Herstellung und Charakterisierung von ZnO basierenden Nanosäulen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
Dr. rer. nat.
der Fakultät der Naturwissenschaften der Universität Ulm



vorgelegt von
Dipl.-Phys. Rainer Kling
aus Ochsenhausen

Juni 2005

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Waag

2. Gutachter: Prof. Dr. Hartmut Jex

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler

Für meine Mutter

Inhaltsverzeichnis

Einleitung **1**

1 Das Materialsystem ZnO **5**

1.1 Anwendungen von ZnO 5

1.2 Eigenschaften von ZnO 6

1.2.1 Die Kristallstruktur von ZnO 6

1.2.2 Die elektronische Bandstruktur von ZnO 7

1.2.3 Ternäre Materialsysteme auf ZnO-Basis: ZnCdO und ZnMgO 8

2 Selbstorganisation und Nanostrukturen **11**

2.1 Selbstorganisation in Natur und Technik 12

2.2 Top-Down und Bottom-Up Nanotechnologie 13

2.2.1 Top-Down Technologie 13

2.2.2 Bottom-Up Technologie 14

2.3 Eigenschaften von ZnO-Nanostrukturen 17

2.3.1 Lumineszenzeigenschaften 18

2.3.2 Feldeffekttransistoren 19

2.3.3 Sensoreigenschaften 19

2.3.4 Weitere Anwendungsmöglichkeiten 19

3 Herstellung von ZnO Nanostrukturen mittels MOVPE **21**

3.1 Die metallorganische Gasphasenepitaxie 21

3.1.1 Die MOVPE-Anlage 22

3.1.2 Die Quellmaterialien zur Herstellung der ZnO Nanosäulen . . 25

3.1.3 Der MOVPE-Prozess 27

3.2 Wachstumsparameter und Substratmaterialien für die Epitaxie der ZnO-Nanostrukturen 28

3.2.1 Sauerstoffprecursor für das Wachstum der Nanostrukturen . . 28
3.2.2 Der Einfluss des Goldkatalysator auf das MOVPE-Wachstum . 29
3.2.3 Einfluss des Substratmaterials auf das Nanosäulenwachstum . 31
3.2.4 Einfluss der Wachstumstemperatur auf das Nanosäulenwachstum 33
3.2.5 Einfluss des VI:II-Flussverhältnisses auf das Nanosäulenwachstum 34
3.3 Wachstumsmechanimus der ZnO-Nanosäulen 36

4 Angewandte Untersuchungungsmethoden 41
4.1 Hochauflösende Röntgendiffraktometrie 41
4.2 Photolumineszenzuntersuchungen 44

5 Charakterisierung binärer ZnO-Nanostrukturen 49
5.1 Strukturelle Untersuchungen 49
5.1.1 Röntgenuntersuchungen an ZnO-Nanosäulen 49
5.1.2 TEM-Untersuchungen an ZnO-Nanosäulen 54
5.2 Optische Untersuchungen 56

6 Dotierte ZnO-Nanosäulen 61
6.1 ZnO:Ga-Nanosäulen 62
6.2 ZnO:In-Nanosäulen 66
6.3 ZnO:V-Nanosäulen 69

7 Ternäre ZnMgO-Nanosäulen 75
7.1 Strukturelle Analyse der ZnMgO-Nanostrukturen 75
7.2 Optische Analyse der ZnMgO-Nanostrukturen 77

8 Zusammenfassung und Ausblick 83

Literaturverzeichnis 87

Abbildungsverzeichnis 100

Tabellenverzeichnis 101

Publikationen 103

Vorträge und Poster 105

Einleitung

Die Nanotechnologie beschäftigt sich mit der Erforschung und Herstellung von Strukturen auf der Nanometerskala und ist heute mehr denn je ein Gebiet der aktuellen Forschung. Neben dem Auftreten neuer physikalischer Effekte, die durch die immer weitere Größenreduktion von Objekten beobachtbar wird und somit Nanostrukturen äußerst interessant für die physikalische Grundlagenforschung macht, ist die ständig fortschreitende Miniaturisierung von elektronischen Schaltungen eine treibende Kraft auf diesem Gebiet. Die Notwendigkeit von immer kleineren Bauelementen kann zum Beispiel an der historischen Entwicklung von Mikroprozessoren aufgezeichnet werden.
Als die Firma Intel 1971 ihren ersten Mikroprozessor i4004 auf den Markt brachte, fanden auf ihm 2300 Transistoren Platz. Der Firmenmitbegründer Gordon Moore stellte damals eine Faustregel auf (Mooresches Gesetz), laut dem sich die Anzahl der Transistoren auf einem Prozessor alle 18-24 Monate verdoppeln sollte. Dieses Gesetz hat bis heute Bestand, so dass auf dem aktuellen Intel Pentium 4 Chip ca. 55 Millionen Transistoren Platz finden. Die Dimensionen der Leiterbahnen reduzierten sich somit von ca. 10 μm auf ca. 130 nm. Neben diesem Beispiel aus der Anwendung, ist die Nanotechnologie ebenfalls auf dem Gebiet der Grundlagenforschung ein „hot Topic".
Nicht erst seit der Entdeckung von sogenannten Kohlenstoff-Nanoröhren [1] im Jahre 1991 nutzt die Nanotechnologie die besonderen Eigenschaften, die für viele Nanostrukturen charakteristisch sind. Die mechanischen, optischen, magnetischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften dieser kleinsten Strukturen hängen nicht allein von der Art des Ausgangsmaterials ab, sondern in besonderer Weise von ihrer Größe und Gestalt und bieten somit ein ideales „Modellsystem" für das Verständnis der Physik in diesen kleinen Dimensionen.
Im Bereich der Halbleiterforschung bilden Halbleiter-Nanodrähte eine vielversprechende Klasse nanostrukturierter Halbleiter. Diese, im Englischen auch „Nanowires" oder „Nanowhiskers" genannten Strukturen, haben immense Längen- zu Breitenverhältnisse von bis zu 100 und somit im Vergleich zu ihrem Volumen eine große Oberfläche, was diese Strukturen insbesondere, neben den Anwendungen im Halbleiterbereich, für sensorische Bauelemente [2] interessant erscheinen lässt. Die Nanodrähte können dabei kristallin aus den verschiedensten Halbleitermaterialien epitaxiert werden, wie z. B. aus Silizium [3], Germanium [4], allen möglichen III-V- und II-VI-Verbindungshalbleitern wie InP [5], oder, wie in dieser Arbeit, aus ZnO [6]. Diese Strukturen haben vielfältige Einsatzmöglichkeiten. So wurde 2003 auf der Grundlage

eines InAs/InP-Heterostruktur-Nanodrahts ein Einzelelektronentransistor realisiert [7]. Primitive Logikbausteine wie OR, AND und NOR wurden ebenfalls auf Basis von Nanodrähten verwirklicht [8]. Elektrolumineszenz an p-n-dotierten Nanodrähten [9], optisch [10] und sogar elektrisch gepumpte Lasertätigkeit [11] wurde an Nanodrähten beobachtet. Anwendungen in Verbindung mit biologischen oder biochemischen Systemen („Bio-Nanotechnologie") sind auch denkbar und werden bereits verfolgt.
Als grundlegendes Herstellungsprinzip möglicher technologischer Anwendungen wird hierbei immer häufiger das so genannte „bottom-up"-Prinzip verwendet. In der herkömmlichen „top-down"-Halbleitertechnologie werden die Funktionselemente mittels Lithographie und Ätztechnik aus einer zuvor hergestellten definierten Schichtabfolge „von oben herab" definiert. Im Gegensatz dazu basiert eine mögliche Nanodraht-Technologie bereits von Anfang an auf nanometergroßen Strukturen, die dann in einem „Baukastensystem" miteinander kombiniert werden sollen.
Im Rahmen dieser Arbeit wird nun demonstriert, wie Nanostrukturen auf ZnO-Basis mittels eines bottom-up-Ansatzes selbstorganisiert hergestellt werden können. Das Materialsystem ZnO wurde dabei gewählt, da es speziell in nanostrukturierter Form vielseitig verwendbar ist und neue Anwendungen verspricht. In Kapitel 1 wird deshalb zunächst auf dieses Materialsystem eingegangen. Hierbei liegt das Augenmerk vor allem auf den halbleitenden Eigenschaften, die ein breitgefächertes Spektrum für elektronische und optische Bauelemente ermöglichen. Im darauf folgenden Kapitel wird auf unterschiedliche Ansätze zur Herstellung von Nanostrukturen eingegangen. Gleichzeitig werden verschiedene Einsatzmöglichkeiten von ZnO-Nanostrukturen vorgestellt, die deutlich machen, wie vielfältig nanostrukturiertes ZnO seine Verwendung findet und zukünftig finden kann.
Die Strukturen wurden mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) selbstorganisiert hergestellt. Auf diese Technik wird in Kapitel 3 eingegangen. Die MOVPE stellt einen weit verbreiteten industriellen Standard für die Erzeugung von Halbleiterbauelementen in Schichtform dar. Der spezielle Fokus liegt hier in der Erklärung der Prozessparameter, die anisotropes, quasi-eindimensionales Wachstum von Nanostrukturen ermöglichen. Auch soll hier ein Modell für den anisotropen Wachstumsmechanismus entwickelt werden.
Hieran schließt sich der experimentelle Teil der Arbeit, bei dem es um die Analyse der strukturellen und optischen Eigenschaften der Nanostrukturen geht. Kapitel 4 beschreibt zunächst die physikalischen Grundlagen der hauptsächlich zur Analyse eingesetzten Methoden. Dies waren Röntgenbeugung, um die Nanostrukturen strukturell zu untersuchen, und Photolumineszenzmessungen, um die optische Qualität zu beurteilen. Anschließend werden die Ergebnisse dieser Untersuchungsmethoden bezüglich der epitaxierten Strukturen vorgestellt. Kapitel 5 befasst sich mit den Eigenschaften binärer ZnO-Nanostrukturen. Es wird gezeigt, dass sowohl die strukturelle als auch optische Qualität hervorragend ist. Auf dieser Grundlage konnten dotierte Nanostrukturen hergestellt werden, auf welche im Kapitel 6 eingegangen wird. Durch die Dotierung war es möglich, optische und strukturelle Charakteristika zu modifizieren. Auch konnten magnetische Nanosäulen gewachsen werden, die ein großes Anwendungspotenzial auf dem immer wichtiger werdenden Sektor der Spi-

