



Heiko Priller (Autor)

## **Hochanregungsspektroskopie an Zinkoxid**

Heiko Priller

### **Lumineszenzdynamik und Hochanregungsspektroskopie an Zinkoxid**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2642>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Kapitel 1

## Einleitung

ZnO besitzt eine Reihe von Einsatzgebieten. In der Lack- und Farbenindustrie findet ZnO als Pigment für Farben Anwendung. Das sogenannte Zinkweiß ist reines ZnO. Im 19. Jahrhundert wurde es zum ersten Mal hergestellt und verdrängte das bis dahin übliche Bleiweiß in der Malerei. Als Katalysatormaterial findet ZnO ebenfalls Anwendung, z.B. bei der Methanolsynthese. Durch die Adsorption von Gasen an der ZnO Oberfläche ändert sich die elektrische Leitfähigkeit je nach Gassorte, wodurch ZnO als Gassensor z.B. als Wasserstoffdetektor zum Einsatz kommt. Ein weiteres Einsatzgebiet ist in der Abwasserreinigung. ZnO - Nanokristalle (25 nm) bauen zusammen mit UV - Licht PCB ab. Dabei leuchtet es grün, was gleichzeitig ein Indikator dafür ist, wann das PCB abgebaut ist. In der Gummiindustrie wird Zinkoxid in großen Mengen als Aktivator beim Vulkanisieren von Gummi verwendet. Ebenfalls Anwendung finden ZnO-Nanopartikel als UV-Absorber in Sonnenschutzcremes. Durch ihren geringen Durchmesser ist das Pulver für das Auge unsichtbar, so dass es auf der Haut durchsichtig bleibt. Zinkoxid wird ebenfalls in Penatencreme und in Cremes für medizinische Anwendungen verwendet.

ZnO ist ein II-VI-Verbindungshalbleiter mit hexagonaler Kristallstruktur, einer direkten Bandlücke von 3.4 eV [1] und einer hohen Exzitonbindungsenergie von 60 meV [2]. Da zu erwarten ist, dass die Exzitonen bei Raumtemperatur ( $k_B T = 25$  meV) noch stabil sind, weckt dies die Hoffnung auf exzitonische Lasereffekte bei Raumtemperatur im ultravioletten Spektralbereich. Ein Vorteil von einem solchen Polaritonlaser, der in vielen Publikationen angesprochen wird und auf der Exziton-Exziton-Streuung als verstärkender Prozess beruht, wäre eine hohe optische Verstärkung (gain) aufgrund der niedrigen spektralen Breite der Exzitonrekombination und eine niedrige Laserschwelle, da der Polaritonlaser effektiv einem Vier-Niveau-Laser entspricht und daher schon bei niedrigen Ladungsträgerdichten Besetzungsinversion gewährleistet ist [3, 4].

Diese Ausblicke und das zur Verfügung stehen von neuen, modernen Wachstumsverfahren führten in den letzten Jahren zu großen Anstrengungen in der ZnO-Forschung, nach mehreren Forschungsphasen im Laufe des letzten Jahrhunderts. Vor allem die p-Dotierung steht im Mittelpunkt dieser neuen Aktivitäten. Für eine UV-Optoelektronik ist eine stabile p-Dotierung unerlässlich, da ZnO aber intrinsisch n-dotiert ist, erwies sich dieses Unterfangen als sehr schwierig. Immer wieder wurden Erfolge gemeldet [5, 6], die jedoch noch nicht zweifelsfrei reproduziert werden konnten.

Darüber hinaus gibt es Beiträge zur Spintronik durch semi- oder ferromagnetisches ZnO:X (X=Mn, V, Co, ...) [7, 8], die Entwicklung von Elektronik für besonders strahlungsexponierte Umgebungen z.B. für Satelliten, da ZnO sehr strahlungshart ist [9], und den Einsatz von ZnO:Y (Y=Al, Ga) als transparente elektrische Kontakte für Solarzellen oder Wärmeschutzfenster.

Heute stehen neue, moderne Wachstumsverfahren wie Molekularstrahlepitaxie (MBE) und Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) oder das gepulste Laserverdampfen (PLD) zur Verfügung, die es ermöglichen, Epitaxieschichten, Quantenfilme und Nanosäulen in hoher Qualität herzustellen.

