse sind in Abb. 61 dargestellt. Die $|H_y(E)|$ -Spektren zeigen die Resultate der Anregung mit dem breiten Puls für die nicht bedeckte (oben) und mit SiO₂ beschichtete Mikrodisk (unten). Zudem sind die H_y -Feldverteilungen in der xz-Ebene durch die Mitte des TT-ZnO-Films und in einer dazu senkrecht stehenden Ebene parallel zur y-Achse für die ausgewählte Mode abgebildet.

Bei beiden Bauelementtypen erkennt man dabei eine Reihe äquidistanter, scharfer Resonanzen in den $|H_y(E)|$ -Spektren. Diese Peaks werden von den in der Peripherie der Scheiben umlaufenden, optischen Flüstergalleriemoden erzeugt. Auch in der Simulation sind die zur radialem Quantenzahl $N = 1$ gehörenden Resonanzen die hervorstechendsten, da die Position der anregenden Quelle in der Simulation nahe der äußeren Scheibenkante liegt, so dass diese Moden bevorzugt angeregt werden. Die Modenabstände in den zwei verschiedenen Bauelementen sind dabei etwas unterschiedlich. Mit $\Delta E = 69,3 \text{ meV}$ liegen zwei benachbarte Moden in der nicht bedeckten Mikrodisk etwas weiter auseinander als in der mit SiO₂ beschichteten Disk ($\Delta E = 64,1 \text{ meV}$). Erklären lässt sich dieser Effekt mit dem besseren Überlapp der Feldverteilung mit dem höheren Brechungsindex-Material ZnO in den SiO₂ bedeck-

ten Mikrodisks, was auf einen verbesserten Einschluss hinweist. Es passt auch zu der oben verwendeten Näherung, aus derer sich der reziproke Zusammenhang des Modenabstandes und des effektiven Brechungsindex $\Delta E \sim \frac{1}{n_{eff}}$ ableiten lässt. Auch die Analyse der Feldverteilungen stützt diese Ergebnisse, da sich das Feldmaximum in beiden Fällen in der TT-ZnO-Schicht befindet, wie im Querschnitt entlang der y-Achse in Abb. 61 zu erkennen ist. Dadurch befindet sich bei dem nicht bedeckten Bauelement ein Großteil der Verteilung des Feldes außerhalb der Scheibe, was bedeutet, dass es dort nicht räumlich begrenzt wird und daher zu Streuung und Strahlungsverlusten führt. Der Umstand, dass die SiO₂-beschichtete Disk eine deutlich bessere Führung des Lichtes liefert, ist auch in den Berechnungen mit dem breiten Anregungspuls erkennbar. Obwohl in beiden Fällen ein identischer Puls verwendet wurde, fällt die Feldenergie bei der nicht bedeckten Mikrodisk mit einer Rate von $\sim 1 \frac{\text{dB}}{\text{ps}}$ deutlich schneller ab, als bei der zusätzlich mit SiO₂ bedeckten. Bei ihr beträgt die Abklingrate nur $0,069 \frac{\text{dB}}{\text{ps}}$, was einem Gütefaktor von $Q = 12800$ entspricht, dem gegenüber bloß ein Wert von 10329 im unbeschichteten Fall steht. Das zeigt, dass die Lichtführung in den ZnO/SiO₂-Mikrodisks durch Abscheiden einer SiO₂-Deckschicht signifikant verbessert wird. [154]

6.1.4 Thermische Behandlung der Resonatoren

Da sich die Photolumineszenz der Mikrodisks in den bisher gezeigten Ergebnissen, der niedrigen Wachstumstemperatur geschuldet, deutlich von der einer einkristallinen ZnO-Schicht unterscheidet, ist es wünschenswert, die Qualität der elektronischen Struktur der aktiven Schicht innerhalb der Bauelemente zu verbessern. Vor allem das Fehlen einer signifikanten bandkantennahen Lumineszenz stellt aus zweierlei Gründen ein Problem dar. So liegt zum einen der Vorteil bei der Verwendung von ZnO in der großen Bandlückenenergie und der damit verbundenen Möglichkeit, Bauelemente im ultravioletten Spektralbereich zu fertigen, zum anderen ist aber auch die Effizienz der Emitter stark an die elektronische und strukturelle Qualität der Materialien gekoppelt. Bei den Tieftemperatur-gewachsenen Mikrodisks mit der breiten Lumineszenz um 2,95 eV ist beides jedoch nicht der Fall. Dabei konnte bereits in Kapitel 4.3 gezeigt werden, dass die Emission der polykristallinen Schicht durch thermisches Ausheilen in diejenige von einkristallinem ZnO überführt werden kann. Es liegt daher Nahe, auch die Bauelemente einer solchen thermischen Behandlung zu unterziehen. Durch die filigrane Struktur der Mikro- und Nanometer großen Geometrien und die unterschiedlichen thermischen Eigenschaften der Materialien stellt ein solches Verfahren allerdings eine große Herausforderung dar. Insbesondere die schlechten Absorptionseigenschaften für nahe Infrarotstrahlung von SiO₂ im Wellenlängenbereich von $2,4 \mu\text{m}$ bei Temperaturen um 950°C ($\lambda_{\text{max}} \approx \frac{2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}}{T}$) ist problematisch, da ein Großteil der Wärme ausschließlich über das Substrat und die Siliziumsäule in die MD-Scheiben gelangt. Auch der Abtransport der Wärme ist über diesen

Weg am wahrscheinlichsten, da das Substrat eine große Kühlfläche darstellt. Getempert wurden die fertig prozessierten Bauelemente durch Absorption der thermischen Strahlung von mehreren Halogenröhren im Vakuum in einem RTA-Ofen, da dieser sowohl die bessere Prozesskontrolle als auch die Möglichkeit von sehr kurzen Ausheilzeiten bietet, um die empfindlichen Strukturen möglichst geringen Belastungen auszusetzen. Wegen der erhöhten Stabilität und der Möglichkeit einer Verringerung der Oberflächenrauheit wurden dabei, trotz der in Kapitel 4.4 erzielten Erkenntnisse, bereits mit SiO_2 beschichtete Mikrodisks verwendet.

Betrachtet man die unter einem Winkel von 82° und 77° zur Substratnormalen aufgenommenen, elektronenmikroskopischen Bilder zweier $4\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$ großen MDs (Abb. 62) vor (oben) und nach dem Erhitzen (unten), so erkennt man eine deutliche Veränderung der Scheibenform durch das Erhitzen. Dabei wölbt sich die Scheibe an den Rändern nach oben, so dass eine leichte kelch- oder schalenartige Form entsteht (zur Veranschaulichung der Wölbung sind die getemperten Mikrodisks mit einem radialen Raster versehen). Im Fall der kleineren, $4\ \mu\text{m}$ breiten Mikrodisk beträgt der Krümmungsradius etwa $9\ \mu\text{m}$ und vergrößert sich bei der größeren $5\ \mu\text{m}$ -Disk auf etwa $13,6\ \mu\text{m}$. Da ein größerer Krümmungsradius einer flacheren Schale entspricht, scheint der Effekt auf den ersten Blick bei den größeren Mikrodisks geringer auszufallen. Berücksichtigt man aber, dass der Siliziumsäulendurchmesser stark unterschiedlich ist und beide Strukturen etwa gleich weit unterässt sind, ist die Krümmung auf dem freigestellten Bereich in der größeren Mikrodisk sogar geringfügig größer ($R_{4\mu\text{m}-\text{MD},\text{ frei}} \sim 7,9\ \mu\text{m}$, $R_{5\mu\text{m}-\text{MD},\text{ frei}} \sim 9,5\ \mu\text{m}$). Offensichtlich kommt es bei dem Erhitzen und anschließenden Abkühlen zu starken Verspannungen in den Bauelementen, welche die Scheibe durch die Wölbung versucht zu kompensieren. Sowohl die Krümmung selbst als auch die unterschiedlichen Verhältnisse bei den verschiedenen Durchmessern bestätigen die oben erläuterte These der Temperaturzu- und -abfuhr über die Siliziumsäule.

Ein ähnlicher Effekt ist in dem reinen SiO_2 -auf-Silizium-System bekannt, der unter Verwendung eines CO_2 -Lasers ($\lambda = 10,6\ \mu\text{m}$) mit hohen Leistungen zur Ausbildung von SiO_2 -Toroiden führt [48]. Dabei wird das SiO_2 kurzfristig aufgeschmolzen und erstarrt dann in der toroidalen Form, bei der die Größe des Säulendurchmessers eine entscheidende Rolle spielt, da über sie die thermische Energie der fast ausschließlich im SiO_2 absorbierten Strahlung abgeführt wird. Die extrem hohe Güte solcher toroidalen Resonatoren ist vor allem auf deren geringe Rauheit aufgrund der Oberflächenspannung des Siliziumdioxids in der flüssigen Phase zurückzuführen. Hingegen erkennt man in Abb. 62 deutlich die nach dem Erhitzen unveränderte Morphologie der Oberflächen. Entsprechend reicht die thermische Energie bei 950° im RTA-Ofen nicht aus, um die dünnen SiO_2 -Schichten aufzuschmelzen. Demnach ist keine durch die Morphologie bedingte Steigerung der Güte in den ausgeheilten optischen Bauelementen zu erwarten. Die Form der Scheiben könnte sich wegen der Krümmung allerdings als positiv erweisen, da das Licht so isolierter im Außenbereich der Schale

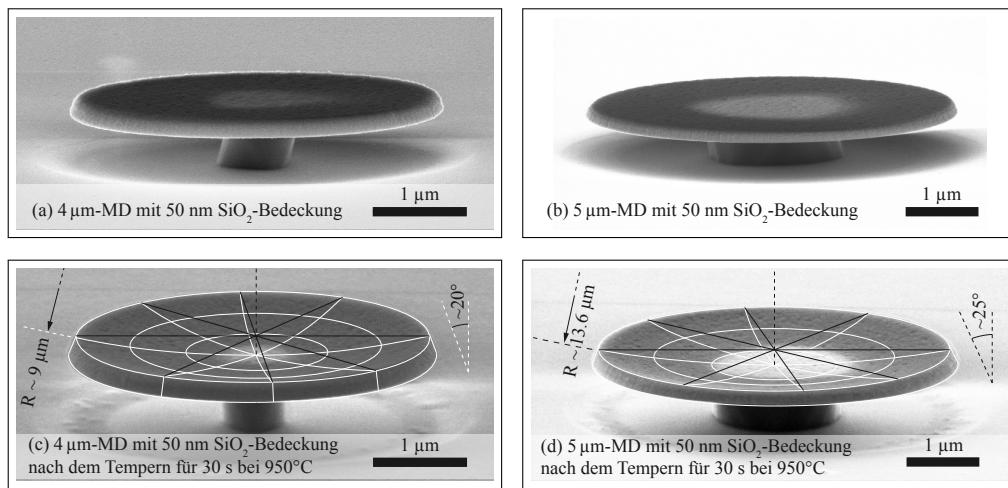


Abbildung 62: REM-Aufnahmen zweier 4 µm und 5 µm großen SiO₂/ZnO/SiO₂-Mikrodisks vor (oben) und nach dem Erhitzen (unten).

umläuft, ohne in den inneren Bereich zu gelangen, wo die Siliziumsäule durch Absorption zu einer Verringerung des Qualitätsfaktors führt. Diesem Effekt entgegen wirkt allerdings die stärkere Neigung der Außenkante in den gewölbten Mikrodisks. Sie ist, wie in den REM-Aufnahmen ersichtlich, durch das Hochbiegen mit ca. 20° bei den 4 µm-MDs und ca. 25° bei den 5 µm-MDs noch etwas flacher geworden. Dadurch kann das Licht viel leichter aus der Scheibe auskoppeln, was zu Verlusten und somit zur Abnahme der Güte der einzelnen Moden führt. Die flachere Neigung im Falle der größeren Disk ist wieder auf die etwas stärkere Wölbung des freistehenden Bereiches zurückzuführen.

Aufschluss darüber, welcher dieser drei diskutierten Effekte sich am stärksten auf die Flüstergalleriemoden auswirkt, geben die erneut an den Bauelementen durchgeführten optischen Messungen mittels Mikrophotolumineszenz. Entsprechend sind die Auswirkungen des Temperns auf die optischen Eigenschaften der Mikrodisks am Beispiel einer 4,25 µm großen, mit SiO₂ bedeckten Scheibe in Abb. 63 gezeigt. Man erkennt zunächst deutlich, dass auch innerhalb der fertig strukturierten Bauelemente die ZnO-Schicht ausheilt, wodurch sich ihre Lumineszenz deutlich in Richtung des Literaturwertes der bandkantennahen Emission blau-verschiebt. Wegen der verhältnismäßig kurzen Ausheilzeiten von 30 s bis 60 s und Temperaturen unterhalb von 1000°C bleibt das Emissionsmaximum der Photolumineszenz vom ZnO allerdings noch unter 3,2 eV, ließe sich aber wahrscheinlich durch weiteres Tempern noch näher an den Literaturwert bringen. So bringt alleine die 50°C höhere Temperatur im zweiten Ausheilschritt noch eine Verschiebung um etwa 500 meV. Als weitere Folge der thermischen Behandlung fällt eine deutliche Reduktion der Modenintensitäten im Verhältnis zur Hintergrundlumineszenz auf. Während die Resonanzen der SiO₂-

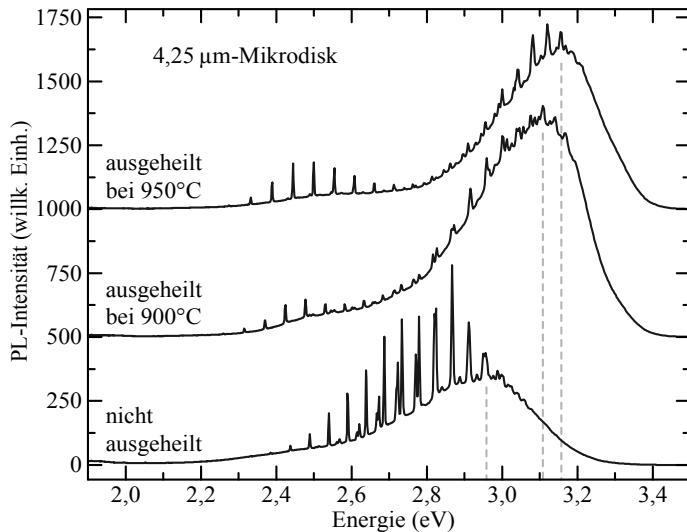


Abbildung 63: PL-Spektren einer $4,25 \mu\text{m}$ großen $\text{SiO}_2/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ -MD vor (unten) und nach dem Ausheilen bei 900°C (Mitte) und bei 950°C (oben).

bedeckten Mikrodisks vor dem Erhitzen mit gegenüber der Lumineszenz verdoppelter Intensität sehr prominent sind, ragen sie schon nach dem ersten Ausheilschritt nur noch zu einem geringen Bruchteil aus dem Spektrum des Zinkoxids heraus. Dieses spricht klar für die oben diskutierten größeren Verluste aufgrund der flacheren Seitenkanten und die Dominanz ihres Einflusses gegenüber der verringerten Absorption der Siliziumsäule. So sind, wie erwartet, die den Moden höherer radialer Quantenzahlen zuzuordnenden Resonanzen, die in dem unbehandelten Bauteil insbesondere zwischen $2,6 \text{ eV}$ und $2,8 \text{ eV}$ noch sehr präsent sind, nach dem Ausheilen kaum noch zu erkennen. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit, dass die zwischen den Moden der Quantenzahl $N = 1$ liegenden Peaks einer TM-Polarisation zuzuordnen sind, wegen der Aufrichtung der Randbereiche erhöht. Auf die Veränderung der Modenabstände wird weiter unten eingegangen.