nelektronik aufweisen könnten. Die Herstellung und Charakterisierung von ternärem ZnMgO-Material ist Thema des 7. Kapitels. Durch den Einbau von Magnesium kann die Bandlücke von ZnO erhöht werden. Dies ermöglicht z. B. die Herstellung von ZnO-Quantenfilmen mit ZnMgO-Barrieren. Zusammen mit der Form der Nanosäulen stellt dies einen ersten Schritt in Richtung vertikalem „band-gap-engineering" innerhalb der Säulen dar. Abschließend werden alle Ergebnisse noch einmal zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf zukünftige Anwendungspotenziale gegeben.

Kapitel 1

Das Materialsystem ZnO

In diesem Kapitel wird das Materialsystem ZnO zusammen mit seinen ternären Verbindungshalbleitern näher beschrieben. Es werden dabei zunächst bereits realisierte industrielle Anwendungen vorgestellt. Nach der Beschreibung der spezifischen Eigenschaften des Materials sollen weiterhin spezielle Vorteile anderen Halbleitern gegenüber herausgearbeitet werden. Schließlich wird auf die interessanten optischen und elektrischen Eigenschaften des Materials eingegangen.

1.1 Anwendungen von ZnO

ZnO ist keinesfalls ein neuer Werkstoff, wenn man seine kommerziellen Einsatzgebiete betrachtet. 1922 wurde das Material beispielsweise von der Firma BASF erstmals zur Methanolsynthese verwendet [12], welches nach Ammoniak und Schwefelsäure die am dritthäufigsten synthetisierte Grundchemikalie darstellt. Auch dient ZnO als Aufheller in Farben, Lacken oder Ähnlichem. Es findet seinen Einsatz in der Gummiindustrie, in der es den Vulkanisationsprozess beschleunigt. Es ist Bestandteil vieler Kosmetika, wirkt antibakteriologisch und entzündungshemmend und wird als UV-Strahlungsfilter in Sonnenschutzmitteln verwendet. Selbst in der Landwirtschaft findet es sich in Form von Nahrungszusätzen für Tiere oder als Düngemittel wieder. Betrachtet man neben den Anwendungen in den eben aufgezählten Sparten eher den Elektronik- und Halbleiterbereich, fand ZnO auch hier schon früh diverse Einsatzmöglichkeiten. Beispiele hierfür sind transparente Kontakte aus ZnO für Solarzellen [13] oder aktive Schichten in Oberflächenwellenbauelementen [14],[15],[16] aufgrund seiner Piezoelektrizität [17]. Es wird weiterhin als Gassensor mit Kationenüberschuss (Defektoxid) und somit mit n-Leitfähigkeit eingesetzt, wobei sich Leitfähigkeitsänderungen aufgrund der Adsorption des Analyten auf der Oberfläche ausnutzen lassen. Auch ist das Material als Varistor einsetzbar [18].
All diesen technischen Anwendungen ist gemeinsam, dass hierfür das Material nicht hochkristallin vorliegen muss, es sind keine epitaktischen Schichten vonnöten und somit eignen sich Herstellungsmethoden wie die thermische Oxidation von metallischem Zink [19], Sputtertechniken [20] oder auch Sol-Gel-Methoden [21] für diese

Bauelemente.
Vor ca. 10 Jahren gab es einen neuen Schub in der ZnO-Forschung. Hierbei ging es vor allem um Anwendungen im optoelektronischen Sektor, in dem ZnO als mögliche zukunftsträchtige Alternative zu den III-V-Nitriden angesehen wurde oder auch als interessantes Material für die Spinelektronik gehandelt wurde. Mit seiner Bandlücke von 3.37 eV bei Raumtemperatur bieten sich optoelektronische Einsatzbereiche im blauen und ultravioletten Spektralbereich an. Mittels Bauelementen wie Laserdioden (LED[1]), die im kurzwelligen Spektralbereich arbeiten, eröffnen sich völlig neue Möglichkeiten zur Speicherung und für das Auslesen von Daten. So kann durch den Einsatz blauer oder ultraviolett emittierender LEDs in optischen Speichergeräten der Informationsgehalt von CDs und DVDs mehr als vervierfacht werden. Dies wären Speicherkapazitäten von bis zu 22 GByte auf nur einer CD oder DVD. Zusammen mit den bereits existierenden roten und gelben Leuchtdioden können auch Vollfarben-Displays für den Außenbereich realisiert werden. Weiterhin kann mittels UV-LEDs und dem Einsatz geeigneter Konvertierungsleuchtstoffe weißes Licht erzeugt und beispielsweise für die Raumbeleuchtung eingesetzt werden.
Gegenüber seinem III-V-Konkurrenten GaN, das heutzutage bezüglich Bauelementen noch den führenden Standard im kurzwelligen Spektralbereich darstellt, zeichnet sich ZnO durch einige Vorteile aus. Besonders hervorstechend ist seine große Exzitonenbindungsenergie von 60 meV. Somit sind die Exzitonen selbst noch bei Raumtemperatur stabil und können zum Beispiel für Laseranwendungen genutzt werden. Weiterhin gilt ZnO als äußerst strahlungsresistent, was es für Anwendungen in Satelliten in Frage kommen lässt. Ein technologischer Vorteil bei der epitaktischen Herstellung von Bauelementen auf ZnO-Basis ist zudem, dass ZnO Einkristalle als Substrate für das Wachstum zur Verfügung stehen. Dies ist zum Beispiel für GaN noch nicht der Fall. Darüber hinaus kann das Material in Form von Nanostrukturen auf einer Vielzahl verschiedener Substrate abgeschieden werden, wie z. B. auf Silizium, und ist somit mit der Siliziumtechnologie kompatibel. Auch können flexible Polymersubstrate ihren Einsatz finden, was die Verwendung in organischer Elektronik und Optoelektronik ermöglichen könnte.

1.2 Eigenschaften von ZnO

Hier sollen die strukturellen und elektronischen Eigenschaften, beginnend mit der Kristallstruktur bis hin zur Bandstruktur, vorgestellt werden. Zudem wird auf die Eigenschaften von ternärem Zn(Cd,Mg)O eingegangen.

1.2.1 Die Kristallstruktur von ZnO

ZnO kristallisiert thermodynamisch stabil in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Daneben kann es aber auch in der Zinkblendestruktur [22] auftreten, wählt man be-

[1] engl.: Light Emitting Diode

stimmte Wachstumsparameter während der Herstellung. Auch die kubische Steinsalzmodifikation wurde für ZnO beobachtet, setzt man das Material Drücken von über 9.1 GPa aus. Die stabile Kristallstruktur ist in Abb. 1.1 dargestellt.