Von besonderer Bedeutung ist zur Zeit die Entwicklung der ZnO-Nanosäulen [10, 11, 12], die durch Vorstrukturierung oder Selbstorganisation auf verschiedenen Substraten wachsen können. Durch ihre geringe Auflagefläche auf dem Substrat spielt dieses nur eine untergeordnete Rolle und die kristalline Qualität ist meist sehr hoch. Durch geeignete Verfahren können Nanosäulen von 30-300 nm Durchmesser hergestellt werden, die eine Länge von bis zu  $5\mu\text{m}$  erreichen. Eine mögliche Anwendung wäre die Verwendung als vertikal emittierender Laserresonator oder ganze Arrays von Laserresonatoren.

Zweck dieser Arbeit ist es, unterschiedlichste ZnO-Proben in Bezug auf Herstellungsverfahren (MOVPE, MBE) und Probenstruktur (Epitaxieschichten, Volumenmaterial, Nanosäulen) grundlegend zu untersuchen, um unter anderem auch auf ihre Einsetzbarkeit in der Industrie (UV-Halbleiterlaser, Anwendung im Hochtemperaturbereich) schließen zu können.

### **Gliederung der Arbeit**

Zunächst werden in Kapitel 2 die wichtigsten, grundlegenden Eigenschaften von ZnO wie die Kristall- und Bandstruktur, die Gitterschwingungen (Phononen) und die optischen Anregungen wie Exzitonen besprochen, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind. In Kapitel 3 werden dann die experimentellen Methoden und Messanordnungen vorgestellt, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Dies sind zum einen

---

die Messungen zur linearen Optik und zum anderen zeitaufgelöste- und Hochanregungsexperimente. Im darauffolgenden Kapitel 4 werden die untersuchten Proben und jeweiligen Wachstumsmethoden dargestellt sowie die Ergebnisse der linearen optischen Spektroskopie besprochen.

Die danach folgenden vier Kapitel stellen die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit dar. Im Kapitel 5 werden die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zur Verschiebung der Bandlücke von ZnO mit zunehmender Temperatur vorgestellt. Die Messungen wurden von  $T=10$  bis 800 K durchgeführt und mit Ergebnissen aus der Theorie verglichen. Ein weiterer interessanter Aspekt wird in Kapitel 6 beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein in ZnO neuer makroskopischer Ausbreitungseffekt von störstellengebundener Lumineszenz entdeckt, der in diesem Kapitel beschrieben wird. Kapitel 7 beschäftigt sich mit der zeitaufgelösten Photolumineszenz in vorher bereits erwähnten ZnO-Nanosäulen. Aufgrund des kleinen Durchmessers spielen hier Oberflächeneffekte eine große Rolle. In Kapitel 8 werden dann Hochanregungsmessungen und Messungen der optischen Verstärkung an verschiedenen ZnO-Epitaxieschichten im Vergleich vorgestellt.

Zum Schluss werden die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit noch einmal in Kapitel 9 zusammengefasst und ein kurzer Ausblick auf mögliche weitere Untersuchungen gegeben.



# Kapitel 2

## Allgemeine Grundlagen von Zinkoxid

Dieses Kapitel soll dazu dienen, die grundlegenden Eigenschaften von Festkörpern, vor allem von dem Halbleiter ZnO, die zum Verständnis der Arbeit nötig sind, zu erläutern.

Dabei wird mit den Eigenschaften eines Kristalls, den verschiedenen Kristallstrukturen, begonnen. Nach der Kristallstruktur wird dann auf die Eigenschaften der Elektronen in dem Kristall eingegangen, was auf die Bandstruktur der Elektronen führt. Die dynamischen Eigenschaften des Kristalls werden dann im nächsten Abschnitt besprochen. Dies führt zu dem Konzept der Phononen (Gitterschwingungen).

Als Nächstes werden dann die optischen Eigenschaften von Halbleitern beschrieben; das Konzept der Elektronen, Löcher und Exzitonen sowie das Polariton-Modell wird hier erläutert.

### 2.1 Kristall- und Bandstruktur

#### 2.1.1 Kristallstruktur

Kristalle sind Festkörper, die einen ferngeordneten periodischen Aufbau der Atome besitzen, im Gegensatz zu amorphen Festkörpern, deren Atome nur nahgeordnet sind. Durch unterschiedliche Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen kommt es zu unterschiedlichen Kristallstrukturen. Man unterscheidet zwei wichtige Gruppen von Halbleitermaterialien. Das sind zum einen die Elementhalbleiter, deren wich-