Die nicht mehr von den Übergängen an den Korngrenzen dominierte Emission der ausgeheilten Bauelemente könnte trotz der geometrisch bedingten geringeren Güte ein nicht-lineares Ansteigen einzelner Modenintensitäten mit der zugefügten Leistung ermöglichen. Da die Anzahl der Zustände, in welche die Elektronen über die Bandkante angeregt werden können, derer an den Grenzflächen deutlich übersteigt, könnte so im Bereich der Bandkantenlumineszenz Lasing auftreten. Wegen der hohen Abstrahlungsverluste an der schrägen Außenkante muss die optische Pumpleistung aber entsprechend hoch sein. Da der in dem bisher verwendeten Mikrophotolumineszenzaufbau verwendete He:Cd-Laser in seiner Leistung auf einige Milliwatt limitiert ist und dauerhafte Bestrahlung mit hohen Leistungen die filigranen Bauelemente beschädigen kann, wurde deren Anregung mit einem frequenzverdoppelten, gepulsten Titan-Saphir-Laser getestet. Durch die einzelnen, zeitlich getrennten Pulse lässt sich so eine sehr hohe Photonendichte innerhalb der Pulsbreite erzielen, während die inte-

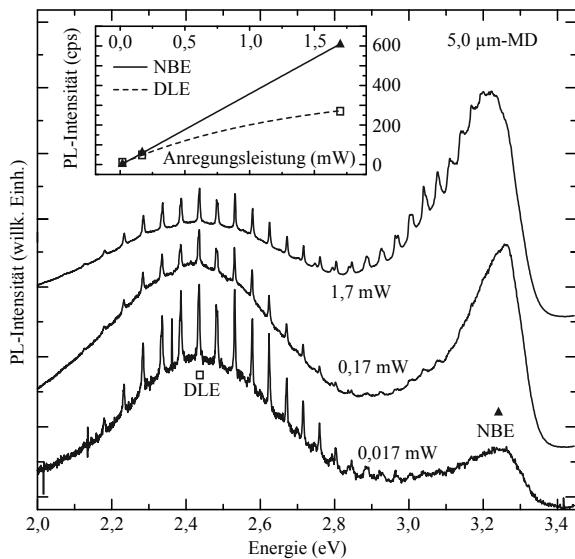


Abbildung 64: μ PL-Spektren einer mit SiO_2 überwachsenen und thermisch ausgeheilten $5\text{ }\mu\text{m}$ -Mikrodisk bei einer Anregung mit 355 nm Laserpulsen und steigender Anregungsleistung (von unten nach oben). Im eingesetzten Graphen ist die PL-Intensität der beiden auftretenden Photolumineszenzmaxima über der Anregungsleistung aufgetragen.

grale Leistung aufgrund der langen Abstände zwischen den Pulsen gering bleibt und die Probe schont. Der, von einem Neodym:Yttriumvanadat-Laser (Nd:YO_4) gepumpte, mit Ti^{3+} -Ionen dotierte Saphir-Kristall hat eine Wiederholrate von 80 MHz und eine Pulsbreite von ca. 200 fs , wobei sich die Wellenlänge in dem Resonator zwischen etwa 700 nm und 1000 nm durchstimmen lässt. Aufgrund der auch bei 710 nm noch sehr hohen Leistung von 2200 mW lässt sich die Frequenz in einem nicht-linearen Beta-Bariumborat-Kristall ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) verdoppeln bzw. die Wellenlänge halbieren. Nach dem Herausfiltern der infraroten Ausgangswellenlänge kann die Laserleistung bei 355 nm wieder durch Graufilter mit unterschiedlichen optischen Dichten variiert werden. In diesem ebenfalls konfokalen Messplatz wurde dasselbe $80\times$ UV-Objektiv verwendet, dass bei den bisherigen Messungen zum Einsatz kam. Dadurch konnte auch hier eine mikrometergenaue Anregung erzielt werden.

Drei bei unterschiedlichen integralen Anregungsleistungen mit den Laser-Pulsen (80 MHz , 355 nm) aufgenommene Spektren einer $5\text{ }\mu\text{m}$ großen, SiO_2 -beschichteten und ausgeheilten Mikrodisk sind in Abb. 64 gezeigt. In allen drei Fällen ist die charakteristische Photolumineszenz des Zinkoxids mit der bandkantennahen Rekombination bei etwa 3.25 eV und der breiten Defektlumineszenz bei etwa 2.4 eV zu erkennen. Dabei dominiert bei sehr geringen Anregungsleistungen die von den tiefen Störstellen kommende Lumineszenz gegenüber der NBE-Rekombination. Bei einer Laserleistung von 0.17 mW ist das Intensitätsverhältnis der beiden Emissionsbanden etwa ausgeglichen und bei höheren Leistungen dann zugunsten der Übergänge an der Bandkante verschoben. Wie zu erwarten erkennt man in der Auftragung der jeweils maximalen Intensitäten über der Anregungsleistung (Einsatz in Abb. 64) die beginnende Sättigung der Defekte, während die Bandkantenlumineszenz weiter linear ansteigt.

Entsprechendes spiegelt sich auch in den, in allen drei Spektren präsenten, Flüstergalleriemoden wider. So sind diese bei der geringsten Leistung zwar im niedrenergetischen Bereich am herausstechendsten, nahe der Bandkante aber so gut wie nicht vorhanden. Bei der mittleren Anregungsleistung beginnen sie sich auch dort auszubilden, bis sie bei der hohen Laserleistung von 1,7 mW schließlich etwa die gleiche Intensität wie die WGMs im Bereich der Störstellenlumineszenz erreichen. Da das Licht der Moden höherer Energien von den Defekten absorbiert werden kann, sind deren Verluste entsprechend größer als diejenigen bei einer geringen Photonenergie. Daher müsste die Anregungsleistung noch weiter gesteigert werden, um ein weiteres Herauswachsen der WGM-Peaks an der NBE-Bande zu erzielen. Es zeigte sich aber, dass die Bauelemente solch hohen Leistungen nicht gewachsen sind und durch die hohe Laserleistung zerstört werden. Dass die Moden auf der niedrenergetischen Flanke der Bandkantenemission deutlich breiter erscheinen als im Bereich der Defektlumineszenz, liegt allerdings nicht nur an den größeren Verlusten, sondern auch an der Überlappung mit einem zweiten, dort auftretendem Modentyp.

Eine sehr wichtige Rolle spielt hier aus mehreren Gründen der Brechungsindex des Materials. Zum einen kommt es zu Verlusten und Verringerung der Resonatorgüte durch Absorption, deren Extinktionskoeffizient κ über die Kramers-Kronig-Relation mit dem Brechungsindex verknüpft ist ($\sqrt{\varepsilon_r \mu_r} = n + i\kappa$), zum anderen hängt auch der Modenabstand, wie aus der oben aufgestellten Näherung ersichtlich ist, mit dem Brechungsindex zusammen. Da der Brechungsindex selbst wellenlängenabhängig ist, kann man ihn in Nanostrukturen nicht ohne Weiteres messen. Hilfreich ist in diesem Fall aber der Zusammenhang mit dem Modenabstand, der es in der Näherung für weit außen umlaufende Moden erlaubt, ihn zu berechnen. Aus Gleichung 43 erhält man durch Umformen

$$n = \frac{\lambda^2}{2\pi\Delta\lambda R}. \quad (92)$$

Da der Radius aus den REM-Aufnahmen bekannt ist, lässt sich somit aus den aufgenommenen Spektren der effektive Brechungsindex n_{eff} der jeweiligen Mikrodisk aus dem wellenlängenabhängigen Modenabstand $\frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}$ bestimmen. Damit verhält sich aber unter Umständen auch der Brechungsindex dispersiv. Ein dementsprechender Verlauf wurde bereits in Abb. 58 bei einer beschichteten, aber nicht ausgeheilten Mikrodisk festgestellt. Da die Scheiben in allen Fällen aus den zwei unterschiedlichen Materialien SiO_2 und ZnO bestehen, deren Brechungsindizes sich deutlich voneinander unterscheiden und jeweils ein dispersives Verhalten zeigen, ist für den effektiven Brechungsindex eine Zusammensetzung aus beiden Verläufen zu erwarten. Es stellt sich daher die Frage, inwiefern sich der Brechungsindex durch das Ausheilen der ZnO -Schicht verändert. In Abb. 65 sind daher der Brechungsindex einer 5 μm -Mikrodisk vor (schwarz) und nach dem Temvern (grau) sowie die Literaturwerte für die beiden Materialien [158, 159] wellenlängenabhängig aufgetragen. Um einen direkten Bezug

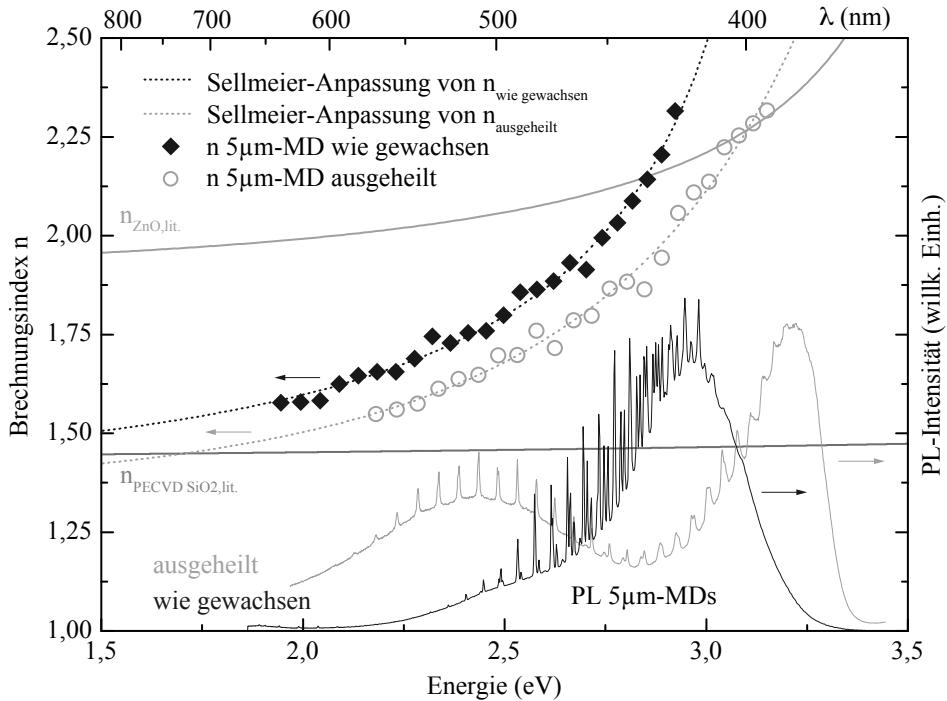


Abbildung 65: Effektiver Brechungsindex einer $5\text{ }\mu\text{m}$ -Mikrodisk vor (schwarz) und nach dem Ausheilen (grau) mit angepassten Sellmeier-Kurven. Zum Vergleich sind die Brechungsindizes der beiden Materialien SiO_2 [158] und ZnO [159] aus der Literatur sowie die zugehörigen PL-Spektren eingezeichnet.

der Verläufe zur Lumineszenz der beiden Proben aufstellen zu können, sind die jeweiligen PL-Spektren ebenfalls über der Energie aufgetragen.

Man erkennt zunächst in beiden Fällen einen stark dispersiven Verlauf des Brechungsindex, der weitestgehend zwischen den Kurvenverläufen der reinen Materialien ZnO und SiO_2 liegt. Deren Verhalten unterscheidet sich deutlich voneinander: Während der Brechungsindex von SiO_2 im sichtbaren Bereich fast vollständig konstant bei 1,46 bleibt [160], steigt der von ZnO im gesamten dargestellten Bereich von etwa 1,9 bei 1,5 eV leicht und in der Nähe der Bandlücke sogar sehr deutlich an. Entsprechend stark fällt auch die Dispersion in der Mikrodisk aus, da sich deren Brechungsindex, wie erwartet, bei niedrigeren Photonenenergien dem des reinen Siliziumdioxids von 1,46 annähert und mit zunehmender Energie auf Werte oberhalb von 2,0 steigt. Dort verläuft er annähernd wie der Brechungsindex von ZnO , übersteigt aber sogar dessen Kurve. Da die Bauelemente nur aus den beiden Materialien SiO_2 und ZnO bestehen, ist dieses Verhalten ungewöhnlich und kann nur mit einem gegenüber dem Literaturwert verändertem Brechungsindex der ZnO -Schicht erklärt werden. Diese liegt durch das Tieftemperaturwachstum auf der amorphen SiO_2 -Schicht tatsächlich

nicht einkristallin vor und weist auch eine sich vom kristallinen Volumenmaterial stark unterscheidende elektronische Struktur auf. Hingegen entspricht die Struktur der ausgeheilten ZnO-Schicht weitestgehend der von einkristallinem ZnO. Betrachtet man entsprechend den Verlauf des effektiven Brechungsindex der Mikrodisk nach dem thermischen Ausheilen der ZnO-Schicht, so ist diese Kurve sichtlich zu höheren Energien verschoben. Auch nähert sie sich mit steigender Photonenenergie viel besser dem Brechungsindex von ZnO an, wenngleich sie dessen Kurve auch noch etwas übersteigt. Die Ursache für dieses Verhalten liegt wohl bei dem noch nicht vollständig erreichten Literaturwert der Bandlückenenergie. Vergleicht man die an die Messwerte angepassten Sellmeier-Kurven

$$n^2 - 1 = \frac{b\lambda^2}{\lambda^2 - c} \quad (93)$$

mit den Parametern b und c , so erkennt man, dass deren steiler Anstieg mit der Lage des Emissionsmaximus der ZnO-Schicht korreliert. Entsprechend steigt der Brechungsindex von einkristallinem ZnO auch erst bei dem etwas höher liegenden Literaturwert für die Bandlückenenergie. Für den TT-ZnO-Film bedeutet das, dass die Absorption durch die Elektronenfallen an den Grenzschichten eine wesentliche Rolle spielt. Das zeigt sich zudem auch an dem Fehlen der Moden auf der hochenergetischen Seite der Emissionsbande. Entsprechend muss dieses deutlich unterschiedliche Verhalten des Brechungsindex insbesondere bei Computersimulationen berücksichtigt werden.

6.2 Photonische Kristalle

Im Gegensatz zu Mikroscheibenresonatoren sind photonische Kristalle deutlich vielseitiger und ermöglichen beispielsweise auch On-Chip-Wellenleitung [161] und Strahlteilung [162]. Photonische Kristalle mit Defekten als Resonatoren können zudem das Licht auf einem viel kleineren Raum einsperren, als es bei Mikrodisks möglich ist.

6.2.1 Herstellung photonischer Kristalle mit aktiver ZnO-Schicht

Die Herstellung photonischer Kristalle auf Basis von Silizium und SiO_2 mit eingebetteter ZnO-Schicht geschieht in weiten Teilen analog zu der in 6.1.1 beschriebenen Herstellung der Mikrodisks. Dabei wird auf einer gereinigten Si(111)-Probe durch thermische Oxidation eine dünne SiO_2 -Schicht erzeugt. Auf dieser wird anschließend eine Positiv-Lackschicht aufgebracht und durch schnelle Rotation in einer Lackschleuder gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt (Abb. 66). Die Struktur aus hexagonal angeordneten Kreisen wird mittels Elektronenstrahlolithographie in den Lack geschrieben und nass-chemisch entwickelt. Wegen der geringen Größe der Struktur wird allerdings auf das Aufdampfen einer metallischen Hartmaske verzichtet und die Struktur ausschließlich mit dem Lack als Schutzschicht in das SiO_2 übertragen. Da gewöhnliche Lacke dem reaktiven Plasma nicht standhalten, werden mehrere Maßnahmen ergriffen. Der von Natur aus schon deutlich resistenter Speziallack (ZEP520A) aus dem Methylstyrol/Chlormethylacrylat-Copolymer in Methylphenylether [163] wird durch flächendeckendes Nachbelichten mit Elektronenstrahlen gehärtet. Dabei kommt es durch eine schwache Wasserstoffbindung zu einer Art Dimer-Bildung der Carbonylgruppen des Lacks [164], wodurch zum einen die Resistenz gegenüber den Fluor-basierten Plasma-Prozessen erhöht und zum anderen die Ätzrate um etwa 25% verringert wird [164, 57]. Zudem wird das Plasma in kurzen Intervallen gezündet und dem Lack erlaubt, sich in längeren Ätzpausen abzukühlen.