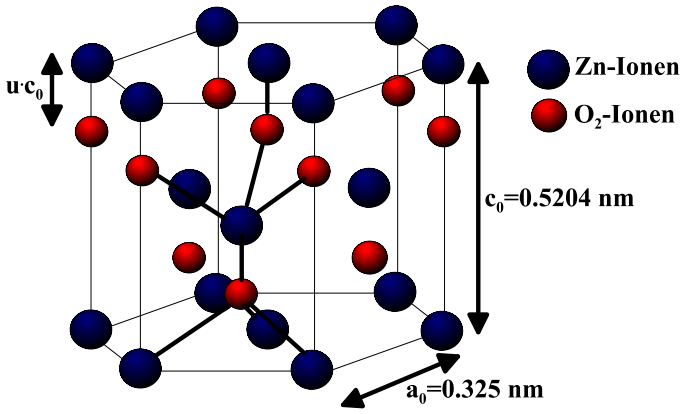

Abbildung 1.1: *Das Wurtzitgitter.*

Das Wurtzitgitter weist hexagonale Symmetrie auf und besitzt die Stapelfolge ABABAB..., wobei A respektive B aus 2 Ebenen gleicher Ionen (Zn^{2+} bzw. O^{2-}) besteht. Die Zink- bzw. Sauerstoffionen sind dabei innerhalb ihrer Ebenen, welche senkrecht zur c-Achse ausgerichtet sind, in hexagonal-dichtesten Kupelpackungen koordiniert. Jedes Ion ist an 4 Ionen der anderen Atomsorte tetraedrisch gebunden. Die Länge der Zn-O Bindung beträgt dabei 1.97 Å [23]. Die Gitterkonstanten ergeben sich zu a_0=3.25 Å und c_0=5.204 Å [24]. Die hexagonale Symmetrie der Wurtzitstruktur wird durch die Raumgruppe $P6_3mc$ gegeben, und die Symmetrieoperationen, die das Gitter invariant lassen, bilden in der Schönfließnotation die Punktgruppe C_{6v}. Aufgrund der anisotropen Struktur ist ZnO ein polares Material. In [0001]-Richtung findet sich die Zn-polare Oberfläche in der $[000\bar{1}]$-Richtung die O-polare. Diese Oberflächen können mit jeweils einer aus Zn- oder O-Ionen gebildeten Ebene abschließen, man spricht hierbei von Zn- oder O-terminierten Oberflächen. Insgesamt erhält man also 4 verschiedene Möglichkeiten wie eine Schicht senkrecht zur c-Achse abgeschlossen sein kann. Unterscheidbar sind die polaren Oberflächen dadurch, dass die O-polare Oberfläche eine um Größenordnungen schnellere Ätzrate aufweist als die Zn-polare [25].

1.2.2 Die elektronische Bandstruktur von ZnO

ZnO gehört zu der Gruppe der Halbleiter mit großer direkter Bandlücke, somit fallen das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum am Γ-Punkt ($\vec{k}$=0) in der Brillouinzone zusammen. Wie bei den Zinkblende-Halbleitern ist das Leitungsband s-artig, das Valenzband besitzt p-artiges Verhalten [26]. Aufgrund der Kristallfeld- und Spin-Bahn-Aufspaltung entstehen aus dem ursprünglich sechsfach entartetem

Valenzband 3 spinentartete Valenzbänder, die mit A, B und C deklariert werden. Eine schematische Darstellung der Bandstruktur ist in Abb. 1.2 aufgezeigt.

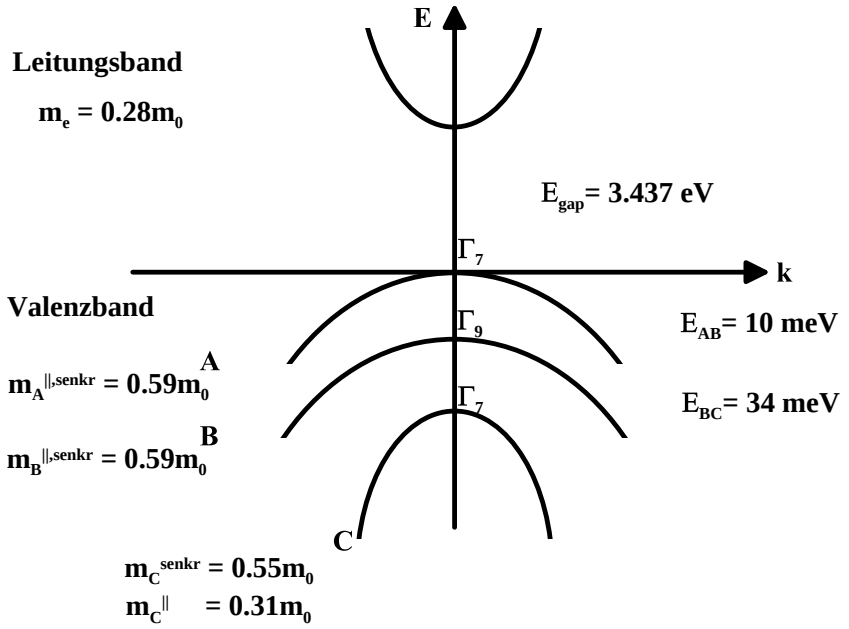

Abbildung 1.2: *Schematische Bandstruktur von ZnO am Gamma-Punkt.*

Die Zuordnung der Spin-Bahn- und Kristallfeld-aufgespaltenen Zustände des Valenzbandmaximums in ZnO war und ist seit 40 Jahren dabei Grund vieler Diskussionen und ist wohl bis heute nicht eindeutig geklärt. Unter der Annahme einer negativen Spin-Bahn-Aufspaltung ergeben sich die Symmetrien der Valenzbänder wie in Abb. 1.2 angedeutet zu A=Γ_7, B=Γ_9 und C=Γ_7. Dies wurde erstmal von Thomas [27] vorgeschlagen und unterscheidet sich von den meisten II-VI Wurtzithalbleitern, bei denen die Abfolge Γ_9-Γ_7-Γ_7 vorherrscht. Diese übliche Zuordnung wurde jedoch auch für ZnO von verschiedenen Gruppen vorgeschlagen [28],[29],[30]. Eine letztlich endgültige Übereinkunft fehlt heute nach wie vor, jedoch wird die anormale Ordnung der Bänder von den meisten Gruppen favorisiert. Die in dem Bandschema vorkommenden Werte für die Bandlückenenergie und die effektiven Massen sind aus [31] und [32] entnommen.

1.2.3 Ternäre Materialsysteme auf ZnO-Basis: ZnCdO und ZnMgO

Eine wichtige Voraussetzung für die Herstellung optoelektronischer Bauelemente ist, dass die Bandlücke eines Materials definiert eingestellt werden kann. Betrachtet man z. B. das System GaN-AlN-InN, so lässt sich die Bandkantenenergie ausgehend von

GaN (E_g=3.42 eV) vergrößern oder verkleinern. AlN hat eine Bandlücke von 6.2 eV, der Bandabstand von InN beträgt 1.89 eV. Bei der Herstellung von Ga(In,Al)N ist somit je nach der Menge des eingebauten Indiums oder Aluminiums die Bandlücke in einem großen Bereich einstellbar. Die Emissionswellenlängen umfassen demzufolge einen Bereich von 656-200 nm, wodurch der größte Teil des sichtbaren Spektrums bis hin zum ultravioletten Bereich abgedeckt ist. Ähnlich wie bei dem GaN-System, lässt sich durch den Einbau von Cadmium respektive Magnesium in die ZnO-Matrix dessen Bandlücke verkleinern bzw. vergrößern. In Abb. 1.3 sind die Bandlückenenergien verschiedener Halbleiter als Funktion der lateralen Gitterkonstanten aufgetragen.

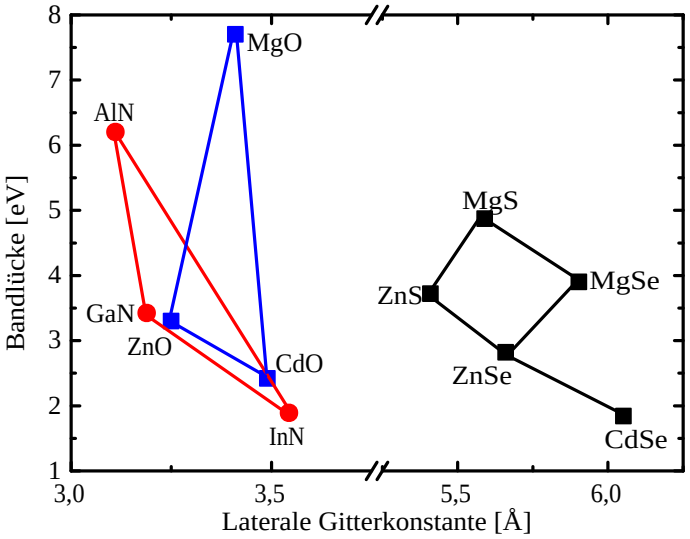

Abbildung 1.3: *Bandlücken direkter Halbleiter als Funktion der lateralen Gitterkonstanten aus* [33], [34], [35], [36].