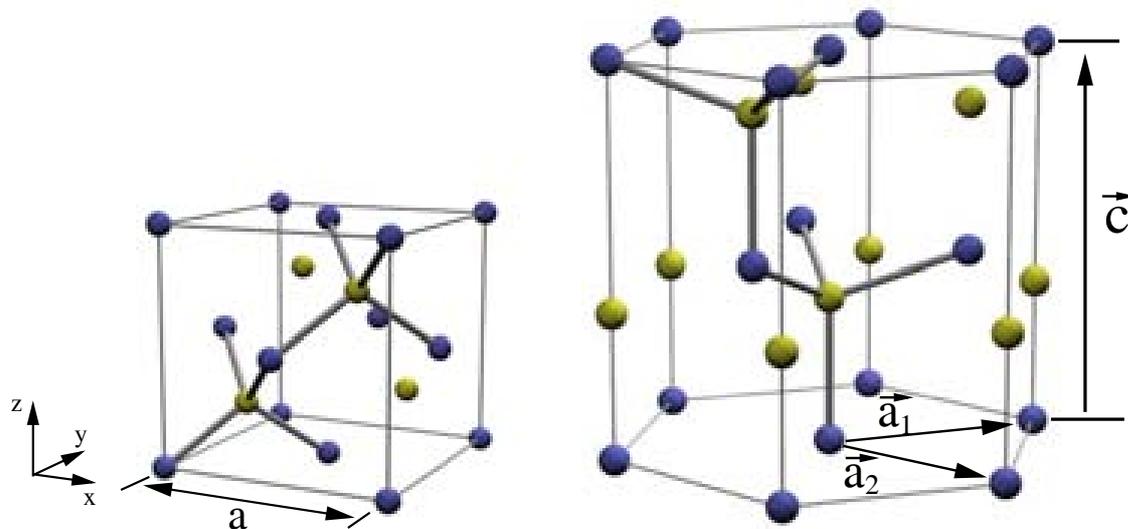


Abbildung 2.1: Kubische Zinkblende-(links) und hexagonale Wurtzitkristallstruktur(rechts). Die tetraedrischen Bindungen zwischen den Atomen sind eingezeichnet. Die Abbildung ist aus [13] entnommen.

tigsten Vertreter Silizium und Germanium sind. Der weit größte Teil der Halbleiterindustrie beruht auf der Siliziumtechnologie. Die Elementhalbleiter kristallisieren in der Diamantstruktur (kubisch flächenzentriertes Gitter mit zweiatomiger Basis mit Atomen bei  $(0,0,0)$  und  $(1/4,1/4,1/4)$ ). Die zweite Gruppe sind die Verbindungshalbleiter, die sich noch einmal in III-V-, II-VI- und I-VII-Halbleiter unterteilen. Diese Halbleiter kristallisieren zum größten Teil in der Zinkblende- oder Wurtzitstruktur. Die Zinkblendestructur besitzt, wie die Diamantstruktur, ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit zweiatomiger Basis. Atomsorte A befindet sich bei  $(0,0,0)$  und Atomsorte B bei  $(1/4,1/4,1/4)$ . Bekannte Vertreter dieser Kristallstruktur sind: ZnS, ZnSe, CdSe, GaAs, AlAs, ...[14].

Die Wurtzitstruktur besteht aus einem hexagonalen Gitter mit vieratomiger Basis (die Kationen bei  $(0,0,0)$  und  $(1/2,1/2,1/2)$ , die Anionen bei  $(0,0,3/8)$  und  $(1/2,1/2,7/8)$ ). Vertreter dieser Kristallstruktur sind: CdS, GaN, ... und ZnO [14]. In Abbildung 2.1 sind die beiden Kristallstrukturen dargestellt. Bei beiden Strukturen bildet die tetraedrische Bindung zwischen den Atomen A und B die Grundstruktur, wie es in Abbildung 2.1 eingezeichnet ist.

## Bindungstypen

Die Art des Bindungstyps zwischen den Atomen hat große Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften des Kristalls. Es wird bei Halbleitern zwischen der kovalenten und der ionischen Bindung unterschieden. Bei der kovalenten Bindung ist die Wellenfunktion der bindenden Elektronen symmetrisch über die beiden an der Bindung beteiligten Atome verteilt. Das heißt, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ist bei beiden beteiligten Atomen gleich groß und die Elektronendichte zwischen den Atomen immer größer null. Dieser Bindungstyp ist gerichtet und besteht genau zwischen zwei Atomen. Eine anziehende Wirkung entsteht durch die Austauschwechselwirkung. Nach außen hin sind die beiden Atome elektrisch neutral. Beispiele für diesen Bindungstyp sind die Elementhalbleiter Silizium oder Germanium.