Selbiges wird auch beim Plasma für den Strukturübertrag in das Silizium angewendet. Anschließend erfolgt das Freistellen der zweidimensionalen photonischen Kristall-Membran aus SiO_2 durch nass-chemisches Unterätzen in KOH, bei dem sich auch die verbliebene Lackmaske löst. In Abb. 67 ist schematisch dargestellt, wie der photonische Kristall aus der Lochstruktur durch selektives Wegätzen der tragenen Silizium-Säulen und anschließendes Aufbringen der einzelnen Schichten entsteht. Der ZnO-Film wird bei niedrigen Substrattemperaturen, wie unter 4.4 beschrieben, in der MBE auf der SiO_2 -Schicht mit den frei schwebenden PhCs aufgewachsen. Die Abscheidung der SiO_2 -Deckschicht erfolgt dann wieder per PECVD.

Bevor die unterätzten SiO_2 -Membranen überwachsen werden, muss sichergestellt sein, dass sie vollständig freigestellt wurden und keine Verbindung zum Siliziumsubstrat mehr besteht, da die Photonen sonst durch das Silizium aus dem Resonator entweichen können. Insbesondere bei größeren Defekten muss die Ätzdauer entsprechend verlängert werden, da die Lauge ausschließlich seitlich durch die kleinen zylinderför-

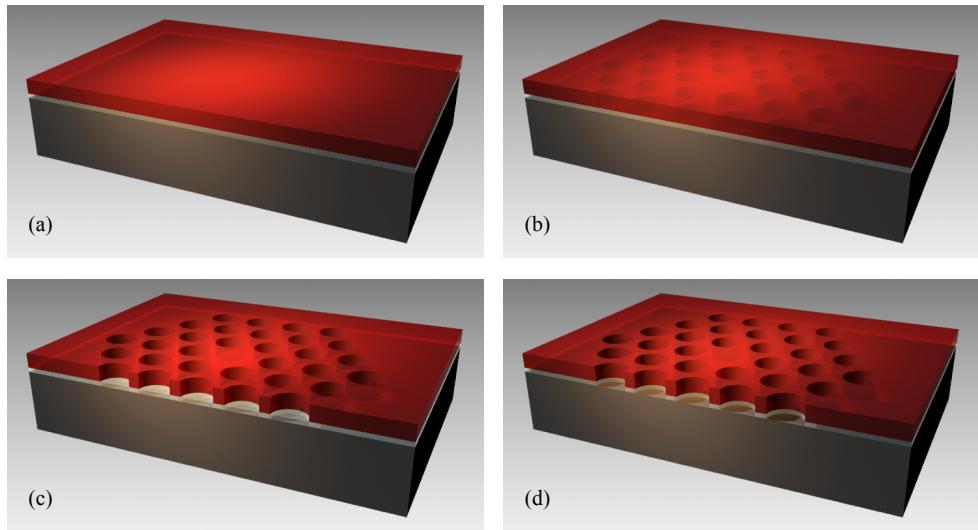


Abbildung 66: Herstellung photonischer Kristalle mit H1-Defekt: (a) Belackung, (b) Belichtung mittels Elektronenstrahlolithographie, (c) Lösen der belichteten Bereiche im nass-chemischen Entwickler und (d) Übertragung der Struktur auf die SiO_2 -Schicht durch reaktives Ionenätzten.

migen Löcher das Substrat angreifen kann. Eine optische Kontrolle ist aufgrund der geringen Strukturgröße nicht mehr möglich. Mit einem Rasterelektronenmikroskop lassen sich die feinen Bauelemente hingegen mit ausreichender Auflösung darstellen. Abbildung 68 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines fertig unterätzten photonischen Kristalls aus SiO_2 unter einem Winkel von 60° . Bereits in senkrechter Draufsicht lässt sich die vollständige Unterätzung des H3-Defektes in der Mitte deutlich anhand des Helligkeitskontrastes erkennen. Bereiche, die keinen Kontakt mehr zum darunter liegenden Silizium haben, erscheinen im InLens-Detektor dunkler, da dort keine Sekundärelektronen vom Silizium zurückgestreut werden. Der Übergang zum Bereich mit Substratkontakt ist hingegen deutlich heller, weil die Elektronen auch seitlich aus dem Silizium austreten können (vgl. Abb. 69(a)). Bei unter einem Neigungswinkel aufgenommenen Bildern werden primär reflektierte Elektronen detektiert, weshalb hier die freigestellten Bereiche am hellsten erscheinen. Im Außenbereich verbleiben mehr Elektronen im Silizium oder werden in andere Richtungen gestreut. Daher kann man hier direkt, ohne zusätzlichen Helligkeitszuwachs an der Grenzfläche, frei schwebende Bereiche von unterstützten unterscheiden. Zudem lassen sich nur unter einem schrägen Betrachtungswinkel mögliche Krümmungen erkennen, wie das leichte Durchhängen des H3-Defekts in Abb. 68.

Bei einer konstanten Beschleunigungsspannung von 5 kV ändert sich das Erscheinungsbild der photonischen Kristalle in Draufsicht deutlich. Wie in Abb. 69 ersichtlich ist, verschwindet schon nach dem Aufwachsen der 50 nm dünne ZnO-Schicht

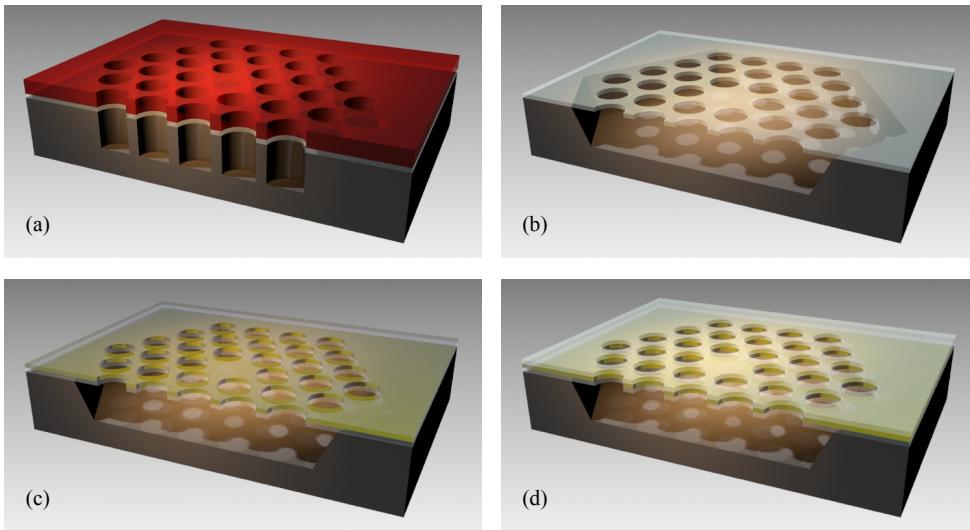


Abbildung 67: Herstellung photonischer SiO_2 -Kristalle mit H1-Defekt und eingebetteter ZnO -Schicht: (a) Vertiefung der Lochstruktur ins Silizium mittels reaktivem Ionenätzen, (b) Lösen der Lackschicht und Freistellen der Membran durch nass-chemisches Ätzen des Siliziums, (c) Überwachsen der Struktur mit ZnO und (d) Abscheiden einer Deckschicht aus SiO_2 .

der helle Schein an der Grenzfläche zum Silizium vollständig. Während hier der unterätzte Bereich trotzdem noch zu erkennen ist, wird durch das Abscheiden von 80 nm SiO_2 vollständig abgedeckt. Elektronen aus den unteren Schichten werden offensichtlich geblockt und gelangen nicht mehr zum Detektor. Eindeutig lässt sich vor allem das Zuwachsen der Löcher beobachten. Der in Abb. 69(a) gezeigte photonische Kristall aus der thermisch oxidierten SiO_2 -Schicht hat bei einer Gitterkonstante von etwa 184 nm einen Lochradius von ca. 70 nm, was gemäß [57] einer maximalen photonischen Bandlücke entspricht. Nach dem Aufwachsen von 50 nm ZnO auf den SiO_2 -Stegen ist der Lochdurchmesser nur geringfügig, um ca. 5 nm, reduziert, was darauf hindeutet, dass das ZnO fast ausschließlich auf der Oberfläche, nicht aber an den Seitenkanten der Löcher aufwächst. Dieses könnte den sehr gerichteten Flüssen in der MBE geschuldet sein, da die Zellen aber in einem Winkel von 35° zur Probenoberfläche stehen, müsste trotzdem ein nicht vernachlässigbarer Fluss auf die Seitenflächen treffen. Es ist daher wahrscheinlicher, dass es auf der Oberfläche deutlich mehr Nukleationspunkte gibt. Des Weiteren ist die deutlich granulare Struktur des ZnO in der Detailaufnahme zu erkennen. Das Abscheiden der SiO_2 -Deckschicht mittels PECVD bewirkt hingegen ein drastisches Zuwachsen der Löcher, wie in Abb. 69(c) zu sehen ist. Weitestgehend unabhängig von der Ausgangsgröße der Löcher schrumpft der Durchmesser um merkliche 37%, wie im vorliegenden Fall von 135 nm auf 85 nm. Auch hier erkennt man eine granulare Struktur des SiO_2 s mit einer im

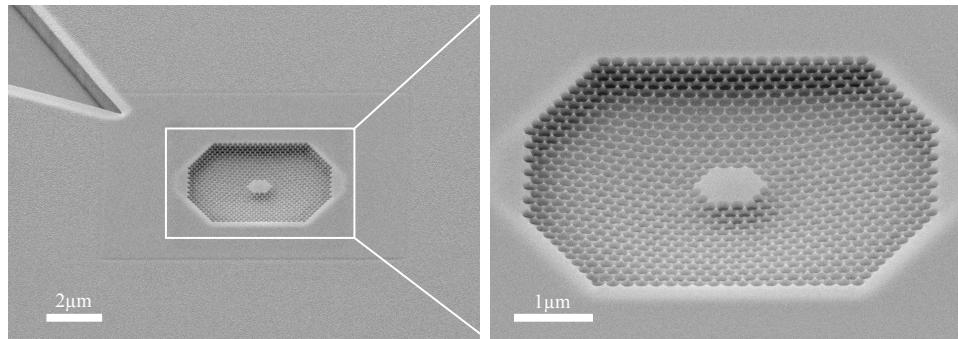


Abbildung 68: REM-Aufnahme eines freigestellten photonischen Kristalls aus Siliziumdioxid mit H3-Defekt unter einem Winkel von 60° .

Vergleich zum ZnO größeren Korngröße. Diese bewirkt allerdings auch eine Veränderung der zuvor einheitlich runden Symmetrie der Löcher, die zur Abnahme der Güte des Resonators führen kann.

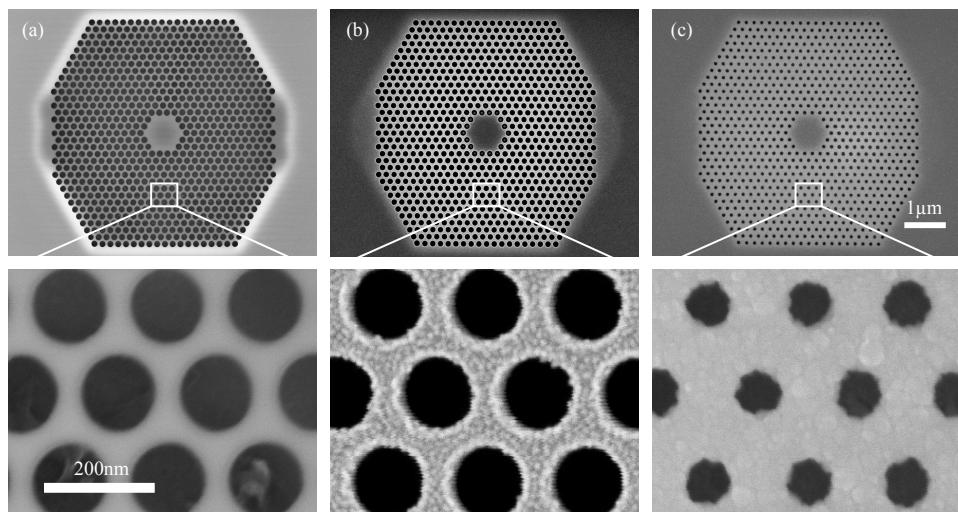


Abbildung 69: Lochdurchmesser eines photonischen Kristalls (a) vor, (b) nach dem Überwachsen mit 50 nm ZnO und (c) nach dem Abscheiden von 80 nm SiO₂. Im unteren Bereich ist jeweils ein vergrößerter Ausschnitt der Lochstruktur dargestellt.

Beruhend auf den Oberflächeninformationen aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen lässt sich das Verhalten der Löcher beim Beschichten teilweise rekonstruieren. Dabei wird die Abnahme des Lochradius' beim Aufwachsen der ZnO-Schicht durch einen geringfügigen Zuwachs des ZnO-Films selbst angenommen, da bei einem seitlichen Anwachsen auf dem SiO₂ entsprechend kleinere Löcher zu erwarten wären.

Auch eine Verkipfung der einzelnen ZnO-Kristallite gegenüber der Wachstumsrichtung um wenige Grad wäre konsistent mit den Röntgendiffraktionsdaten aus Abschnitt 4.4 und dem errechneten Zuwachswinkel von $3,6^\circ$. Anders verhält es sich jedoch beim Abscheiden der SiO_2 -Schicht. In einer PECVD-Kammer ist der Gasdruck wesentlich höher als bei der MBE, was den chemischen Spezies erlaubt, auch an den Seitenflächen der Strukturen aufzuwachsen. Dadurch kommt es genau wie beim ZnO im Querschnitt zu einer trapezförmigen Zunahme der anwachsenden Schicht bzw. zu einem als Kegelstumpf geformten zylindrischen Loch. Wie in Abb. 70 dargestellt, beträgt der laterale Zuwachs bei einer 80 nm dicken Schicht auf jeder Seite etwa 25 nm, was einem Neigungswinkel von $17,6^\circ$ entspricht. Unbekannt ist allerdings wieviel Material sich seitlich in den Löchern der beiden bestehenden Lagen absetzt. Je größer dieser Betrag X ist, desto geringer wird die berechnete Neigung von $17,6^\circ$ ausfallen. Es ist aber zu erwarten, dass es deutlich weniger als die oben gemessenen 25 nm sind, da mit sinkendem Lochdurchmesser auch weniger Material durch die Löcher an die Oberfläche gelangt.

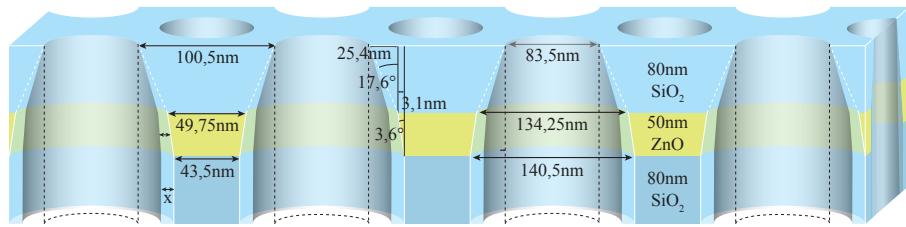


Abbildung 70: Querschnittsskizze der PhC-Schichtstruktur im Bereich der Löcher.