Hier wurden theoretische Gitterkonstanten für die Materialien CdO und MgO angenommen. Diese Materialien kristallisieren unter Normalbedingungen in der Steinsalzstruktur. Dies führt zwangsweise zu Problemen bei der Epitaxie der ternären Materialien Zn(Cd,Mg)O aufgrund der verschiedenen Kristallstrukturen, will man hohe Konzentrationen von Cadmium oder Magnesium realisieren und homogenes Material ohne Phasenseparationen erhalten. Mittels gepulster Laserdeposition (PLD[2]) konnten $Zn_{1-x}Cd_xO$- mit x=0.07 und $Zn_{1-y}Mg_yO$-Schichten mit y=0.33 ohne kubische Anteile hergestellt werden [37]. Dies führt zu einer Variation der Bandlückenenergie von 3.0-4.0 eV, was das Materialsystem für kurzwellige optoelektronische Bauelemente sehr interessant macht.

[2]engl.: Pulsed Laser Deposition

Kapitel 2

Selbstorganisation und Nanostrukturen

Selbstorganisationsprozesse treten in vielen Bereichen in der Natur auf. Sie stellen dabei ein Grundprinzip der Strukturbildung und des Wachstums dar. Entscheidend für die auftretenden spontanen Ordnungsprozesse sind die Wechselwirkungen der beteiligten Bausteine, seien dies nun Atome, Moleküle oder größere Teilchenverbände. Die Selbstorganisation reiht sich vom Konstruktionsprinzip in die Bottom-Up[1]-Ansätze ein und steht damit in Konkurrenz zu der historisch dominierenden industriell verbreiteten Herstellungsmethode für diverse Bauelemente, der Lithographie, bei der in eine fertig hergestellte Schichtabfolge im nachhinein bestimmte Strukturen definiert werden (sog. Top-Down[2]-Methode). Die Daseinsberechtigung der zur Lithographie konkurrierenden Methode der Selbstorganisation zur Herstellung elektronischer Bauelemente liegt allein schon im Mooreschen Gesetz begründet. Laut diesem verdoppelt sich die Anzahl der Bauelemente auf einem elektronischen Chip und somit seine Leistungsfähigkeit alle 18-24 Monate. Der Grund dieser stetig fortschreitenden Miniaturisierung liegt und lag, neben der guten Skalierbarkeit der Siliziumtechnologie, vor allem im Fortschritt der Lithographie, mit der die elektronischen Schaltungen strukturiert werden. Seit 1968 konnte mittels der verbesserten Techniken die kleinste lithographisch herstellbare Struktur um 2 Größenordnungen reduziert werden. Die Frage ist nun, wie lange sich diese Siliziumtechnologie noch über das Jahr 2016 hinaus weiterentwickeln kann, da sowohl die Gefahr besteht, an technische oder physikalische Grenzen zu stoßen, als auch der immer höhere finanzielle Aufwand mit exponentiell steigenden Kosten zukünftige Chipfabriken unrentabel werden lassen könnte. Alternative Herstellungsmethoden für immer kleinere Bauelemente sind deshalb ein aktueller Schwerpunkt der Forschung. Selbstorganisationsprozesse stellen diesbezüglich eine interessante Alternative dar, um den klassischen Ansätzen Konkurrenz zu bieten.

[1] zu dt.: von unten nach oben

[2] zu dt.: von oben nach unten

2.1 Selbstorganisation in Natur und Technik

1987 erhielt J.-M. Lehn den Nobelpreis in Chemie für die grundlegende Beschreibung von Selbstorganisationsprozessen. Dies allein belegt schon die Wichtigkeit und das Interesse an der Selbstorganisation als Konstruktionsprinzip. Selbstorganisiert entstandene Objekte sind in der Natur allgegenwärtig. Seien es die relativ einfach aufgebaute Schneeflocke oder aber kompliziertere Gebilde, die aufgrund spontaner Ordnungsprozesse entstanden sind, wie beispielsweise lebende Zellen. Diese bilden sich ebenfalls aufgrund implizit in den Ausgangsmaterialien vorgegebenen Informationen. Die Selbstorganisation funktioniert in der Retorte ähnlich dem codierten Aufbau heutiger Lebensformen aus elementaren Untereinheiten. Sie ermöglicht nicht nur die Herstellung neuartiger Werkstoffe, sondern auch die Vermeidung von Kosten und Fehlern, welche die menschliche Arbeitskraft mit sich bringt. Neben Werkstoffen können so ganze Apparate oder Maschinen präzise von selbst aufgebaut werden, und zwar dadurch, dass ungeordnet bereitstehende Atome, Moleküle, Molekülverbände oder schon größere Bauteile sich zu wohlgeordneten Einheiten von selbst zusammenfügen. Der Mensch startet oder unterbricht den Prozess der Selbstorganisation nur, ansonsten funktioniert die Fabrikation nach vorprogrammierten Regeln, welche den Bausteinen vorher einprogrammiert wurden.

Hier soll nun exemplarisch einer dieser Prozesse näher beschrieben werden.

Ein besonders beeindruckendes Beispiel ist die DNA[3]-Selbstorganisation als Möglichkeit zur Herstellung von Nanostrukturen. Die DNA besteht aus 2 komplementären Einzelsträngen, die sich spontan zusammenlagern und aus Hunderttausenden abwechselnder Zucker- und Phosphatbausteine gebildet werden. Sie besitzt eine Doppelhelixstruktur, wobei die Verbindung der beiden Einzelstränge durch eine Vielzahl von je zwei organische Basen, welche über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind, realisiert wird. Diese Basenpaare sorgen dafür, dass die Einzelstränge auch im schraubenhaften Zustand der Doppelhelixform verknüpft bleiben und immer denselben Abstand halten. Insgesamt gibt es in der DNA 4 verschiedene Basen, die nach ihren Anfangsbuchstaben A für Adenin, T für Thymin, G für Guanin und C für Cytosin benannt werden. Jeweils 2 dieser Basen haben eine besondere Affinität zueinander. So bindet sich A immer an T, C immer an G. Die Stränge binden sich nun so aneinander, dass ihre Sequenzen möglichst komplementär sind, d. h. an jeder Stelle, an der sich auf der einen Kette ein A befindet auf der anderen ein T sitzt, oder entsprechend C und G. Der Zusammenschluss beider Ketten wird als Hybridisierung bezeichnet. Mit dem Wissen des Konstruktionsprinzips der DNA lassen sich nun Strukturen auf der Nanometerskala konzipieren. So können beispielsweise DNA Einzelstränge zur Verknüpfung von Molekülen verwendet werden, wie bei der linearen Anordnung von Proteinen entlang eines Molekülstranges [38]. Dabei werden zunächst verschiedene Proteine mit DNA-Einzelsträngen verknüpft, welche eine charakteristische Basenanordung aufweisen. Daraufhin gibt man einen Einzelstrang mit komplementären Sequenzabschnitten der Basen hinzu und die Proteine fügen

[3]engl.: deoxyriboncleic Acid; zu dt.: DNS: Desoxyribonukleinsäure

sich, unter der Bildung einer Doppelhelix, zu einem Nanoelement zusammen. Somit wirkt die DNA hier quasi als molekularer Platzanweiser. Der Zusammenschluss von mit Gold funktionalisierten Molekülaggregaten mittels DNA kann auch für die Herstellung elektronischer Bauelemente verwendet werden. Hierbei ist das Ziel, die Nanopartikel auf zweidimensionalen DNA-Kristallen als Einelektronenspeichersysteme zu nutzen. Die Speicherdichte solcher Medien läge dabei bei 100 Billionen Bits/cm^2. Die für 2010 vorausgesagte Speicherdichte von DRAMs[4] ist im Vergleich dazu ca. 100 mal kleiner. Bislang sind jedoch noch keine elektronischen Komponenten entwickelt worden, mit denen solche nanoskalierten Speichermedien ausgelesen werden können. Der Aufbau eines solchen Speichermediums ist in Abb. 2.1 gezeigt.

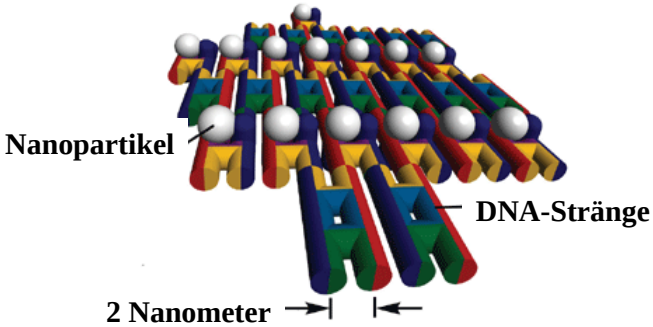

Abbildung 2.1: *Schematische Darstellung eines Speichermediums auf DNA-Basis.*

2.2 Top-Down und Bottom-Up Nanotechnologie

In diesem Kapitel wird auf die unterschiedlichen Ansätze zur Herstellung von Nanostrukturen eingegangen. Hierbei werden die Vor- und Nachteile des selbstorganisierten Wachstums (bottom-up) im Vergleich zu der Methode der lithographischen Herstellungsweise (top-down) aufgezeigt.