Bei der ionischen Bindung dagegen gibt der eine Bindungspartner dem anderen ein Elektron (oder mehrere) ab. Beide Atome haben daraufhin Edelgaskonfiguration, sind aber elektrisch negativ bzw. positiv geladen. Die Elektronendichte zwischen den Atomen wird null. Durch die Anordnung von abwechselnd positiv und negativ geladenen Atomen kommt es zu einer effektiven elektrostatischen Anziehung zwischen den Atomen, die den Kristall zusammenhält. Typischer Vertreter dieser Bindungsart ist NaCl. Festkörper mit größtenteils ionischer Bindung kristallisieren normalerweise in der NaCl-Struktur (kubisch flächenzentriert).

Typische Halbleiter aus der 4. Hauptgruppe (Si, Ge) besitzen eine kovalente Bindung. Verbindungshalbleiter dagegen, wie GaAs oder auch ZnO, besitzen aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität der Atome auch einen Anteil an ionischer Bindung. Der Grad des ionischen Charakters der Bindung ist für einige Halbleiter in Tabelle 2.1.1 zusammengefasst. Dieser ist wichtig für die Stärke der Ankopplung von Gitterschwingungen (Phononen) an das Lichtfeld.

### 2.1.2 Bandstruktur

Mit der bekannten Kristallstruktur kann man nun zur Beschreibung der Elektronen im Festkörper Bandstrukturberechnungen durchführen. Dazu werden üblicherweise zwei vereinfachende Annahmen gemacht.

Kristall	Si, Ge	GaAs	InAs	ZnO	ZnSe
Grad des ionischen Charakters	0.00	0.31	0.36	0.62	0.63

Tabelle 2.1: Anteil der Bindung mit ionischem Charakter für verschiedene Halbleitermaterialien [15].

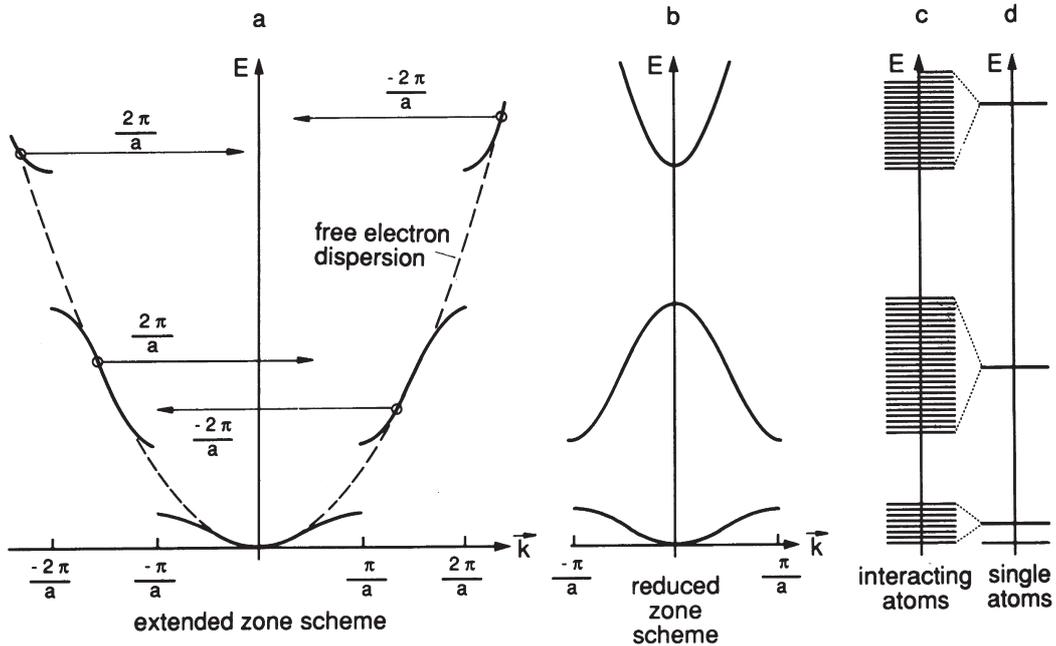


Abbildung 2.2: Schematische Herleitung der elektronischen Bandstruktur, ausgehend von fast freien Elektronen (links) und von fest gebundenen Elektronen (rechts) [16]. Zur Darstellung der gesamten Dispersion genügt es, sich auf die erste Brillouinzone zu beschränken. Die außerhalb liegenden Zustände werden mittels reziproken Gittervektoren in die erste Brillouin-Zone zurückgefaltet.