Wie bereits erwähnt, ist die Änderung der Lochdurchmesser weitestgehend unabhängig von der Ausgangsbreite der Stege bzw. der Ausgangsdurchmesser der Löcher. Ein Vergleich variierter Lochradien im freigestellten photonischen Kristall aus der thermischen SiO_2 -Schicht mit den Radien nach dem Abscheiden der ZnO-Zwischen- und SiO_2 -Deckschicht liefert einen weitestgehend konstanten Zusammenhang. Dazu sind die Lochdurchmesser verschiedener photonischer Kristalle jeweils nach der Fertigstellung der einzelnen Ebenen im REM vermessen worden. Nach dem Überwachsen mit ZnO sind die Lochdurchmesser um etwa 10 nm gegenüber der Substratstruktur reduziert. Ein Vergleich mit der gezielten Vergrößerung der Durchmesser im Lithographieprozess mit ihrer Vergrößerung nach dem Überwachsen liefert einen geringfügigen Zuwachs der Rate von von 0,2 nm auf 0,3 nm von Kristall zu Kristall. Die Ursache hierfür kann entweder in Schwankungen der Messwerte oder einem verstärkten seitlichen Anwachsen bei dünneren Stegen zwischen den Löchern liegen. In jedem Fall ist die Abweichung, insbesondere bei photonischen Kristallen mit größeren Hohlräumen, minimal. Keine Änderung der Zuwachsrate ist hingegen mit ebenfalls

0,3 nm pro Kristall in der mittels PECVD abgeschiedenen SiO₂-Schicht zu erkennen. Die Löcher sind allerdings mit konstanten 50 nm Unterschied deutlich kleiner.

6.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Durch die optische Anregung der ZnO-Schicht in Funktion als aktiver Emitter lässt sich nun Licht in den fertigen photonischen Kristall-Resonator einbringen. Da die Photonen durch Rekombination direkt im Resonator entstehen, müssen sie nicht aufwendig von außen eingekoppelt werden. Die Anregung des ZnOs geschieht dabei wieder im konfokalen Mikrophotolumineszenzaufbau mit der 325 nm Linie des Helium-Cadmium-Lasers in der Mitte des photonischen Kristalls. Das entstehende Photolumineszenzlicht wird zunächst in jede beliebige Raumrichtung ausgestrahlt, je nach Auftreffwinkel dann aber an den Grenzflächen zur Luft reflektiert. In lateraler Richtung werden hingegen nur bestimmte Frequenzen durch die photonische Bandlücke an der Ausbreitung gehindert. Entsprechend werden diese Wellenlängen von der zweidimensionalen Lochmembran reflektiert und im Bereich des Defektes eingeschlossen. In dem Photoluminesenzspektrum in Abb. 71 sind auf der niederenergetischen Flanke der bandkantennahen Emission im Bereich zwischen 2,9 eV und 3,2 eV mehrere deutliche Resonanzen zu erkennen. Dort befindet sich erwartungsgemäß die photonische Bandlücke für die bestehende Geometrie, was sich weitestgehend mit den Berechnungen für einen photonischen Kristall aus reinem ZnO und dem durchgängig konstantem Lochdurchmesser deckt [57].

Anders als bei den auf 3 - 5 μm großen Mikrodisks gewachsenen ZnO-Schichten, emittiert die in den photonischen SiO₂-Kristall eingebettete Schicht bei geringen Anregungsleistungen bei sehr hohen Temperaturen bereits ohne ein thermisches Ausheilen, wie man es von einkristallinem ZnO erwarten würde. Die bandkantennahe Lumineszenz liegt zwar bei Raumtemperatur mit 3,27 eV noch etwas unterhalb des Literaturwertes, jedoch emittieren auch hydrothermal gezüchtete ZnO-Einkristalle bei einer vergleichbaren Energie. Ursächlich könnte hierfür in beiden Fällen eine geänderte Gitterkonstante sein, die bei dem Wachstum aus der Lösung von Verunreinigungen stammen könnte. Da hierbei die Löslichkeit von ZnO in Wasser nicht nur durch Druck und Temperatur, sondern auch durch Beimischung von Lithiumhydroxid (LiOH) und Kaliumhydroxid (KOH) [17] erhöht wird, ist der Einbau von Lithium (Li) und Kalium (K) nicht zu vermeiden. Im TT-ZnO auf SiO₂ sind Gitterverspannungen hingegen eher auf intrinsische Defekte wie Fehlstellen zurückzuführen. Solche sind in der Probe eindeutig vorhanden, wie man anhand der DLE-Lumineszenz bei etwa 2,5 eV und dem sehr breiten NBE-Peak im Photoluminesenzspektrum (Abb. 71) erkennen kann.

Eine Erklärung für das Auftreten einer deutlichen Bandkantenlumineszenz in den photonischen Kristallen lässt sich durch das Aufbringen der SiO₂-Deckschicht mittels PECVD erklären. Wie bereits unter Abschnitt 4.4 in Abb. 42 ersichtlich, ver-

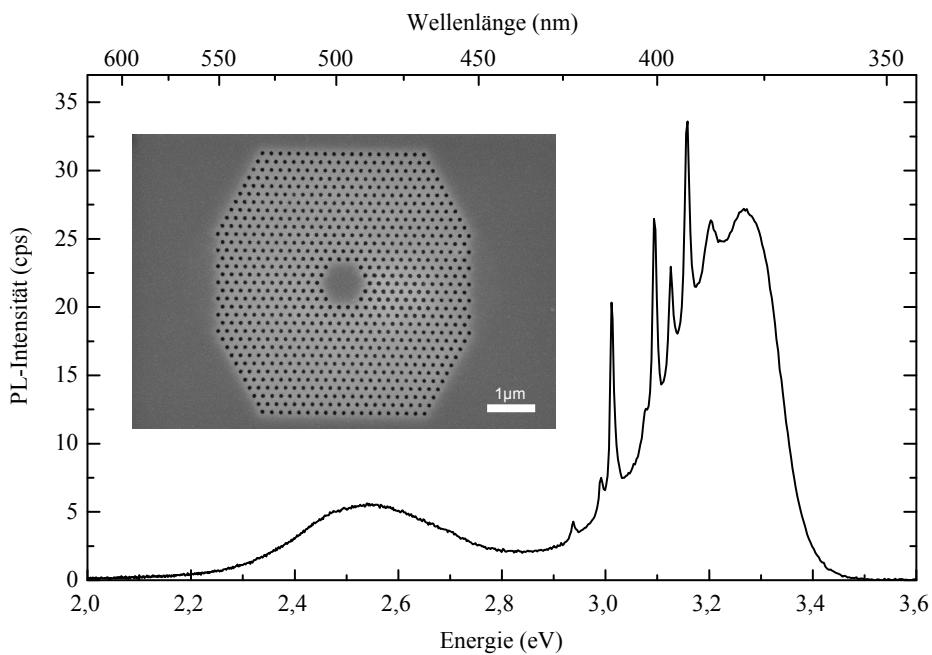


Abbildung 71: Photolumineszenzspektrum mit Moden des abgebildeten photonischen Kristalls mit H3-Defekt bei Zimmertemperatur und einer Anregungsleistung des He:Ca-Lasers von etwa 1 mW.

schiebt sich im Plasma-Prozess bei 300°C auch bei den dünnen, unstrukturierten ZnO-Schichten die Energie des Maximums zu etwas kürzeren Wellenlängen. Da im Bereich der photonischen Kristalle das ZnO nicht nur 50 nm hoch, sondern auch nur 50 nm zwischen zwei benachbarten Löchern breit ist, sind die einzelnen ZnO-Körner viel beweglicher als in einem geschlossenen Film. Entsprechend läuft die GRI-Koaleszenz trotz der geringeren thermischen Energie auf einer kürzeren kinetischen Zeitskala ab. Im Bereich des Defektes ist die ZnO-Schicht zwar auf einer Länge von etwa einem Mikrometer nicht unterbrochen, doch ist diese Fläche um ein Vielfaches kleiner als diejenige auf den Mikrodisks. Ob die Rekristallisierung also durch die Löcher um den Defekt herum auch in dessen Mitte zu einem wesentlichen Teil stattfindet, bleibt zunächst fraglich. Hingegen ist sie im völlig unstrukturierten Bereich, fernab der photonischen Kristallmembranen, eindeutig gehemmt, so dass dort die Lumineszenz ihr Maximum bei etwa 2,9 eV hat.

Betrachtet man das Spektrum eines photonischen Kristalls mit ähnlichen Maßen in Abhängigkeit von der Anregungsleistung (Abb. 72), so erkennt man deutliche Veränderungen sowohl in der Modenstruktur als auch in der Lumineszenz der ZnO-Schicht. Bei letzterer verschiebt sich das bandkantennahe Maximum mit steigender Anregungsleistung deutlich von etwa 3,22 eV bei 1 mW zu 2,9 eV bei 17 mW, was

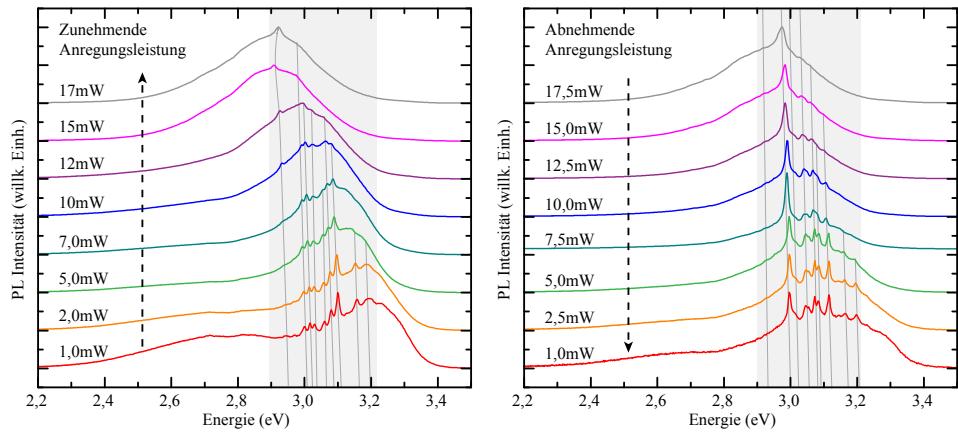


Abbildung 72: Vergleich der Spektren eines photonischen Kristalls bei zu- (links) und abnehmender Anregungsleistung (rechts). Das grau unterlegte Gebiet kennzeichnet in beiden Graphen den Bereich der photonischen Bandlücke bzw. der optischen Moden.

der Emission des unstrukturierten Bereiches entspricht. Verringert man die Leistung anschließend wieder, so schiebt sich das Maximum zurück zu höheren Energien. Dieses reversible Verhalten deutet darauf hin, dass, mit steigender Anregungsleistung ein größerer Bereich angeregt wird, in dem die Defekte an den ZnO-ZnO-Korngrenzen dominieren. Auch eine größere Diffusionsrate in diesen Bereich oder dortige Selbstabsorption könnten entscheidende Mechanismen sein. Eine mit der Anregungsleistung gegenüber dem Bandübergang stärker ansteigende Emission aus dem Bereich der Defekte ist wegen deren zahlenmäßiger Limitierung hingegen nicht plausibel. Somit kann die Anregung eines gleichbleibenden Bereiches faktisch ausgeschlossen werden. Da der mit dem Abbe'schen Kriterium abgeschätzte Durchmesser des Anregungs-spots allerdings lediglich 721 nm groß ist, die Ausdehnung des gesamten phottonischen Kristalls aber einige Mikrometer beträgt, ist eine Anregung des Außenbereiches sehr unwahrscheinlich. Viel eher kommt dafür der Bereich innerhalb des etwa 1 μm großen Defektes in Frage. Entsprechend scheint er nicht, wie oben erwogen, von der Rekristallisierung betroffen zu sein, was auch der direkte Vergleich zwischen seiner lateralen und vertikalen Ausdehnung nahelegt. Entgegen der Stege zwischen den Löchern, auf denen die ZnO-Schicht etwa genauso breit wie hoch ist, ist die Fläche innerhalb des Defektes etwa 20 mal breiter als hoch. Es spricht demnach vieles dafür, dass die gemessene NBE-Lumineszenz bei niedrigen Leistungen ausschließlich im Bereich der Löcher und im Randbereich des Defektes entsteht.

Trotz der angedeuteten Reversibilität unterscheidet sich das bei einer Leistung von 1,0 mW aufgenommene Spektrum vor der Anregung mit hohen Leistungen von dem danach gemessenen. Zum einen erscheint die bandkantennahe Emissionsbande nachher breiter, zum anderen sind aber auch die Lage der Moden und deren Intensitätsver-

hältnisse etwas verändert. Insbesondere das Herauswachsen einer sehr prominenten Resonanz bei etwa 3,0 eV sticht hervor. Dieses deutet darauf hin, dass hohe Anregungsleistungen zu einer permanenten Veränderung der Kristallparameter führen. Dafür kommen sowohl geometrische Parameter als auch die dielektrische Struktur der Schichten in Frage. Beides ist in diesem Fall denkbar, da die entstehende Wärme aus der frei schwebenden Membran nur schlecht abgeleitet werden kann und so beispielsweise ein stärkeres Durchhängen verursachen könnte. Gleichzeitig bewirkt ein Laser-induziertes Ausheilen von Defekten zu Veränderungen der elektronischen Struktur, welche über den effektiven Brechungsindex die Resonanzfrequenzen beeinflusst. Für letzteres spricht auch die im Vergleich zum Ausgangsspektrum reduzierte Lumineszenz im langwelligen Bereich der tiefen Störstellen, was zusätzliche geometrische Änderungen jedoch nicht ausschließt.

6.2.3 Vergleich mit Simulationen

Um die Art der gemessenen Moden bzw. deren Feldverteilung zu bestimmen und gleichzeitig die experimentellen Ergebnisse mit dem theoretischen Modell zu verifizieren, wurde das Modenspektrum der beschriebenen Symmetrie mit FDTD-Computersimulationen berechnet. Der oben erwähnte, unbekannte seitliche Zuwachs der Löcher wurde dabei mit wenigen Nanometern als vernachlässigbar gering angenommen. Ebenso wurde ein möglicherweise geringfügiges Durchhängen des Defektbereiches nicht berücksichtigt. Die Brechungsindizes der beiden beteiligten Materialien SiO_2 und ZnO wurden zunächst rein reellwertig mit den konstanten Werten von 1,46 und 1,9 in die Rechnungen einbezogen. Das Modenspektrum wurde wie bei den Simulationen der Mikrodisks durch die Anregung TE-artiger Moden mit einem ultrakurzen, spektral breiten Puls im Inneren des Defektbereiches gewonnen. Das Resultat ist in Abb. 73 dargestellt und zeigt drei klar erkennbare Resonanzen (rote Kurve).

Die zugehörigen Feldverteilungen der Moden wurden anschließend über die jeweilige getrennte Anregung der einzelnen Moden mit schmalbandigen Pulsen erzeugt. Man erkennt anhand der Querschnittsbilder durch den Defektbereich, dass die Moden allesamt primär in der ZnO -Schicht lokalisiert sind. Innerhalb der Schicht-Ebene setzen sich die Modenformen aus mehreren lokalen Maxima und dazwischenliegenden Knotenebenen in zwei Raumrichtungen der Ebene zusammen. Dabei sind die beiden äußeren Moden bei 3,04 eV und 3,43 eV symmetrisch bezüglich einer Achse durch zwei gegenüberliegende Eckpunkte des sechseckförmigen Defektbereiches. Die ebenfalls durch den Defektmittelpunkt verlaufende Symmetrieebene der Feldverteilung der mittleren Mode bei 3,29 eV liegt hingegen um 30° innerhalb der Schichtebene verdreht.