2.2.1 Top-Down Technologie

Man kann zwischen zwei Hauptmöglichkeiten unterscheiden, um Nanostrukturen herzustellen. In diesem Abschnitt wird auf die Vor- und Nachteile des sogenannten „Top-Down"-Approaches näher eingegangen. Bei dieser Methode wird zunächst eine Vielschichtstruktur auf einem Substrat flächig abgeschieden. Daraufhin werden durch Photolithographie, Elektronenstrahl- oder Röntgenlithographie Bereiche aus den flächig hergestellten Ausgangsmaterial entfernt. Ein schematischer Prozessablauf ist in Abb. 2.2 dargestellt.

[4]engl.: Dynamic Random Access Memory

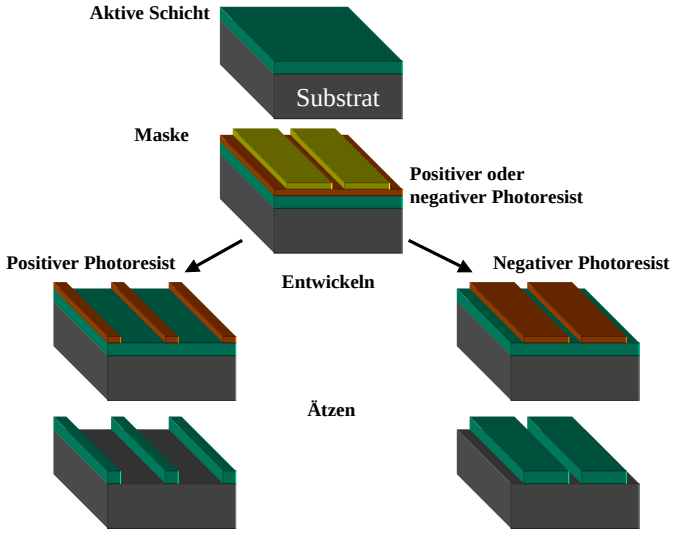

Abbildung 2.2: *Schematische Darstellung eines Lithographieprozesses.*

Zu Beginn des Computerzeitalters und somit mit der beginnenden Mikrochipproduktion ermöglichte die Lithographietechnik schnelle technische Fortschritte. Neben der ursprünglich standardmäßigen optischen Photolithographie, kann für den Prozess auch Licht kürzerer Wellenlänge aus dem ultravioletten Spektralbereich oder sogar Röntgenstrahlung Verwendung finden. Somit konnte die Zahl der Transistoren auf einem Chip stetig erhöht werden. Trotz dieser Weiterentwicklungen ist die Auflösung der lithographischen Techniken technisch auf ca. 30 nm begrenzt. Weitere Nachteile stellen die exponentiell steigenden Herstellungskosten und die langen Herstellungszeiten der technisch immer aufwändigeren Methoden dar. Dies bedeutet niedrige Durchsatzzahlen in der Produktion.

2.2.2 Bottom-Up Technologie

Geht man den umgekehrten Weg bei dem Herstellungsprozess von Nanostrukturen, wächst man also Strukturen direkt, anstatt sie mittels aufwändigen Lithographieschritten herauszuarbeiten, so spricht man von der Bottom-Up-Methode. Dieser Ansatz wurde auch in dieser Arbeit zur Herstellung der ZnO-Nanostrukturen verfolgt, und zwar mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE[5]). Die Vorteile liegen dabei auf der Hand. Mit den Ende des Wachstums ist die Nanostruktur fertig hergestellt. Es ist somit kein aufwändiger Apparat nötig, um die gewünschte Struktur mit lithographischen Methoden auszuarbeiten.

Nanostrukturen, speziell bestehend aus ZnO, können desweiteren mit einer Vielzahl von Fabrikationsmethoden hergestellt werden. Beispiele hierfür sind das Wachstum

[5]engl.: metalorganic vapor-phase epitaxy

mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) [39], „physical vapor transport" und anschließender Kondensation der Quellmaterialien [40], Lösungen (SLS[6]-Mechanismus) [41], Templates [42] oder anderer Methoden. Auch durch die Verwendung von Elektronenstrahllithographie [43]und Rastertunnelmikroskopen [44] können Nanostrukturen definiert werden. Die am weitesten verbreitete Herstellungsmethode für ZnO-Nanosäulen bedient sich des sogenannten „VLS[7]-Mechanismus". Das Funktionsprinzip ist in Abb. 2.3 dargestellt.

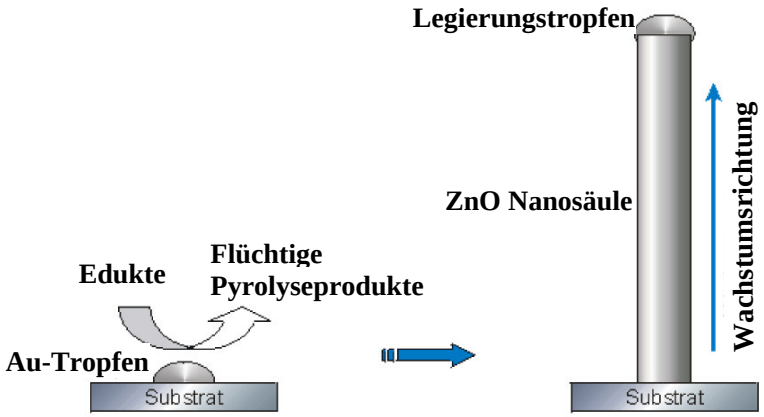

Abbildung 2.3: *Schematische Darstellung des VLS-Wachstumsmechanismus.*

Für den VLS-Mechanismus ist ein metallischer Katalysator (i. d. R. Gold [10], aber auch Kupfer [45] oder Zinn [46]) notwendig. Dieser wird flächig oder in strukturierter Form auf ein Substrat aufgebracht. Durch Erhitzen werden die Quellmaterialien für den später abzuscheidenden Halbleiter verdampft und mittels eines Trägergases (z. B. Argon oder Sauerstoff) über das geheizte Substrat geleitet. Das Substrat muss dabei so heiß sein, dass sich das Metall oberhalb der eutektischen Temperatur des gewählten Systems aus Katalysator und Halbleiter befindet, um seine katalytische Wirkung zu entfalten. Durch die Eindiffusion von Zink aus der Gasphase in das Gold bildet sich dann eine flüssige Legierung aus dem Metall und den Quellmaterialien entsprechend des Phasendiagramms.
Abb. 2.4 beschreibt diesem Vorgang schematisch. Hierin wird mit A das Metall bezeichnet und mit B der Halbleiter. Am Punkt 1 ist das Metall über die eutektische Temperatur geheizt. Wird nun das Halbleiterquellmaterial über die Gasphase angeboten, entsteht aus dem zunächst festen metallischen Nanopartikel durch die Eindiffusion z. B. des Zinks ein flüssiges Eutektikum bestehend aus A und B (Punkt 2).

Erfolgt nun eine kontinuierliche Zuführung der Quellmaterialien (B) über die Gasphase, hat dies eine Übersättigung des Halbleiters im Metall-Halbleitertropfen zur

[6]engl.: Solution-Liquid-Solid
[7]engl.: Vapor-Liquid-Solid

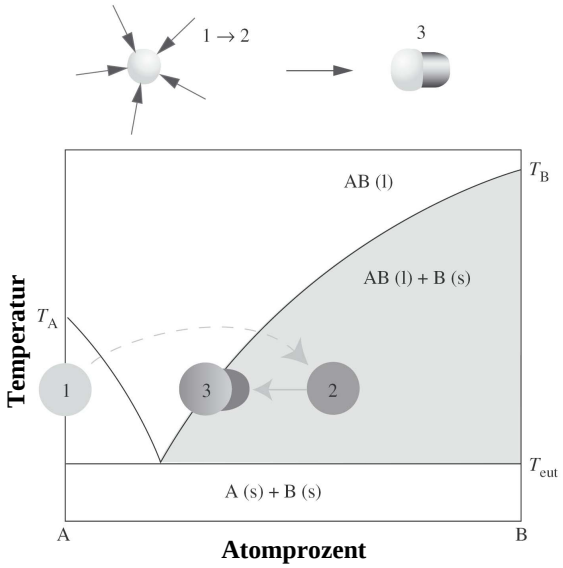

Abbildung 2.4: *Schematische Darstellung eines binären Phasendiagrammes bei der Legierungsbildung von Katalysator und Quellmaterial beim VLS-Prozess.*

Folge, der somit als Reservoir des abzuscheidenden Materials wirkt. Es kommt zur Nukleation und Kondensation des Halbleiters (B) unter dem Metallkatalysator und damit zum Wachstum der Nanosäulen, da dies das System dem thermodynamischen Gleichgewicht näher bringt (am Punkt 3). Die kondensierte Halbleiteroberfläche ist dabei in Kontakt mit der flüssigen Metall-Halbleiterlegierung. Die geformte flüssig-feste Grenzfläche ist die Wachstumsfront, da hier der in der Legierung gebundene Halbleiter kondensiert und die feste Nanosäule bildet. Mittels der Größe und der Position des Metallkatalysators kann dabei der Durchmesser und der Wachstumsort der Nanosäulen festgelegt werden.