Zum einen sollen die Atome fest auf ihren Gitterplätzen sitzen und sich nicht bewegen. Die Bewegung der Elektronen ist im Vergleich zu den Bewegungen der Atome so schnell, dass die Bewegungen der Atome keine Rolle spielen. Dies ist die sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung.

Die zweite Vereinfachung ist die sogenannte Ein-Elektron-Näherung. Wir betrachten nur die Wechselwirkung von einem Elektron mit dem Atomgitter, oder beschreiben die Wechselwirkung der Elektronen untereinander als effektives Potenzial.

Es gibt nun zwei mögliche Ansätze, um die Elektronenzustände im Festkörper zu bestimmen. Bei einem Ansatz geht man von freien Elektronen aus und schaltet dann ein schwaches periodisches Potenzial ein. Die Lösung der Schrödingergleichung für freie Elektronen sind ebene Wellen mit einer quadratischen Dispersionsrelation (Abbildung 2.2 (links)). Beim Einschalten eines periodischen Potenzials kommt es nun zur Streuung an den Atomrümpfen, von denen dann eine Kugelwelle ausgeht. Im Allgemeinen kommt es zu destruktiver Interferenz der Kugelwellen bis auf den Fall,

wenn der  $\mathbf{k}$ -Vektor der Elektronen gerade die Braggbedingung  $k = n\pi/a$  erfüllt. Dann kommt es zu einer konstruktiven Interferenz zwischen den nach rechts und den nach links laufenden Wellen, was zu stehenden Wellen führt. Diese haben zwei unterschiedliche Lösungen. Die eine, in der die Knoten der stehenden Wellen genau bei den Atomen liegen und die andere, bei der die Knoten genau dazwischen liegen. Zu diesen Lösungen gehören offensichtlich zwei unterschiedliche Energien, so dass es zu einem  $\mathbf{k}$ -Vektor zwei unterschiedliche Energien gibt. Dadurch entsteht eine Energielücke, in der es keine Elektronenzustände gibt (siehe Abbildung 2.2). Verfahren, die mit dieser Methode arbeiten, sind z.B. die Nearly-Free-Electron (NFE) Methode oder die Pseudopotenzialmethode [17, 18, 19].

Bei der zweiten Möglichkeit geht man von an Atome gebundenen Elektronen aus und nähert aus dem Unendlichen ein zweites Atom. Sobald der Abstand zwischen den Atomen klein genug ist, kommt es zu einer Wechselwirkung der Elektronen mit dem Nachbaratom, worauf sich die zunächst identischen Energieniveaus der beiden Atome aufspalten. Bringt man nun  $10^{23}$  Atome zusammen, spalten sich die Energieniveaus in  $10^{23}$  dicht übereinanderliegende Niveaus auf (Abbildung 2.2 (rechts)). Ein solches Verfahren ist z.B. das Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO) Verfahren [17, 18, 19].

Mit beiden Ansätzen erhalten wir Bänder mit erlaubten Elektronenzuständen, die durch Bandlücken voneinander getrennt sind. Die Eigenzustände der Elektronen in einem solchen periodischen Potenzial sind die sogenannten Blochwellen:

$$\psi_{\mathbf{k},e}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k},e}(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

dabei ist  $\Omega$  ein Normierungsfaktor,  $\mathbf{k}$  der Wellenvektor,  $e$  der Bandindex und  $\mathbf{r}$  der Ortsvektor.  $u_{\mathbf{k},e}(\mathbf{r})$  ist eine gitterperiodische Funktion für die gilt:

$$u_{\mathbf{k},e}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k},e}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

Abbildung 2.3 zeigt die Bandstruktur von der Zinkblende- und der Wurtzitstruktur bei der fundamentalen Bandlücke und dem  $\Gamma$ -Punkt. Die Valenzbänder werden überwiegend aus den p-Zuständen des Anions und das Leitungsband aus den s-Zuständen des Kations gebildet. Das Leitungsband ist wegen des Spins zweifach entartet. Das Valenzband besteht aus zwei zweifachentarteten  $J=3/2$ -Bändern und einem zweifachentarteten  $J=1/2$ -Band. Das  $J=1/2$ -Band (so) ist aufgrund der Spinbahnkopplung von den anderen beiden abgespalten. Die  $J=3/2$ -Bänder werden wegen ihrer unterschiedlichen Bandkrümmungen als Heavy-hole(hh) bzw. Light-hole(lh) bezeichnet. Bei der Wurtzitstruktur sind diese beiden Bänder aufgrund der Anisotropie der Kristallstruktur und des damit verbundenen Kristallfeldes aufge-