Die Zahl der simulierten Moden beschränkt sich trotz der vielen verschiedenen Modenformen, welche der relativ große Defektbereich ermöglicht, auf lediglich drei Stück. Im direkten Vergleich mit dem im Experiment gemessenen Spektrum erkennt man

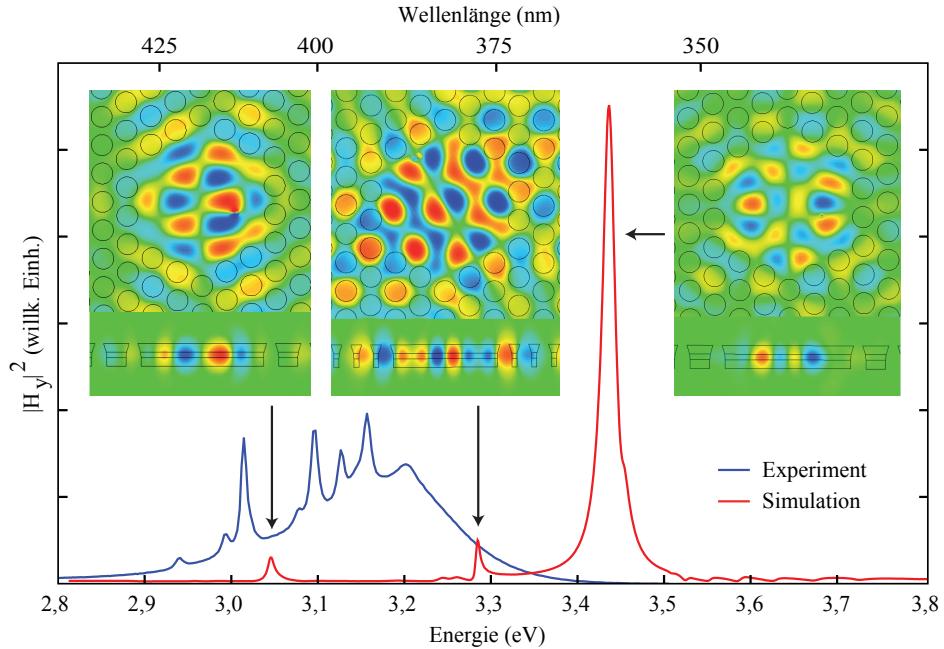


Abbildung 73: Modenspektrum (rot) und Feldverteilung der einzelnen Moden bei einer nicht-dispersiven Computersimulation der photonischen Kristall-Geometrie mit H3-Defekt. Das experimentell gemessene Spektrum ist zum Vergleich in blau abgebildet.

aber zum einen eine mit sieben Moden deutlich höhere Anzahl von Resonanzen und zum anderen, dass deren energetische Lage nicht mit der vom Computer simulierten Moden übereinstimmt. Insbesondere die hochenergetische Lage der beiden stärksten Moden in der Simulation, verglichen mit der Lage des NBE-Maximums der gemessenen Probe, macht daher deutlich, dass hier für eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment die Dispersion nicht außer Acht gelassen werden darf.

Daher wurden die Simulationen erneut mit den von H. Yoshikawa und S. Adachi [159] mittels Ellipsometrie an ZnO-Einkristallen ermittelten dielektrischen Funktionen durchgeführt. Bei einer geringen Dämpfung mit dem Dämpfungsfaktor $\Gamma = 0,25$ ergibt sich ein Modenspektrum mit zwei nahe beieinander liegenden Resonanzen im Bereich von 3,28 eV. Diese sind zwar in ihrem Gütefaktor mit den gemessenen Moden vergleichbar, liegen aber beide bei höheren Energien. Erklären lässt sich diese Abweichung am wahrscheinlichsten mit dem Unterschied der polykristallin gewachsenen ZnO-Schicht, deren Brechungsindex sich von dem einer einkristallinen Probe unterscheidet. Eine solche liegt aber den verwendeten Literaturwerten zugrunde. Zwar ist die ZnO-Schicht der bisherigen Argumentation zufolge im Bereich der Löcher weitestgehend koalesziert, im lochfreien Bereich des Defektes dürfte allerdings noch eine hohe Körnigkeit mit vielen Grenzflächendefekten vorliegen. Gerade dort befindet sich

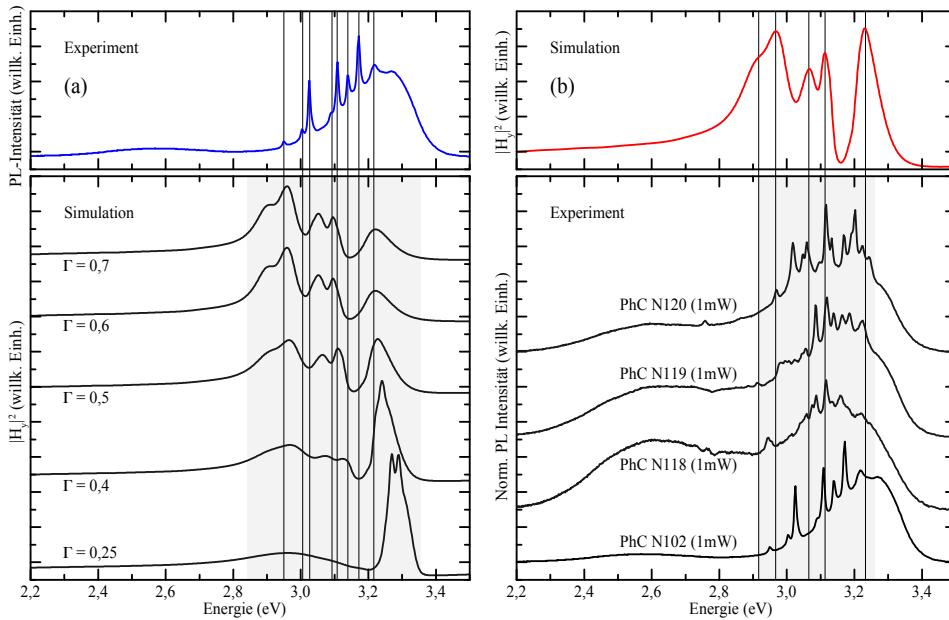


Abbildung 74: (a) Vergleich des gemessenen Spektrums mit der dispersiv gerechneten photonischen Modenverteilung bei unterschiedlich starker Dämpfung. (b) Vergleich der simulierten Modenverteilung bei einer Dämpfung von $\Gamma = 0,5$ mit den experimentell gemessenen Spektren photonischer Kristalle mit unterschiedlichen Lochdurchmessern.

aber primär das Feld der eingeschlossenen elektromagnetischen Welle, so dass mit einer stärkeren Dämpfung zu rechnen ist. Erhöht man in der Simulation entsprechend den Dämpfungsfaktor, so hat das einen starken Einfluss auf die Resonanzen, wie der direkte Vergleich in Abb. 74 (a) zeigt.

So erhöht sich die Anzahl der identifizierbaren Moden auf fünf, wobei sich ihre Lage gleichzeitig sichtlich zu höheren Wellenlängen verschiebt. Ab einer Dämpfung von $\Gamma = 0,5$ liegen sie damit genau in dem Bereich der gemessenen photonischen Moden, weisen aber eine viel größere Linienbreite auf. Das deutet darauf hin, dass der komplexe Brechungsindex in der Niedertemperatur-gewachsenen ZnO-Schicht sich nicht nur durch eine erhöhte Absorption von dem eines ZnO-Einkristalls unterscheidet. Durch den Vergleich mit Spektren anderer photonischer Kristalle, deren Lochdurchmesser unterschiedlich groß sind, lässt sich eine Ungenauigkeit bei der Bestimmung dieser geometrischen Größe als Ursache für die Abweichungen von der Simulation ausschließen (Abb. 74 (b)). Die Güten sind in allen Fällen mit einem Wert von etwa 400 deutlich größer als bei den Simulationen mit größeren Dämpfungen als 0,25. Entsprechend ist die genaue Bestimmung der dielektrischen Funktion der gewachsenen ZnO-Schichten erforderlich, um konsistente Ergebnisse in Experiment und Simulation zu erhalten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden erfolgreich sehr glatte und homogene ZnO-Schichten bei relativ niedrigen Substrattemperaturen von 150°C sowohl auf reinem Silizium als auch auf SiO₂ gewachsen. In beiden Fällen wuchsen die Schichten allerdings aufgrund der kurzen Diffusionslänge bei dieser Temperatur und dem großen Unterschied der Gitterkonstanten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten polykristallin mit sehr kleinen Korndurchmessern auf. Dieses macht sich vor allem in der elektronischen Struktur bemerkbar und führt zu einer Rotverschiebung der intensivsten Lumineszenz in den blau-violetten Bereich des Spektrums, wofür höchstwahrscheinlich Grenzflächendefekte zwischen den einzelnen Körnern in Form von Elektronenfallen verantwortlich sind. Durch nachträgliche thermische Energiezufuhr wachsen die einzelnen kristallinen Bereiche zu deutlich größeren zusammen, wodurch sich die strukturellen und elektronischen Eigenschaften signifikant verbessern, allerdings aber auch die Oberflächenrauheit steigt.

Auf der einkristallinen Si(111)-Oberfläche konnte zudem die Ausrichtung der ZnO-Kristallite beim Kornwachstum nachgewiesen werden. Die dabei stattfindende dreidimensionale Korn-Rotations-induzierte Koaleszenz wurde mit einem diffusiven Modell auf einer kinetischen Zeitskala beschrieben. Der Mobilitätsparameter für diesen, zum ersten Mal in drei Dimensionen gezeigten Prozess ist mit $p \sim \frac{7}{3}$ deutlich kleiner als die im zweidimensionalen berechneten Werte. Das bedeutet, dass die Koaleszenz der ZnO-Körner aufgrund des zusätzlichen Freiheitsgrades in drei Dimensionen deutlich schneller abläuft. Insgesamt folgt das das Kornvolumen auf der zur zugefügten Energie äquivalenten kinetischen Zeitskala τ einem Potenzgesetz $V(t) \sim \tau^n$ mit einem Wachstumsexponenten von ungefähr 1,5.

Obwohl das thermisch gewachsene SiO₂ amorph ist und damit keine großflächige Kristallordnung als Substratoberfläche bietet, wächst das ZnO auch auf ihm bei niedrigen Temperaturen vorzugsweise entlang der schnellen Wachstumsrichtung seiner *c*-Achse auf. Hingegen ist die Ausrichtung in der Wachstumsebene bei der auch hier stattfindenden Koaleszenz beliebig. Wegen der noch größeren Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ZnO und SiO₂ im Vergleich zum ZnO auf Silizium, kann es beim Abkühlen zu Abplatzungen und Hohlräumen kommen. Um eine damit verbundene starke Rauheit der Schichten zu vermeiden, sind daher schonende Abkühlungsvorgänge erforderlich. Dennoch eignet sich das System gut zur Herstellung photonischer Resonatoren mit aktiven ZnO-Schichten, die wegen des problematischen Ätzverhaltens von ZnO bislang noch nicht in einem rein ZnO-basierten System hergestellt werden konnten. Zudem bergen sie den Vorteil, sich direkt in die häufig Silizium-basierten Schaltkreise integrieren zu lassen.

So wurden in dieser Arbeit photonische Resonatoren hoher Güte durch das Überwachsen von vorgefertigten Strukturen aus Silizium und SiO₂ realisiert. Dabei konnte die Intensität der Resonanzen durch das Abscheiden einer zusätzlichen SiO₂-Schicht

mittels PECVD noch deutlich gesteigert werden, weil dadurch zum einen die Kanten der Bauteile glatter werden und zum anderen die Feldverteilung stärker innerhalb der aktiven Schicht lokalisiert ist. Der Brechungsindexkontrast zum umgebenden Medium Luft wurde zudem durch die abgeschiedene SiO_2 -Schicht abgesenkt, was eine verstärkte Auskopplung zur Folge hat. Wegen der vielen ZnO-ZnO -Korngrenzen in der bei niedrigen Temperaturen auf den Strukturen gewachsenen Schicht, ist die Lumineszenz der großflächigen Mikroscheibenresonatoren allerdings relativ breit und in den langwelligeren sichtbaren Spektralbereich verschoben. Die wegen der Selbstabsorption in der aktiven Schicht nur auf der niederenergetischen Flanke des Emissionsmaximums auftretenden optischen Flüstergalleriemoden liegen demnach primär im blau-grünen Bereich, reichen aber bis hin zu als gelb-orange-farben wahrgenommenen Wellenlängen. Obwohl dieses Vorteile bei der Detektierbarkeit von anhaftenden Stoffen bei einem Einsatz als Sensoren bietet, verfehlt es die erstrebenswerte Realisierung von ultravioletten Bauteilen, insbesondere Nanolasern mit geringer Schwellleistung. Dementsprechend wurden die fertigen Mikrodisks stark erhitzt, um die eingebettete ZnO -Schicht thermisch auszuheilen und eine signifikante Bandkantenrekombination zu generieren. Dabei verschiebt sich das Emissionsmaximum zwar auch, wie intendiert, in den ultravioletten Spektralbereich, gleichzeitig führt es aber auch zu einer schüsselartigen Verformung der Scheiben. Infolgedessen reduziert sich die Qualität der Resonatoren stark, da das Licht an den schrägen Seitenkanten der gewölbten Scheiben leicht aus den Mikrodisks austreten kann. Daher reicht die Resonatorgüte nicht mehr aus, um mit nicht-destruktiven Leistungen die Bauelemente optisch über die Lasergrenzschwelle zu pumpen.

Gleichermaßen wurden ebenfalls photonische Resonatoren auf Basis von vorstrukturiertem SiO_2 auf $\text{Si}(111)$ -Substraten in Form von photonischen Kristallen mit eingebauter Defektkavität hergestellt. Dabei konnte überhaupt zum ersten Mal eine frei schwebende, zweidimensionale photonische Kristallmembran mit ZnO realisiert werden. Durch das Aufwachsen des ZnOs auf den nur etwa 50 nm breiten SiO_2 -Stegen zwischen den hexagonal angeordneten Löchern ist zudem die Mobilität der einzelnen ZnO -Körner erhöht. Entsprechend sind bereits nach dem Wachstum der ZnO -Schicht weniger ZnO-ZnO -Korngrenzen in diesem Bereich zu erwarten. Schon verhältnismäßig geringe Temperaturen wie die Prozesstemperatur von 300°C beim Aufbringen der SiO_2 -Deckschicht in der PECVD-Anlage können in diesem Bereich daher zur Korn-Rotations-induzierten Koaleszenz der ZnO -Kristallite führen. Im Vergleich zur dazu großflächigen ZnO -Schicht auf den SiO_2 -Mikrodiskscheiben macht sich dieses vor allem in der elektronischen Struktur und damit in der Lage des Lumineszenzmaximums in der Nähe des Bandkantenliteraturwertes bemerkbar. Die klar erkennbaren Resonanzen liegen, wegen der Selbstabsorption der ZnO -Schicht, die genau in der Ebene liegt, in der das Feld der elektromagnetischen Welle lokalisiert ist, zwar wieder ausschließlich auf der niederenergetischen Seite der Emission, aber mit ca. 3,0 eV bis 3,2 eV dennoch im angestrebten UV-Bereich. Allerdings wurde auch bei dieser

Resonatorart kein Lasing beobachtet, wobei die Möglichkeit der gepulsten Anregung noch zu testen ist. Neben mehreren, später erläuterten, Veränderungen wie einer Erhöhung der ZnO-Schichtqualität direkt beim Wachstum, könnte die Verwendung eines Quantentopfes aus einer in $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Barrieren eingebetteten ZnO-Schicht dieses Problem allerdings in beiden Bauarten der Mikroresonatoren lösen. So führt die Lokalisierung der Ladungsträger im Quantentopf zu einer erhöhten Rekombinationsrate und damit zu einer verstärkten Lichtemission. Gleichzeitig können die im Quantentopf erzeugten Photonen wegen ihrer geringeren Energie nicht mehr in dem Barrierematerial absorbiert werden. Da die Quantentopfschicht in der Regel nur ca. 1-2 nm dick ist, werden von ihr selber kaum noch Photonen absorbiert, so dass eine hohe Güte und geringe Laserschwelle der Resonanzen zu erwarten ist. Dieses könnte vor allem dann eine wichtige Rolle spielen, wenn, wegen der Möglichkeit des epitaktischen Wachstums auf der kristallinen Siliziumoberfläche, auf ihr anstelle der amorphen Oxidschicht gewachsen wird. Da es im Silizium möglich ist eine wohldefinierte, vergrabene Oxidschicht durch Ionenbeschuss und Erhitzen zu erzeugen und dabei eine einkristalline Siliziumschicht an der Oberfläche zu erhalten, könnten Strukturen wie die Mikrodisks leicht invertiert werden. Allerdings werden die vom ZnO emittierten Photonen vom Silizium absorbiert, weshalb die Siliziumschicht möglichst dünn gehalten werden sollte und das Licht dann in dickeren $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Barrieren geführt werden könnte. Um eine Abwanderung der Ladungsträger ins Silizium zu verhindern, sind die Barrieren wegen der erwähnten Bandstruktur hingegen nicht nötig.