Als Ausgangsmaterialien für diesen Prozess der Herstellung von ZnO-Nanosäulen dienen ZnO- und Graphitpulver. Das Graphitpulver reduziert dabei das ZnO. Beim Verdampfen sind folgende Reaktionen möglich:

$$ZnO_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow Zn_{(g)} + CO_{(g)} \tag{2.1}$$

$$CO_{(g)} + ZnO_{(s)} \rightarrow CO_{2(g)} + Zn_{(g)} \tag{2.2}$$

Diese Edukte werden nun mittels des Trägergases über ein mit Gold präpariertes, geheiztes Substrat geleitet. Dort können sie im Metalltröpfchen absorbiert werden, kondensieren und bilden eine Legierung. An der Grenzfläche von Legierungströpfchen und Substrat erfolgt daraufhin die Reaktion, welche schließlich die Bildung der ZnO-Nanosäule nach sich zieht:

$$Zn_{(g)} + CO_{(g)} \rightarrow ZnO_{(s)} + C_{(s)} \tag{2.3}$$

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} \tag{2.4}$$

Die Vorteile dieses eben beschriebenen VLS-Wachstums liegen einerseits darin, dass die Methode sehr kostengünstig bezüglich des technischen und materiellen Aufwandes ist und außerdem eine gute Kontrolle über den Wachstumsort und die Dimensionen der Nanosäulen bietet. Diese sind über die Position und den Durchmesser des Metallkatalysators vorgegeben. Nachteile liegen in der mangelnden Kompositionskontrolle, wenn man beispielsweise ternäre Materialien wie ZnCdO oder ZnMgO abscheiden will. So lassen sich zum Beispiel Heterostrukturen nur bewerkstelligen, indem man die Quellmaterialien austauscht, also eine Wachstumsunterbrechung in Kauf nimmt. Weiterhin kann es durch den Metallkatalysator zu Verunreinigungen im Halbleitermaterial kommen, was sich auf die optischen und elektrischen Eigenschaften negativ auswirken kann.

2.3 Eigenschaften von ZnO-Nanostrukturen

Das Interesse an nanostrukturiertem ZnO ist speziell in den letzten Jahren, aufgrund der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten in elektronischen, optoelektronischen und photonischen Bauelementen, stark gestiegen. Seit den sechziger Jahren fanden dünne Filme aus ZnO ihren Einsatz als Sensoren, Signalumwandler und Katalysatoren [47],[48].

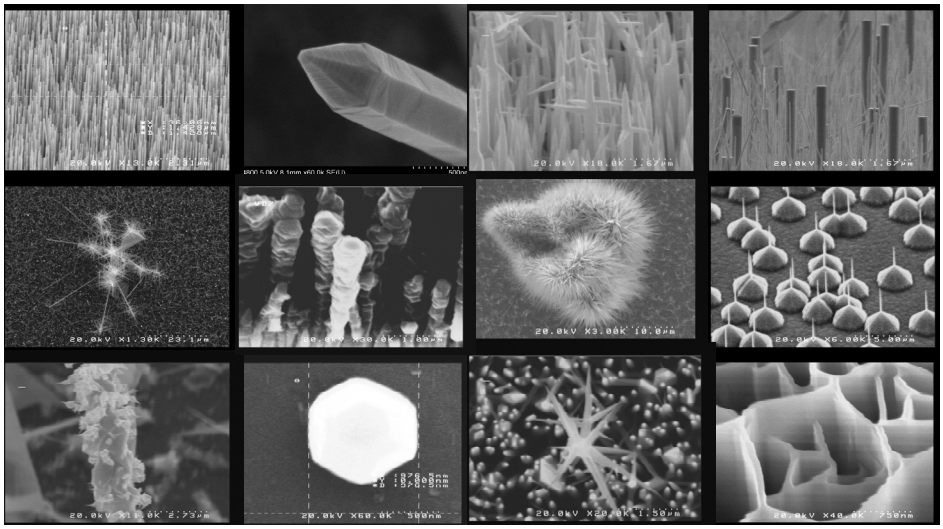

Abbildung 2.5: *Verschiedenartige mittels MOVPE in Ulm hergestellte Nanostrukturen aus ZnO.*

In den vergangenen Jahrzehnten, speziell seit die Nanotechnologie immer mehr in den Mittelpunkt aktiver Forschungsbemühungen gerückt ist, stieg auch das Interesse an eindimensionalen (1D) Materialien immer mehr. Mit der Größenreduktion sind neue elektrische, mechanische, chemische und optische Eigenschaften verbunden, die Oberflächen- und Quanteneffekten zugeordnet werden. ZnO ist für diese Forschungsbemühungen ein Schlüsselmaterial. Das Fehlen des Symmetriezentrums in der Wurtzitstruktur resultiert in stark ausgeprägten piezoelektrischen und pyroelektrischen Eigenschaften und lässt ZnO als Material für mechanische Aktuatoren und piezoelektrische Sensoren interessant werden. Zusätzlich zeigt ZnO halbleitende Eigenschaften, besitzt eine große Bandlücke (3.37 eV bei RT) und ist somit geeignet für optoelektronische Anwendungen im kurzwelligen Spektralbereich. Mögliche Morphologien und Einsatzmöglichkeiten der ZnO-Nanostrukturen sollen im folgendem vorgestellt werden. So kann das Material in Form von Nanokämmen, Nanoringen, Nanofedern, Nanobändern, Nanobögen und, als wohl wichtigste Struktur, in Form von Nanodrähten hergestellt werden (Siehe Abb. 2.5) [49].

Die Anwendungen dieser Strukturen ist weitläufig und sollen exemplarisch aufgezeigt werden.

2.3.1 Lumineszenzeigenschaften

Einkristalline Nanodrähte können bei Raumtemperatur Laseraktivität aufweisen. Dies wurde von der Gruppe P. Yangs aus Berkeley nachgewiesen [10]. Abb. 2.6 zeigt die dafür mittels des VLS-Mechanismus gewachsenen Strukturen sowie ein Emissionsspektrum bei Raumtemperatur.

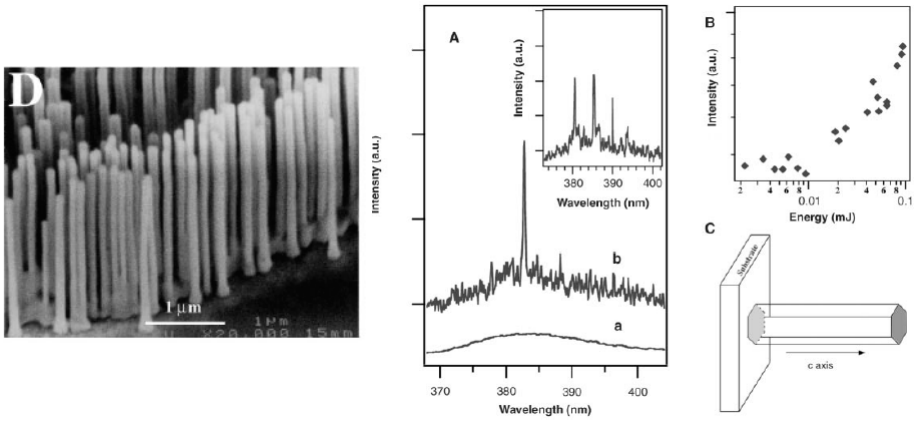

Abbildung 2.6: *Elektronenmikroskopische Aufnahme der ZnO-Nanodrähte zusammen mit Emissionsspektren bei Raumtemperatur. Stimulierte Emission tritt bei optischen Pumpleistungen von* $40 - 100\ kW/cm^2$ *auf.*

Die scharfen Linien der Spektren repräsentieren dabei die Lasermoden im Spektralbereich zwischen 370-400 nm. Diese treten ohne das nachträgliche Aufbringen

von äußeren Spiegeln auf. Die einkristallinen Nanosäulen mit ihren scharfen Facettenflächen bilden somit natürliche Resonanzkavitäten. Eine naheliegende Erklärung des Lasings ist, dass die immense Oszillatorstärke [50] eine stimulierte exzitonische Emission ermöglicht. Diese kann in qualitativ hochwertigen Nanosäulen mit Durchmessern größer als dem Bohrschen Radius, aber einem kleineren Durchmesser als die Wellenlänge der optischen Emission, auftreten.

2.3.2 Feldeffekttransistoren

Mit der Verwendung von ZnO-Nanobändern ist es gelungen, Feldeffekttransistoren (FETs[8]) herzustellen [51]. Hierzu bringt man die Strukturen auf Reihen vordefinierter Goldelektroden auf. Elektrodenabstände von 100-6000 nm können realisiert werden. Dabei zeigt ein typischer ZnO-FET Gate-Thresholdspannungen von -15 V, ein Verhältnis des Aus- zu Einschaltens von ca. 100 und eine maximale Leitfähigkeit von 1.25×10^{-3} $\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ [52]. Diese Ergebnisse sind analog zu FETs aus Kohlenstoffnanoröhren (CNT[9]). Diese können auf Goldelektroden aufgebracht werden oder mit Titanelektroden bedeckt sein.

2.3.3 Sensoreigenschaften

Aufgrund des großen Oberflächen- zu Volumenverhältnisses eigenen sich Nanostrukturen aus oxidischen Halbleitern hervorragend für Gas-, chemische oder Biosensoren. Der Mechanismus hierfür ist die Änderung der Leitfähigkeit bei der Wechselwirkung der aktiven Oberfläche mit reaktiven Spezies, die O^-, $O_2{}^-$, H^+ und OH^--Gruppen enthalten [47],[53],[54],[55],[56],[57].

2.3.4 Weitere Anwendungsmöglichkeiten

Aufgrund ihrer Form sind spitz zulaufende Nanosäulen und Nanobänder aus ZnO für Feldemissionsanwendungen interessant. Die Bestimmung der Arbeitsfunktion an den Spitzen von Nanobändern aus ZnO [58] zeigt, dass sie sich als Elektrodenmaterial für Feldemissionskathoden eignen. Sie stellen somit eine Alternative zu Kohlenstoffnanoröhren dar, die ebenfalls für solche Anwendungen eingesetzt werden, jedoch schwieriger herzustellen sind. Derartige Feldemissionskathoden können zum Beispiel in Feldemissionsmikroskopen, Röntgenröhren, Hochfrequenzröhren (Dioden, Trioden), Wanderwellenröhren und insbesondere auch als ansteuerbare flächige Kathodenarrays in Flachbildschirmen eingesetzt werden.
Auch bei Rasterkraftmikroskopen (AFM[10]) finden ZnO Nanodrähte bereits Verwendung. Bisher wurde konventionelle Spitzen (Cantilever) für diese Mikroskope

[8] engl.: Field Effect Transistor

[9] engl.: Carbon Nanotubes

[10] engl.: Atomic Force Microscop

aus Materialien wie Silizium, Si_3N_4 oder SiC mittels Elektronenstrahl- oder optischer Lithographie hergestellt. Diese aufwändige Herstellungsmethode spiegelt sich im Preis für die Cantilever wieder. Kombiniert man nun aber mikroelektromechanische Systeme, die ja heute eines der wichtigsten Verfahren zur Bildgebung, Manipulation und zum Messen von Eigenschaften und Phänomenen auf der Nanometerskala darstellen, mit selbstorganisiert gewachsenen Nanodrähten als Spitzen, kann die Kosteneffizienz, bei zusätzlich größerer Sensitivität der Geräte, deutlich verbessert werden. Halbleitende ZnO-Nanodrähte sind hierfür ideal, da sie einkristallin und quasi ohne Defekte fabriziert werden können. Weiterhin sind ihre Dimensionen deutlich kleiner als die der herkömmlichen Cantilever, was zusätzlich die Empfindlichkeit der Messspitze erhöht.

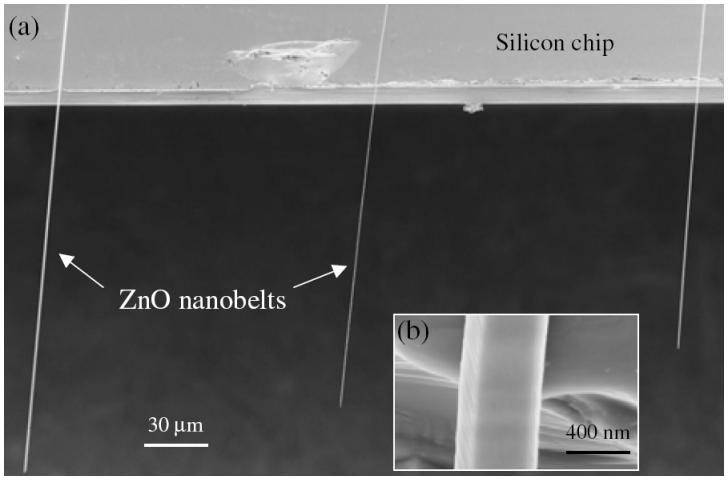

Abbildung 2.7: *a) Ultradünne Nanodrähte verschiedener Längen als Cantilever auf einem Siliziumchip. b)Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Nanodraht-Cantilevers* (*aus*[*59*]).

Die in Abb. 2.7 auf den Siliziumchip aufgebrachten Cantilever [59] aus ZnO haben alle verschiedene Arbeitslängen und Eigenfrequenzen und sind somit für unterschiedliche Messmodi, wie den Kontakt- oder Tapping-Modus geeignet.
Wie dargestellt sind Anwendungspotenziale für ZnO Nanostrukturen in einer Vielzahl von Bereichen gegeben. Dies macht die Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet weltweit für viele Forschergruppen sehr interessant.

Kapitel 3

Herstellung von ZnO Nanostrukturen mittels MOVPE

3.1 Die metallorganische Gasphasenepitaxie

Zur Herstellung von Halbleiterbauelementen bedient man sich der Epitaxie. Diese bezeichnet das Wachstum kristalliner Schichten auf einem kristallinen Substrat. Je nach Wachstumsumgebung und Ausgangssubstanz können dabei verschiedene Ansätze verfolgt werden, die kurz vorgestellt werden sollen.
Bei der Flüssigphasenepitaxie (LPE[1]) werden die einzelnen elementaren Bestandteile in Form einer Schmelze für das Wachstum verwendet. Eingesetzt wird die LPE für die Massenproduktion von Leuchtdioden aufgrund ihrer Kosteneffizienz. Probleme dieses Verfahrens sind die mangelnde Möglichkeit der Herstellung komplizierter Mehrschichtsysteme mit definierten Grenzflächen. Auch lassen sich, da es sich bei der LPE um einen Prozess im thermodynamischen Gleichgewicht handelt, nur mischbare Materialien herstellen.
Um diese Probleme zu umgehen, ist man darauf angewiesen auf Methoden zurückzugreifen, die eine Herstellung außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts erlauben, wie die UHV[2]- oder Gasphasenmethoden. Als UHV-Methoden sind in erster Linie die Molekularstrahlepitaxie (MBE[3]), die metallorganische Molekularstrahlepitaxie (MOMBE[4]) und die Gasquellen-Molekularstrahlepitaxie (GS-MBE[5]) zu nennen. Bei der MBE werden dabei aus sogenannten Effusionzellen elementare Quellmaterialien verdampft und in Form von Molekularstrahlen einem Substrat zugeführt.
Beim MOMBE-Prozess dienen, ebenso wie bei der Gasphasenepitaxie, organische Verbindungen der elementaren Bestandteile als Ausgangsstoffe. Die GS-MBE ist

[1] engl.: Liquid Phase Epitaxy
[2] engl.: Ultra High Vacuum; zu dt.: Ultrahochvakuum
[3] engl.: Molecular Beam Epitaxy
[4] engl.: Metalorganic Molecular Beam Epitaxy
[5] engl.: Gas-Source Molecular Beam Epitaxy

ähnlich der MOMBE, verwendet aber zudem auch gasförmige Quellmaterialien. Mit diesen UHV-Methoden können Mehrschichtstrukturen mit präzise definierten Grenzflächen monolagengenau hergestellt werden. Auch ist die Epitaxie von Materialien mit Mischungslücke möglich, da je nach Temperatur und Wachstumsrate unter Nichtgleichgewichtsbedingungen gearbeitet werden kann. Dies verhindert eine Entmischung. Allerdings sind diese Epitaxieansätze allein durch die Notwendigkeit des Ultrahochvakuums technisch sehr aufwändig und kostenintensiv.
Die eben aufgeführten Vorteile bietet auch die Gasphasenepitaxie. Sie benötigt kein UHV-System, dessen Wartung und Instandhaltung sehr zeitraubend sein kann und ist deshalb für die industrielle Massenproduktion sehr interessant. Die für diese Arbeit verwendete Methode zur Herstellung von ZnO-Nanostrukturen der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE[6]) verwendet organische Verbindungen der elementaren Bestandteile des abzuscheidenden Kristalls, die mittels eines Trägergasstromes über ein geheiztes Substrat geführt werden. Die technischen Einzelheiten werden in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Die MOVPE ermöglicht im Gegensatz zu der Herstellung von ZnO Nanostrukturen mittels der weit verbreiteten VLS-Fabrikationsmethode das Einstellen exakter Flüsse der Quellmaterialien. Auch das Herstellen von dotierten oder ternären Nanostrukturen ist problemlos realisierbar. Die gute Kontrolle über die Prozessparameter garantiert zudem eine hervorragende Reproduzierbarkeit der Strukturen.