Dass die zweidimensionale Ladungsträgerlokalisierung prinzipiell möglich ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit bereits im homoepitaktischen ZnO-System gezeigt werden. Ein Einschluss in zwei Raumrichtungen zu erreichen, ist beim reinen ZnO wegen der hohen Exzitonenbindungsenergie allerdings extrem schwierig, da selbstorganisierte, eindimensionale Nanostäbchen dafür nur einen Durchmesser von etwa 1-2 nm haben dürften. Hingegen bietet das Wachstum von ZnO in kristallographisch geätzten, V-förmigen Gräben mit Si(111)-Seitenflächen eine vergleichsweise technologisch einfache Möglichkeit, eine Ladungsträgerlokalisierung in einer Dimension zu realisieren. Die Ursache hierfür liegt in der Bandstruktur beider Materialien. Dabei entsteht an der Grenzfläche aufgrund der unterschiedlichen Lage der Ladungsneutralitätsenergien E_{BP} und dem polaritätsbedingten elektrischen Feld im ZnO ein dreieckiger Potentialtopf. In ihm sammeln sich dort die Elektronen, während die Löcher durch das elektrische Feld von der Grenzfläche weggeleitet werden. Der Nachweis der Ausbildung eines eindimensionalen Quantendrahtes, in dem die Elektronen räumlich stark in der Mitte des V-Grabens lokalisiert sind, konnte mittels Photolumineszenzmessungen erbracht werden. Dabei liegt das erste angeregte Niveau etwa 25 meV oberhalb des Grundzustandes.

Im Hinblick auf zukünftige, auf dieser Arbeit aufbauende Untersuchungen verbleibt trotz der vielen erreichten Ziele in allen Bereichen noch eine Vielzahl von Möglichkeiten. Im Folgenden werden daher einige Anstöße gegeben, die zu sichtlichen Verbesserungen oder neuen Errungenschaften führen könnten.

Um das Wachstum der ZnO-Schicht weiter zu verbessern und damit bereits beim Wachstum größere einkristalline ZnO-Bereiche zu erzielen, könnten mehrere Schichten bei unterschiedlichen Temperaturen abgeschieden werden. Neben dem direkten Fortfahren bei gängigen Wachstumstemperaturen von ZnO von etwa 550°C [165] auf einer bei niedrigen Temperaturen angewachsenen Schicht, wäre es auch möglich, dünne Tieftemperaturschichten erst *ex-situ* in einem Röhrenofen auszuheilen. Dabei könnten unter molekularer Sauerstoffatmosphäre Temperaturen verwendet werden, die in der MBE nicht erreicht werden können. Wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sollte das Abkühlen dann aber nur sehr langsam erfolgen. Anschließend könnten diese Schichten in der MBE wieder bei höheren Temperaturen weiter überwachsen werden. Alternativ könnte auch die Nutzung anderer Zwischenschichten, wie die von Fujita *et al.* vorgeschlagene Zinkschicht [166] oder eine Schicht aus Titannitrid (TiN) [167], die Reaktion von Silizium und Magnesium verhindern und MgO als Puffer zulassen.

Mehrere weitere Möglichkeiten setzen erst an den photonischen Bauteilen an und können sowohl mit den bisherigen Wachstumsparametern genutzt als auch mit modifiziert gewachsenen ZnO-Schichten kombiniert werden. Im Falle der Mikrodiskresonatoren ist eine vielversprechende Variante, um höhere Güten zu erzielen, das gezielte Aufschmelzen der SiO₂-Schichten mit einem CO₂-Laser, wie bei der Herstellung von SiO₂-Toroidresonatoren. Hierbei ist wegen der Oberflächenspannung des flüssigen SiO₂s auf jeden Fall ein nahezu atomar glatter Außenbereich zu erwarten. Unklar sind dabei allerdings Einfluss und Verhalten der eingebetteten ZnO-Schicht. Idealerweise würde sie wahrscheinlich nicht mit aufschmelzen, aber dennoch thermisch ausgeheilt werden, ohne dass es zu einer wesentlichen Interdiffusion der atomaren Spezies kommt. Andernfalls wäre es auch möglich, zunächst einen reinen SiO₂-Toroidresonator zu erzeugen und ihn erst anschließend mit ZnO zu überwachsen. Dabei wäre es unter Umständen denkbar, lediglich den flachen inneren Bereich zu bewachsen, so dass das seitlich emittierte Licht in den äußeren Toroiden einkoppeln, dort aber ungestört an der Außenwand umlaufen könnte. Bewerkstelligen ließe sich dieses entweder über die Wachstumstemperatur oder eine zweistufige Lithographietechnik, bei der alle Bereiche, die ZnO-frei bleiben sollen, mit einer Lacksschicht geschützt werden.¹² Voraussetzung hierbei ist aber, dass der Lack bei den Wachstumstemperaturen beständig ist und ein Abhebeprozess der ZnO-Schicht mit dem Lack

¹²Durch das Einbringen und Heizen einer belackten Probe in die MBE-Anlage drohen Verunreinigungen der UHV-Kammer, die sich negativ auf das Wachstum anderer Schichten auswirken können. Es empfiehlt sich daher in diesem Fall das ZnO mit einer alternativen Methode zu wachsen.

funktioniert. Letzteres wird allerdings aufgrund des hohen Härtegrades des Materials eine technologische Herausforderung darstellen.

Auch die Resonatoren auf Basis von photonischen Kristallen lassen sich optimieren. Insbesondere die Verwendung anderer Defektgeometrien scheint ein aussichtsreicher Ansatz zu sein, da bei kleineren Defektflächen, wie im Falle einer H2- oder H1-Geometrie der Bereich nicht ausgeheilten Zinkoxids stark reduziert würde. Da die Korngrenzflächendefekte dort eine Absorption der UV-Strahlung bewirken, sollte die Güte der Resonatoren mit schrumpfendem Defektbereich deutlich zunehmen. Möglicherweise würde sogar bei länglichen Defekten wie L3-, L5- oder L7-Geometrien die Mobilität der ZnO-Körner im etwa 230 nm breiten Bereich ausreichen, um bei dem PECVD-Prozess zu einer wesentlichen Koaleszenz zu führen. Zudem wäre es interessant, die auf dem strukturierten Bereich gewachsene ZnO-Schicht mit einem hochauflösenden TEM zu untersuchen und mit derjenigen im Defektbereich zu vergleichen.

In jedem Fall ist die Kenntnis der dielektrischen Funktion der polykristallinen ZnO-Schicht entscheidend für die Übereinstimmung der Messungen mit den Computermodellen. Da mit einem einfachen Modell die Veränderung des effektiven Brechungsindex beim Ausheilen anhand der Modenabstände einer Mikrodisk gezeigt werden konnte, müssten die Daten sowohl für die *wie gewachsenen* als auch für die getemperten Schichten exakt bestimmt werden. Hierfür sind Ellipsometrie-Messungen nötig, bei denen aber auch die präzise Kenntnis der Brechungsindizes der Substratmaterialien sowie die genaue Information über die einzelnen Schichtdicken erforderlich sind.

8 Anhang

Berechnung von Netzebenenabständen und Zwischenwinkeln

Im hexagonales Kristallgitter sind die Gitterkonstanten a und c unterschiedlich groß und \vec{a}_1 und \vec{a}_2 stehen nicht senkrecht aufeinander. Daher ergeben sich komplexere Formeln für die Ebenenabstände und Zwischenwinkel als im kubischen System. Die Netzebenenabstände d_{hkl} lassen sich aus dem Betrag des entsprechenden reziproken Gittervektors \vec{G}_{hkl} wie folgt berechnen

Basisvektoren im realen Raum:

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a \cdot \vec{e}_x + \frac{1}{2}a \cdot \vec{e}_y \quad (94)$$

$$\vec{a}_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2}a \cdot \vec{e}_x + \frac{1}{2}a \cdot \vec{e}_y \quad (95)$$

$$\vec{a}_3 = c \cdot \vec{e}_z \quad (96)$$

Basisvektoren des reziproken Gitters:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = 2\pi \left(\frac{1}{\sqrt{3}a} \cdot \vec{e}_x + \frac{1}{a} \cdot \vec{e}_y \right) \quad (97)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = 2\pi \left(-\frac{1}{\sqrt{3}a} \cdot \vec{e}_x + \frac{1}{a} \cdot \vec{e}_y \right) \quad (98)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = 2\pi \frac{1}{c} \cdot \vec{e}_z \quad (99)$$

Aus ihnen setzen sich zwei zu unterschiedlichen Netzebenen gehörende reziproke Gittervektoren \vec{G}_1 und \vec{G}_2 zusammen:

$$\vec{G}_1 = h_1 \vec{b}_1 + k_1 \vec{b}_2 + l_1 \vec{b}_3 = 2\pi \begin{pmatrix} h_1 \frac{1}{\sqrt{3}a} - k_1 \frac{1}{a} \\ h_1 \frac{1}{a} + k_1 \frac{1}{a} \\ l_1 \frac{1}{c} \end{pmatrix} \quad (100)$$

$$\vec{G}_2 = h_2 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + l_2 \vec{b}_3 = 2\pi \begin{pmatrix} h_2 \frac{1}{\sqrt{3}a} - k_2 \frac{1}{a} \\ h_2 \frac{1}{a} + k_2 \frac{1}{a} \\ l_2 \frac{1}{c} \end{pmatrix} \quad (101)$$

Die Beträge der beiden reziproken Gittervektoren sind

$$|\vec{G}_1| = \left| 2\pi \begin{pmatrix} h_1 \frac{1}{\sqrt{3}a} - k_1 \frac{1}{\sqrt{3}a} \\ h_1 \frac{1}{a} + k_1 \frac{1}{a} \\ l_1 \frac{1}{c} \end{pmatrix} \right| = 2\pi \sqrt{\left(\frac{h_1}{\sqrt{3}a} - \frac{k_1}{\sqrt{3}a} \right)^2 + \left(\frac{h_1}{a} + \frac{k_1}{a} \right)^2 + \left(\frac{l_1}{c} \right)^2} \quad (102)$$

$$= 2\pi \sqrt{\frac{h_1^2}{3a^2} - 2 \frac{h_1 k_1}{3a^2} + \frac{k_1^2}{3a^2} + \frac{3h_1^2}{3a^2} + 2 \frac{3h_1 k_1}{3a^2} + \frac{3k_1^2}{3a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \quad (103)$$

$$= 2\pi \sqrt{\frac{4h_1^2}{3a^2} + \frac{4h_1 k_1}{3a^2} + \frac{4k_1^2}{3a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} = 2\pi \sqrt{\frac{4}{3a^2} (h_1^2 + h_1 k_1 + k_1^2) + \frac{l_1^2}{c^2}} \quad (104)$$

und

$$|\vec{G}_2| = \left| 2\pi \begin{pmatrix} h_2 \frac{1}{\sqrt{3}a} - k_2 \frac{1}{\sqrt{3}a} \\ h_2 \frac{1}{a} + k_2 \frac{1}{a} \\ l_2 \frac{1}{c} \end{pmatrix} \right| = 2\pi \sqrt{\frac{4}{3a^2} (h_2^2 + h_2 k_2 + k_2^2) + \frac{l_2^2}{c^2}}. \quad (105)$$

Der Netzebenenabstand d_{hkl} einer Gitterebenenschar hkl im realen Raum ist dann

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} = \left(\sqrt{\frac{4}{3a^2} (h + hk + k)^2 + \frac{l^2}{c^2}} \right)^{-1}. \quad (106)$$

Der Winkel zwischen zwei Gitterebenen kann über das Skalarprodukt der jeweiligen reziproken Gittervektoren berechnet werden:

$$\vec{G}_1 \cdot \vec{G}_2 = |\vec{G}_1| |\vec{G}_2| \cdot \cos(\sphericalangle) \quad \Leftrightarrow \quad \sphericalangle = \arccos \left(\frac{\vec{G}_1 \cdot \vec{G}_2}{|\vec{G}_1| |\vec{G}_2|} \right) \quad (107)$$

Zur besseren Übersicht werden Zähler und Nenner zunächst getrennt berechnet:

$$\vec{G}_1 \cdot \vec{G}_2 = 2\pi \begin{pmatrix} h_1 \frac{1}{\sqrt{3}a} - k_1 \frac{1}{\sqrt{3}a} \\ h_1 \frac{1}{a} + k_1 \frac{1}{a} \\ l_1 \frac{1}{c} \end{pmatrix} \cdot 2\pi \begin{pmatrix} h_2 \frac{1}{\sqrt{3}a} - k_2 \frac{1}{\sqrt{3}a} \\ h_2 \frac{1}{a} + k_2 \frac{1}{a} \\ l_2 \frac{1}{c} \end{pmatrix} \quad (108)$$

$$= 4\pi^2 \left(\frac{4}{3a^2} (h_1 h_2 + k_1 k_2) + \frac{2}{3a^2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{l_1 l_2}{c^2} \right) \quad (109)$$

$$|\vec{G}_1||\vec{G}_2| = 2\pi\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h_1^2 + h_1k_1k_1^2) + \frac{l_1^2}{c^2}} 2\pi\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h_2^2 + h_2k_2k_2^2) + \frac{l_2^2}{c^2}} \quad (110)$$

$$= 4\pi^2 \sqrt{\left(\frac{4}{3a^2}(h_1^2 + h_1k_1k_1^2)^2 + \frac{l_1^2}{c^2}\right) \left(\frac{4}{3a^2}(h_2^2 + h_2k_2k_2^2) + \frac{l_2^2}{c^2}\right)} \quad (111)$$

Kombiniert man Gleichungen 109 und 111 gemäß Gleichung 107, so erhält man den gesuchten Zwischenwinkel

$$\cos(\triangleleft) = \frac{\left(\frac{4}{3a^2}(h_1h_2 + k_1k_2) + \frac{2}{3a^2}(h_1k_2 + h_2k_1) + \frac{l_1l_2}{c^2}\right)}{\sqrt{\left(\frac{4}{3a^2}(h_1^2 + h_1k_1 + k_1^2) + \frac{l_1^2}{c^2}\right) \left(\frac{4}{3a^2}(h_2^2 + h_2k_2 + k_2^2) + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}. \quad (112)$$

Literaturverzeichnis

- [1] R. Hall, G. Fenner, J. Kingsley *et al.*, *Coherent light emission from GaAs junctions*, Phys. Rev. Lett., **9** (1962), 366.
- [2] I. Pallikaris und D. Siganos, *Excimer laser in situ keratomileusis and photorefractive keratectomy for correction of high myopia.*, J. Refract. Surg., **10** (1994), 498.
- [3] A. Costello, D. Johnson und D. M. Bolton, *Nd:YAG laser ablation of the prostate as a treatment for benign prostatic hypertrophy*, Lasers Surg. Med., **12** (1992), 121.
- [4] M. Chalfie, Y. Tu, G. Euskirchen *et al.*, *Green fluorescent protein as a marker for gene expression*, Science, **263** (1994), 802.
- [5] X. Wu, H. Liu, J. Liu *et al.*, *Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots*, Nat. Biotechnol., **21** (2002), 41.
- [6] A. Mekis, J. Chen, I. Kurland *et al.*, *High transmission through sharp bends in photonic crystal waveguides*, Phys. Rev. Lett., **77** (1996), 3787.
- [7] S. Lin, E. Chow, V. Hietala *et al.*, *Experimental demonstration of guiding and bending of electromagnetic waves in a photonic crystal*, Science, **282** (1998), 274.
- [8] Y. Vlasov, M. O'Boyle, H. Hamann *et al.*, *Active control of slow light on a chip with photonic crystal waveguides*, Nature, **438** (2005), 65.
- [9] A. Haché und M. Bourgeois, *Ultrafast all-optical switching in a silicon-based photonic crystal*, Appl. Phys. Lett., **77** (2000), 4089.
- [10] K. Nozaki, T. Tanabe, A. Shinya *et al.*, *Sub-femtojoule all-optical switching using a photonic-crystal nanocavity*, Nature Photon., **4** (2010), 477.
- [11] S. Lin, E. Chow, J. Bur *et al.*, *Low-loss, wide-angle Y splitter at approximately $\sim 1.6\text{-}\mu\text{m}$ wavelengths built with a two-dimensional photonic crystal*, Opt. Lett., **27** (2002), 1400.
- [12] A. Dadgar, *Heteroepitaxie von nitridischen und oxidischen Verbindungshalbleitern mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie*, Habilitationsschrift (2004).
- [13] W. Mönch, *On the band structure lineup of ZnO heterostructures*, Appl. Phys. Lett., **86** (2005), 162101.

- [14] A. Schleife, F. Fuchs, C. Rödl *et al.*, *Branch-point energies and band discontinuities of III-nitrides and III-/II-oxides from quasiparticle band-structure calculations*, Appl. Phys. Lett., **94** (2009), 012104.
- [15] L. Balakrishnan, S. Gowrishankar, P. Premchander *et al.*, *Dual codoping for the fabrication of low resistive p-ZnO*, J. Alloy. Compd., **512** (2012), 235.
- [16] Ü. Özgür, Y. Alivov, C. Liu *et al.*, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, J. Appl. Phys., **98** (2005), 041301.
- [17] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara *et al.*, *Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization*, J. Crys. Growth, **214** (2000), 72.
- [18] J. Blasing, A. Reiher, A. Dadgar *et al.*, *The origin of stress reduction by low-temperature AlN interlayers*, Appl. Phys. Lett., **81** (2002), 2722.
- [19] A. Krost und A. Dadgar, *GaN-based optoelectronics on silicon substrates*, Mater. Sci. Eng. B, **93** (2002), 77.
- [20] X. N. Wang, Y. Wang, Z. X. Mei *et al.*, *Low-temperature interface engineering for high-quality ZnO epitaxy on Si(111) substrate*, Appl. Phys. Lett., **90** (2007), 151912.
- [21] P. Chen, X. Ma und D. Yang, *Ultraviolet electroluminescence from ZnO/ p-Si heterojunctions*, J. Appl. Phys., **101** (2007), 053103.
- [22] J. H. Lee, J. Y. Lee, J. J. Kim *et al.*, *Dependence of the diode characteristics of n-ZnO/p-Si(111) on the Si substrate doping*, J. Korean Phys. Soc., **56** (2010), 429-433.
- [23] M. Willander, O. Nur, Q. Zhao *et al.*, *Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers*, Nanotechnology, **20** (2009), 332001.
- [24] A. Gruzintsev, G. Emelchenko und V. Masalov, *Photoluminescence of ZnO infiltrated into a three-dimensional photonic crystal*, Semiconductors, **43** (2009), 1017.
- [25] J. Cui und U. Gibson, *Low-temperature fabrication of single-crystal ZnO nanopillar photonic bandgap structures*, Nanotechnology, **18** (2007), 155302.
- [26] X. Wu, A. Yamilov, X. Liu *et al.*, *Ultraviolet photonic crystal laser*, Appl. Phys. Lett., **85** (2004), 3657.
- [27] X. Liu, W. Fang, Y. Huang *et al.*, *Optically pumped ultraviolet microdisk laser on a silicon substrate*, Appl. Phys. Lett., **84** (2004), 2488.

- [28] D. Thomas, *The exciton spectrum of zinc oxide*, J. Phys. Chem. Solids, **15** (1960), 86.
- [29] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki *et al.*, *Band gap engineering based on $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Cd_yZn_{1-y}O$ ternary alloy films*, Appl. Phys. Lett., **78** (2001), 1237.
- [30] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida *et al.*, *$Mg_xZn_{1-x}O$ as a II-VI widegap semiconductor alloy*, Appl. Phys. Lett., **72** (1998), 2466.
- [31] K. Koike, K. Hama, I. Nakashima *et al.*, *Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap $ZnMgO$ alloy films on (111)-oriented Si substrate toward UV-detector applications*, J. Crys. Growth, **278** (2005), 288.
- [32] S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui *et al.*, *Growth of high-quality $ZnMgO$ epi-layers and $ZnO/ZnMgO$ quantum well structures by radical-source molecular-beam epitaxy on sapphire*, Appl. Phys. Lett., **87** (2005), 091903.
- [33] S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui *et al.*, *Visible band-gap $ZnCdO$ heterostructures grown by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett., **89** (2006), 201907.
- [34] M. Mehta und C. Meier, *Controlled etching behavior of O-polar and Zn-polar ZnO single crystals*, J. Electrochem. Soc., **158** (2011), H119.
- [35] F. Frank und J. van der Merwe, *One-dimensional dislocations. I. Static theory*, Proc. R. Soc. A, **198** (1949), 205.
- [36] M. Volmer und A. Weber, *Keimbildung in übersättigten Gebilden*, Z. Phys. Chem., **119** (1926), 277-301.
- [37] I. Stranski und L. Krastanow, *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*, Monatsh. Chem. Chem. Mon., (1937).
- [38] P. Bhattacharya, *Semiconductor Optoelectronic Devices* (Prentice Hall PTR, 1997).
- [39] J. Ayers, *Heteroepitaxy of Semiconductors: Theory, Growth, and Characterization* (Taylor & Francis, 2007).
- [40] P. Schäfer, *Fortgeschrittenen-Praktikum - Versuchsanleitung 'Röntgentopographie'*, Online (<http://roe10.physik.hu-berlin.de/X-TOPO/>) am 19.12.2013.
- [41] F. Haider, *Materialphysik I*, Vorlesungsskript, Universität Augsburg (2000).
- [42] P. A. von Keudell, *Physik III Atom- und Molekulphysik*, Vorlesungsskript, Ruhr-Universität Bochum (2012).

- [43] J. H. Davies, *The Physics of Low-dimensional Semiconductors: An Introduction* (Cambridge University Press, 1998).
- [44] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Band 15. Auflage (Oldenbourg Verlag, 2013).
- [45] B. Saleh und M. Teich, *Grundlagen der Photonik*, Lehrbuch Physik (Wiley-VCH, 2008).
- [46] M. Mehta, D. Reuter, A. Melnikov *et al.*, *Intentionally positioned self-assembled InAs quantum dots in an electroluminescent p-i-n junction diode* Phys. E, **42** (2010), 2749–2752.
- [47] J. Kampmeier, M. Rashad, U. Woggon *et al.*, *Enhanced photoluminescence of colloidal nanocrystals embedded in epitaxially grown semiconductor microstructures*, Phys. Rev. B, **85** (2012), 155405.
- [48] M. Hauser, *Mikroresonatoren aus Glas und Polymeren als optische Flüstergalerien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2011).
- [49] K. A. Piegdon dos Santos, *Aktives und passives Durchstimmen photonischer Resonatoren*, Dissertation, Universität Paderborn (2011).
- [50] J. Joannopoulos, S. Johnson, J. Winn *et al.*, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light (Second Edition)* (Princeton University Press, 2011).
- [51] P. Russell, *Photonic crystal fibers*, Science, **299** (2003), 358.
- [52] P. Vukusic und J. Sambles, *Photonic structures in biology*, Nature, **424** (2003), 852.
- [53] A. Chelnokov, K. Wang, S. Rowson *et al.*, *Near-infrared Yablonovite-like photonic crystals by focused-ion-beam etching of macroporous silicon*, Appl. Phys. Lett., **77** (2000), 2943.
- [54] C. López, F. Meseguer, A. Blanco *et al.*, *Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO₂ spheres*, Appl. Phys. Lett., **71** (1997), 1148.
- [55] J. Wijnhoven und W. Vos, *Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania*, Science, **281** (1998), 802.
- [56] M. Ruth, *Wachstum, Strukturierung und Charakterisierung von ZnO-basierten Heterostrukturen*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (2008).
- [57] S. Hoffmann, *Photonische Wellenleiter auf Basis von ZnO*, Masterarbeit, Universität Paderborn (2012).

- [58] C. Meier, *Novel photonic materials*, Habilitationsschrift (2006).
- [59] E. Purcell, *Spontaneous emission probabilities at radio frequencies*, Physical Review, **69** (1946), 681.
- [60] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik Einführung in die Grundlagen*, Springer-Lehrbuch (Springer, 2009).
- [61] Y. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica, **34** (1967), 149.
- [62] E. Hecht, *Optik* (Oldenbourg, 2005).
- [63] J. Bauch und M. Böhling, *Internetseite der Arbeitsgruppe für physikalische Werkstoffdiagnostik der TU Dresden: http://tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_maschinenwesen/ifww/professuren/pd_fuer_physikalische_werkstoffdiagnostikforschung/ebsd* (aufgerufen am 23.01.2014).
- [64] L. D. Broglie, *Recherches sur la théorie des quanta*, Ann. Phys., **10** (1924).
- [65] W. Braun, *Applied RHEED: Reflection High-energy Electron Diffraction During Crystal Growth* (Springer, 1999).
- [66] W. Meng, J. Heremans und Y. Cheng, *Epitaxial growth of aluminum nitride on Si(111) by reactive sputtering*, Appl. Phys. Lett., **59** (1991), 2097.
- [67] W. Ching und Y. Xu, *First-principles calculation of electronic, optical, and structural properties of α -Al₂O₃*, J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994), 404.
- [68] R. Reeber, *Lattice parameters of ZnO from 4.2 to 296 K*, J. Appl. Phys., **41** (1970), 5063.
- [69] Y. Touloukian, *Thermal conductivity: metallic elements and alloys*, Thermo-physical properties of matter (IFI/Plenum, 1970).
- [70] Y. Chen, D. Bagnall, H. jun Koh *et al.*, *Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization*, J. Appl. Phys., **84** (1998), 3912.
- [71] H. Ko, T. Yao, Y. Chen *et al.*, *Investigation of ZnO epilayers grown under various Zn/O ratios by plasma-assisted molecular-beam epitaxy*, J. Appl. Phys., **92** (2002), 4354.
- [72] J. Zhu, B. Lin, X. Sun *et al.*, *Heteroepitaxy of ZnO film on Si(111) substrate using a 3C-SiC buffer layer*, Thin Solid Films, **478** (2005), 218.

- [73] Y. Zhang, H. Zheng, J. Su *et al.*, *Effects of SiC buffer layer on the optical properties of ZnO films grown on Si(111) substrates*, J. Lumin., **124** (2007), 252.
- [74] L. Wang, Y. Pu, Y. Chen *et al.*, *MOCVD growth of ZnO films on Si(111) substrate using a thin AlN buffer layer*, J. Crys. Growth, **284** (2005), 459.
- [75] F. Jiang, C. Zheng, L. Wang *et al.*, *The growth and properties of ZnO film on Si(111) substrate with an AlN buffer by AP-MOCVD*, J. Lumin., **122** (2007), 905-907.
- [76] W. Guo, A. Allenic, Y. B. Chen *et al.*, *ZnO epitaxy on (111) Si using epitaxial Lu_2O_3 buffer layers*, Appl. Phys. Lett., **92** (2008), 072101.
- [77] A. Ashrafi und Y. Segawa, *Anomalous lattice relaxation mechanics in ZnO/SiC heterostructure*, J. Appl. Phys., **103** (2008), 093527.
- [78] Y. Chen, G. Saraf, P. I. Reyes *et al.*, *Structural, electrical, and piezoelectric properties of ZnO films on SiC-6H substrates*, J. Vac. Sci. Technol. B, **27** (2009), 1631-1634.
- [79] M. Bürger, R. M. Kemper, C. A. Bader *et al.*, *Cubic GaN quantum dots embedded in zinc-blende AlN microdisks*, J. Cryst. Growth, **378** (2013), 287.
- [80] Y. Chen, H. Ko, S. Hong *et al.*, *Layer-by-layer growth of ZnO epilayer on $Al_2O_3(0001)$ by using a MgO buffer layer*, Appl. Phys. Lett., **76** (2000), 559.
- [81] T. A. Wassner, B. Laumer, S. Maier *et al.*, *Optical properties and structural characteristics of ZnMgO grown by plasma assisted molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys., **105** (2009), 023505.
- [82] B. Laumer, T. A. Wassner, F. Schuster *et al.*, *Exciton confinement in homo- and heteroepitaxial $ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO$ quantum wells with $x < 0.1$* , J. Appl. Phys., **110** (2011), 093513.
- [83] F. Leiter, H. Alves, A. Hofstaetter *et al.*, *The oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO*, Phys. Status Solidi B, **226** (2001), R4.
- [84] A. Kohan, G. Ceder, D. Morgan *et al.*, *First-principles study of native point defects in ZnO*, Phys. Rev. B, **61** (2000), 15019.
- [85] A. Janotti und C. G. V. de Walle, *Native point defects in ZnO* Phys. Rev. B **76** (2007), 165202.
- [86] R. Ramprasad, H. Zhu, P. Rinke *et al.*, *New perspective on formation energies and energy levels of point defects in nonmetals*, Phys. Rev. Lett., **108** (2012), 066404.

- [87] J. F. Cordaro, Y. Shim und J. E. May, *Bulk electron traps in zinc oxide varistors*, J. Appl. Phys., **60** (1986), 4186.
- [88] H. Ko, M. Han, Y. Park *et al.*, *Improvement of the quality of ZnO substrates by annealing*, J. Crys. Growth, **269** (2004), 493.
- [89] S. Graubner, C. Neumann, N. Volbers *et al.*, *Preparation of ZnO substrates for epitaxy: Structural, surface, and electrical properties*, Appl. Phys. Lett., **90** (2007), 042103.
- [90] C. Klingshirn, *ZnO: Material, physics and applications*, Chem. Phys. Chem. **8** (2007), 782 – 803.
- [91] D. Zhang und D. Brodie, *Effects of annealing ZnO films prepared by ion-beam-assisted reactive deposition*, Thin Solid Films, **238** (1994), 95.
- [92] K. Sekhar, S. Levichev, K. Kamakshi *et al.*, *Effect of rapid thermal annealing on texture and properties of pulsed laser deposited zinc oxide thin films*, Mater. Lett., **98** (2013), 149.
- [93] Y. Wang, S. Lau, X. Zhang *et al.*, *Enhancement of near-band-edge photoluminescence from ZnO films by face-to-face annealing*, J. Crys. Growth, **259** (2003), 335.
- [94] R. Theissmann, M. Fendrich, R. Zinetullin *et al.*, *Crystallographic reorientation and nanoparticle coalescence*, Phys. Rev. B, **78** (2008), 205413.
- [95] A. Sánchez, A. R. Bishop, D. Cai *et al.*, *Smoothing of rough surfaces*, Phys. Rev. B, **52** (1995), 5433.
- [96] A. J. Detor, *Atomistic simulations of grain coalescence*, Phys. Rev. B, **78** (2008), 144113.
- [97] C. Granqvist und R. Buhrman, *Statistical model for coalescence of islands in discontinuous films*, Appl. Phys. Lett., **27** (1975), 693.
- [98] C. D. Pownall und P. A. Mulheran, *Simulation and theory of island nucleation, growth, and coalescence on stepped substrates*, Phys. Rev. B, **60** (1999), 9037.
- [99] J. Rubio, M. Jaraiz, I. Martin-Bragado *et al.*, *Atomistic Monte Carlo simulations of three-dimensional polycrystalline thin films*, J. Appl. Phys., **94** (2003), 163.
- [100] D. Moldovan, V. Yamakov, D. Wolf *et al.*, *Scaling behavior of grain-rotation-induced grain growth*, Phys. Rev. Lett., **89** (2002), 206101.

- [101] L. J. Moore, R. D. Dear, M. D. Summers *et al.*, *Direct observation of grain rotation-induced grain coalescence in two-dimensional colloidal crystals*, Nano Lett., **10** (2010), 4266.
- [102] M. Ruth und C. Meier, *Scaling coefficient for three-dimensional grain coalescence of ZnO on Si(111)*, Phys. Rev. B, **86** (2012), 224108.
- [103] Nanosensors, *Point Probe Plus Non-Contact / Tapping Mode - Long Cantilever - Reflex Coating*, Technischer Bericht, NanoWorld AG (2012).
- [104] L. Sachs und J. Hedderich, *Angewandte Statistik: Methodensammlung Mit R* (Springer London, Limited, 2007).
- [105] X. Xu, P. Wang, Z. Qi *et al.*, *Formation mechanism of Zn_2SiO_4 crystal and amorphous SiO_2 in ZnO/Si system*, J. Phys. Condens. Matter, **15** (2003), L607.
- [106] J.-H. Hong, Y.-F. Wang, G. He *et al.*, *The effect of calcination temperature on the photoluminescence from sol-gel derived amorphous ZnO/silica composites*, J. Non-Cryst. Solids, **356** (2010), 2778.
- [107] S. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvag *et al.*, *Electronic structure and optical properties of $ZnSiO_3$ and Zn_2SiO_4* , J. Appl. Phys., **106** (2009), 123701.
- [108] K. Mishra, K. Johnson, B. DeBoer *et al.*, *First principles investigation of electronic structure and associated properties of zinc orthosilicate phosphors*, J. Lumin., **47** (1991), 197.
- [109] L. Balakrishnan, S. Gowrishankar, J. Elanchezhiyan *et al.*, *Influence of Al concentration on electrical, structural and optical properties of Al-As codoped *p*-ZnO thin films*, Phys. B, **406** (2011), 4447.
- [110] B. Lin, Z. Fu und Y. Jia, *Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates*, Appl. Phys. Lett., **79** (2001), 943.
- [111] D. Moldovan, D. Wolf und S. Phillipot, *Theory of diffusion-accommodated grain rotation in columnar polycrystalline microstructures*, Acta Mater., **49** (2001), 3521.
- [112] W. Morris, *Physical properties of the electrical barriers in varistors*, J. Vac. Sci. Technol., **13** (1976), 926.
- [113] T. Kutty und S. Ezhilvalavan, *The role of silica in enhancing the nonlinearity coefficients by modifying the trap states of zinc oxide ceramic varistors*, J. Phys. D, **29** (1996), 809.

- [114] J. Mackenzie, *Second paper on statistics associated with the random disorientation of cubes*, Biometrika, (1958), 229.
- [115] M. Ruth und C. Meier, *Structural enhancement of ZnO on SiO₂ for photonic applications*, AIP Advances, **3** (2013), 072114.
- [116] B. Deal und A. Grove, *General relationship for the thermal oxidation of silicon*, J. Appl. Phys., **36** (1965), 3770.
- [117] K. Thonke, T. Gruber, N. Teofilov *et al.*, *Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material*, Phys. B, **308-310** (2001), 945.
- [118] K. Queeney, M. Weldon, J. Chang *et al.*, *Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO₂ interface structure of thermally oxidized silicon*, J. Appl. Phys., **87** (2000), 1322.
- [119] T. Shimura, H. Misaki, M. Umeno *et al.*, *X-ray diffraction evidence for the existence of epitaxial microcrystallites in thermally oxidized SiO₂ thin films on Si(111) surfaces*, J. Crys. Growth, **166** (1996), 786.
- [120] P. Fuoss, L. Norton, S. Brennan *et al.*, *X-ray scattering studies of the Si-SiO₂ interface*, Phys. Rev. Lett., **60** (1988), 600.
- [121] A. Wright und M. Lehmann, *The structure of quartz at 25 and 590°C determined by neutron diffraction*, J. Solid State Chem., **36** (1981), 371.
- [122] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto *et al.*, *Control of preferred orientation for ZnO_x films: control of self-texture*, J. Crys. Growth, **130** (1993), 269.
- [123] Z. Tian, J. Voigt, J. Liu *et al.*, *Complex and oriented ZnO nanostructures*, Nature Mater., **2** (2003), 821.
- [124] T. Gruber, C. Kirchner, R. Kling *et al.*, *ZnMgO epilayers and ZnO-ZnMgO quantum wells for optoelectronic applications in the blue and UV spectral region*, Appl. Phys. Lett., **84** (2004), 5359.
- [125] G. Coli und K. Bajaj, *Excitonic transitions in ZnO/MgZnO quantum well heterostructures*, Appl. Phys. Lett., **78** (2001), 2861.
- [126] H. Morkoç und Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* (Wiley, 2008).
- [127] P. Kröger, M. Ruth, N. Weber *et al.*, *Carrier localization in ZnO quantum wires*, Appl. Phys. Lett., **100** (2012), 263114.
- [128] P. Kröger, *Epitaktische ZnO-Schichten auf strukturierten Silizium-Oberflächen*, Masterarbeit, Universität Paderborn (2012).

- [129] F. Herman, *The electronic energy band structure of silicon and germanium*, Proc. IRE, (1955), 1703.
- [130] R. Zucca und Y. Shen, *Wavelength-modulation spectra of some semiconductors*, Phys. Rev. B, **1** (1970), 2668.
- [131] T. Kunikiyo, M. Takenaka, Y. Kamakura *et al.*, *A Monte Carlo simulation of anisotropic electron transport in silicon including full band structure and anisotropic impact-ionization model*, J. Appl. Phys., **75** (1994), 297.
- [132] W. Mönch, *Branch-point energies and the band-structure lineup at Schottky contacts and heterostructures*, J. Appl. Phys., **109** (2011), 113724.
- [133] M. Allen und S. Durbin, *Role of a universal branch-point energy at ZnO interfaces*, Phys. Rev. B, **82** (2010), 165310.
- [134] A. Trellakis, T. Zibold, T. Andlauer *et al.*, *The 3D nanometer device project nextnano: Concepts, methods, results*, J. Comput. Electron., **5** (2006), 285.
- [135] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann *et al.*, *Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films*, J. Appl. Phys., **93** (2003), 126.
- [136] Y. Ryu, T. Lee, J. Lubguban *et al.*, *Wide-band gap oxide alloy: BeZnO*, Appl. Phys. Lett., **88** (2006), 052103.
- [137] H. Shi und Y. Duan, *Band-gap bowing and p-type doping of (Zn, Mg, Be)O wide-gap semiconductor alloys: a first-principles study*, EPJ B, **66** (2008), 439.
- [138] S. Park und D. Ahn, *Spontaneous and piezoelectric polarization effects in wurtzite ZnO/MgZnO quantum well lasers*, Appl. Phys. Lett., **87** (2005), 253509.
- [139] C. Morhain, T. Bretagnon, P. Lefebvre *et al.*, *Internal electric field in wurtzite ZnO/Zn_{0.78}Mg_{0.22}O quantum wells*, Phys. Rev. B, **72** (2005), 241305.
- [140] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki *et al.*, *Optical properties of excitons in ZnO-based quantum well heterostructures*, Semicond. Sci. Technol., **20** (2005), 78.
- [141] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan *et al.*, *Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO*, Phys. Rev. B, **70** (2004), 195207.
- [142] K. Thyagarajan und A. Ghatak, *Lasers: Fundamentals and Applications*, Graduate texts in physics (Springer, 2010).
- [143] V. Almeida, C. Barrios, R. Panepucci *et al.*, *All-optical control of light on a silicon chip*, Nature, **431** (2004), 1081.

- [144] J. Cirac und P. Zoller, *Quantum computations with cold trapped ions*, Phys. Rev. Lett., **74** (1995), 4091(4).
- [145] P. Kok, W. Munro, K. Nemoto *et al.*, *Linear optical quantum computing with photonic qubits*, Rev. Mod. Phys., **79** (2007), 135.
- [146] M. Bürger, M. Ruth, S. Declair *et al.*, *Whispering gallery modes in zinc-blende AlN microdisks containing non-polar GaN quantum dots*, Appl. Phys. Lett., **102** (2013), 081105.
- [147] F. Blom, D. V. Dijk, H. Hoekstra *et al.*, *Experimental study of integrated-optics microcavity resonators: Toward an all-optical switching device*, Appl. Phys. Lett., **71** (1997), 747.
- [148] K. Vahala, *Optical microcavities*, Nature, **424** (2003), 839.
- [149] W. Fang, D. Buchholz, R. Bailey *et al.*, *Detection of chemical species using ultraviolet microdisk lasers*, Appl. Phys. Lett., **85** (2004), 3666.
- [150] A. Armani, R. Kulkarni, S. Fraser *et al.*, *Label-free, single-molecule detection with optical microcavities*, Science, **317** (2007), 783.
- [151] J. Zhu, S. Özdemir, L. He *et al.*, *Single virus and nanoparticle size spectrometry by whispering-gallery-mode microcavities*, Opt. Express, **19** (2011), 16195.
- [152] V. Dantham, S. Holler, V. Kolchenko *et al.*, *Taking whispering gallery-mode single virus detection and sizing to the limit*, Appl. Phys. Lett., **101** (2012), 043704.
- [153] T. J. Kippenberg, S. M. Spillane und K. J. Vahala, *Demonstration of ultra-high- Q small mode volume toroid microcavities on a chip*, Appl. Phys. Lett., **85** (2004), 6113.
- [154] M. Ruth, T. Zentgraf und C. Meier, *Blue-green emitting microdisks using low-temperature-grown ZnO on patterned silicon substrates*, Opt. Express, **21** (2013), 25517.
- [155] K. Sato, M. Shikida, Y. Matsushima *et al.*, *Characterization of orientation-dependent etching properties of single-crystal silicon: effects of KOH concentration*, Sens. Actuators A, **64** (1998), 87.
- [156] I. Zubel und M. Kramkowska, *The effect of isopropyl alcohol on etching rate and roughness of (1 0 0) Si surface etched in KOH and TMAH solutions*, Sens. Actuators A, **93** (2001), 138.

- [157] I. Zubel, K. Rola und M. Kramkowska, *The effect of isopropyl alcohol concentration on the etching process of Si-substrates in KOH solutions*, Sens. Actuators A, **171** (2011), 436.
- [158] T. Bååk, *Silicon oxynitride; a material for GRIN optics*, Appl. Opt., **21** (1982), 1069.
- [159] H. Yoshikawa und S. Adachi, *Optical constants of ZnO*, JPN J. Appl. Phys., **36** (1997), 6237.
- [160] S. M. Cho, Y. T. Kim, D. H. Yoon *et al.*, *Optical characterization of silica based waveguide prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition*, J. Korean Phys. Soc., **42** (2003), 947.
- [161] M. Tokushima, H. Kosaka, A. Tomita *et al.*, *Lightwave propagation through a 120° sharply bent single-line-defect photonic crystal waveguide*, Appl. Phys. Lett., **76** (2000), 952.
- [162] M. Bayindir, B. Temelkuran und E. Ozbay, *Photonic-crystal-based beam splitters*, Appl. Phys. Lett., **77** (2000), 3902.
- [163] Z. E. Chemicals, *ZEP520A High resolution positive electron beam resist*, Technischer Bericht Ver.1.01, ZEON CORPORATION (2003).
- [164] D. Czaplewski und L. Ocola, *Increased pattern transfer fidelity of ZEP 520A during reactive ion etching through chemical modifications by additional dosing of the electron beam resist*, J. Vac. Sci. Technol. B, **29** (2011), 021601.
- [165] A. Bakin, A. El-Shaer, A. Mofor *et al.*, *MBE growth of ZnO layers on sapphire employing hydrogen peroxide as an oxidant* J. Crys. Growth, **287** (2006), 7-11.
- [166] M. Fujita, N. Kawamoto, M. Sasajima *et al.*, *Molecular beam epitaxy growth of ZnO using initial Zn layer and MgO buffer layer on Si(111) substrates* J. Vac. Sci. Technol. B, **22** (2004), 1484-1486.
- [167] X. W. Sun, J. L. Zhao, S. T. Tan *et al.*, *Epitaxially grown n-ZnO/MgO/TiN/n⁺-Si(111) heterostructured light-emitting diode*, Appl. Phys. Lett., **92** (2008), 111113.

Danksagung

Zum Schluss möchte ich noch die Gelegenheit nutzen, mich bei einigen Menschen bedanken, ohne die das Gelingen dieser Arbeit so nicht möglich gewesen wäre. Ich danke

- in erster Linie ganz besonders Herrn Prof. Dr. Cedrik Meier für das Ermöglichen dieser Arbeit, die ständige Unterstützung und das mir entgegengebrachte Vertrauen. Auch für die Durchführung der Computersimulationen der phottonischen Resonatoren gilt ihm mein besonderer Dank.
- Herrn Prof. Dr. Siegmund Greulich-Weber für die Übernahme der Zweitbegutachtung.
- dem BMBF für die Finanzierung.
- Herrn Prof. Dr. Axel Lorke an der Universität Duisburg-Essen für die Unterstützung und die Möglichkeit der Nutzung der dortigen Infrastruktur während der langen Umzugsphase der AG C. Meier nach Paderborn.
- Herrn Prof. Dr. Gunther Eggeler und Herrn Norbert Lindner an der Ruhr-Universität Bochum für Durchführung der EBSD-Messungen und die Leihgabe der Software zur eigenständigen Auswertung.
- Herrn Prof. Dr. Jörg Lindner, Frau Ricarda Kemper und Frau Kristina Duschik für die Durchführung der TEM-Präparation und den TEM-Messungen an meinen Proben.
- Herrn Prof. Dr. Thomas Zentgraf für die Erweiterung seines optischen Messplatzes in den UV-Bereich und die Möglichkeit dort eigenständig zu messen, sowie für anregende Diskussionen.
- Herrn PD Dr. Alexander Pawlis für die ständige Unterstützung, zahlreiche anregende Diskussionen und die große Geduld während des Verfassens dieser Arbeit.
- allen Gruppenmitgliedern der AG C. Meier für das sehr angenehme Arbeitsklima, die zahlreichen Diskussionen und den ständigen Informationsaustausch sowie die gute Zusammenarbeit. Insbesondere gilt mein Dank Frau Christina Bader und Herrn Manuel Bader für ihre ständige Unterstützung und Hilfsbereitschaft u. a. beim Aufbau von Messplätzen und der Instandsetzung und Instandhaltung solcher und bei EDV-Fragestellungen. Weiterhin danke ich besonders Herrn Sandro Hoffmann für die Bestimmung der Parameter zur Erzeugung photonischer Kristalle sowie für seine ständige Hilfsbereitschaft und

zahlreiche gemeinsame Diskussionen. Ebenso zolle ich Herrn Nils Weber Dank u. a. für die Computersimulationen der niedrigdimensionalen Elektronensysteme und Herrn Philipp Kröger für die Erstellung der V-Gräben und deren optische und elektronenmikroskopische Charakterisierung.

- allen Gruppenmitgliedern der AG D. Reuter / D. As für die gute Zusammenarbeit, viele hilfreiche Diskussionen und die Einführung in die Bedienung der Röntgenanlage.
- allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt in Paderborn für die präzise Anfertigung zahlreicher Bauteile für die neu konstruierten Messplätze in der AG C. Meier.
- Herrn Johannes Pauli für die zuverlässige Versorgung mit den tiefkalten Gasen Helium und Stickstoff.
- meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mich stets unterstützt und gefördert haben.
- meinen Schwiegereltern für ihre entlastende Unterstützung bei der Betreuung meines Sohnes.
- allen meinen Freunden für die langjährige Unterstützung und ihre Geduld.
- meiner Frau Anne für ihre Liebe, ihr Verständnis, ihre Geduld und die Unterstützung trotz eigener Promotion und der Betreuung unseres Sohnes, sowie für die Korrektur dieser Arbeit.
- meinem Sohn Nils für sein stets aufmunterndes Lächeln.