3.1.1 Die MOVPE-Anlage

Zur Herstellung der Nanostrukturen kam im Rahmen dieser Arbeit eine modifizierte AIX 200 RF MOVPE-Anlage der Firma Aixtron mit horizontalem Reaktordesign zum Einsatz. Diese war ursprünglich für die Epitaxie von GaN und GaAs konzipiert und ist schematisch in Abb.3.1 gezeigt.

Die rechnergestützten Hauptbestandteile der Anlage sind das Gasmischsystem, das Heizsystem sowie das Herzstück der Anlage, ein horizontaler, wassergekühlter Quarzglasreaktor. Dieser wird induktiv mittels einer um den Reaktor gewickelten Spule geheizt. Innerhalb des Reaktors leiten auswechselbare Reaktionskammern, die sogenannten Liner, den Gasstrom der Quellmaterialien über die Substratmaterialien. Aufgrund ihrer Form garantieren sie ein laminares Strömen der gasförmigen Quellmaterialien, um Prozessinstabilitäten durch Wirbelbildung zu vermeiden.
Die Gruppe VI- bzw. Gruppe II-Quellmaterialien werden getrennt in den Reaktor geleitet. Eine Trennplatte am Reaktorkopf verhindert dabei ein frühzeitiges Durchmischen der Edukte. Diese sollen idealerweise erst in der Reaktionszone auf dem Substrat miteinander reagieren. Die Substrate selber werden von einem Graphitsuszeptor aufgenommen, welcher mit Siliziumcarbid (SiC) beschichtet ist, um ihn vor Oxidationsreaktionen durch die sauerstoffhaltige Atmosphäre während des ZnO-Wachstums zu schützen und eine längere Lebensdauer sicherzustellen. Mit Hilfe eines Drehtellers kann das Substrat während des Wachstums rotiert werden, um ein

[6]engl.: Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy

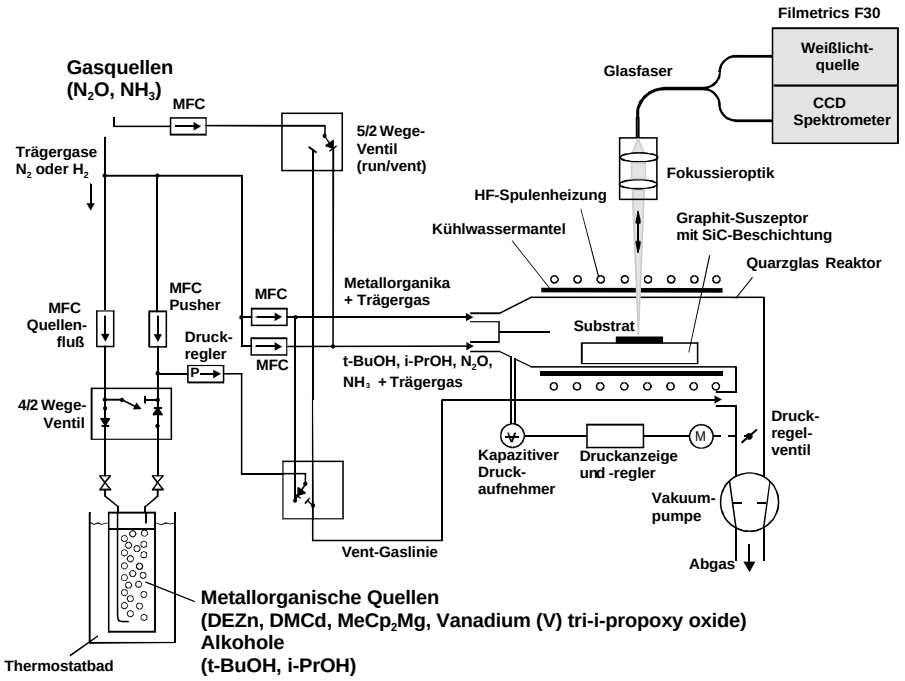

Abbildung 3.1: *Schematischer Aufbau der Aixtron AIX* 200 *RF-Anlage.*

möglichst homogenes Epitaxieergebnis zu erzielen. Die Rotation funktioniert folgendermaßen: In der Aussparung des Suszeptors für die Aufnahme des Drehtellers befinden sich spiralförmig angeordnete Vertiefungen durch die von außen ein Rotationsgas (N_2 oder H_2) eingelassen wird und somit die Rotation des Drehtellers auf diesem Gaspolster ermöglicht. Je nach Fluss des Rotationsgases, lässt dies Umdrehungszahlen im Bereich von 10-60 min^{-1} zu.
Zur Heizung des Substrats während des Wachstums dient eine HF-Spulenheizung. Die von einem bei 30 kHz betriebenen HF-Generator mit einer Leistung von 20 kW generierte Leistung koppelt dabei induktiv über die Heizspirale in den Graphitsuszeptor ein. Das Substrat kann auf diese Weise auf eine Temperatur von über 1200°C gebracht werden. Die Überwachung der Temperatur erfolgt über 2 im Suszeptor befindliche PtRh/Pt-Thermoelemente, die, mit Hilfe einer PID-Regelung, die Temperatur am Suszeptor auf 1°C genau einstellbar machen. Der Nachteil dieser Art der Temperaturbestimmung liegt darin, dass die für das Wachstum relevante Drehtellertemperatur nicht genau bestimmt werden kann, da sich dieser ja, durch das Rotationsgas bedingt, auf einem Gaspolster befindet. Die eigentlich eingekoppelte HF-Leistung heizt den massiven Suszeptor, welcher seinerseits durch Strahlungswärme den Drehteller mitheizt, dieser sich dadurch aber auf einer deutlich tieferen Temperatur einpendelt.
Der Druck im Reaktor kann mittels einer Drehschieberpumpe über ein Drosselventil im Bereich von 10-900 mbar unabhängig vom Gasfluss variiert werden. Bei der

Epitaxie entstehende Abgase werden in Trockenbettabsorbern gereinigt. Die Menge der für das Wachstum notwendigen Ausgangsmaterialien stellt das Gasmischsystem zur Verfügung, durch welches die gasförmigen Edukte zur gewünschten Zeit in den Reaktor eingelassen werden. Über sogenannte Massenflussregler (MFC[7]) erfolgt die Steuerung der gewünschten Flussmenge des jeweiligen Ausgangsmaterials unabhängig voneinander. Die Bereitstellung der für das Wachstum notwendigen Materialien geschieht über separate Linien. Hierbei unterscheiden sich die Linien für die gasförmigen Ausgangsstoffe (N_2O und NH_3), über die direkt mittels der MFCs die gewünschten Flüsse in den Reaktor geleitet werden, von den sogenannten MO-Linien der Metallorganika oder der Alkohole, die zunächst im flüssigen oder festen Zustand vorliegen. Die Alkohole und metallorganischen Verbindungen lagern in Edelstahlgefäßen, auch als Bubbler bezeichnet. Diese besitzen ein Einlass- und ein Auslassrohr, die jeweils mit Handventilen versehen sind. Der Einlass baut sich aus einem Tauchrohr auf, der bis auf den Boden des Bubblers reicht. Zur Bereitstellung der Materialien für das Wachstum strömt ein Trägergas (H_2 oder N_2) durch das Tauchrohr und somit von unten durch die metallorganische Verbindung bzw. den Alkohol, wird mit den Molekülen der Quellmaterialien gesättigt und verlässt durch den Auslass den Bubbler in Richtung Reaktor. Neben der Möglichkeit, die Quellmaterialien in den Reaktor einzulassen, können diese auch am Reaktor vorbeigeleitet werden, da jede Linie einen Run/Vent-Ventilblock besitzt. Dies ermöglicht kurze Schaltzeiten für die Zugabe neuer Materialien. Die Vent-Leitung wird dabei auf dem gleichen Druck gehalten wie der Reaktor, um Druckinstabilitäten während Umschaltprozessen, die sich nachteilig auf die Funktion der MFCs auswirken können, zu umgehen. Bei den Alkoholen und Metallorganika ist es zusätzlich äußerst wichtig, einen konstanten Dampfdruck aufrechtzuerhalten, um reproduzierbare Epitaxieergebnisse zu erhalten. Deshalb befinden sich die Bubbler in Bädern, die eine konstante Temperatur von $+/-$ 0.1 $°C$ garantieren. Dabei ist zu beachten, dass die Badtemperatur sich stets unterhalb der Umgebungstemperatur befindet, weil die Metallorganika sonst in den Leitungen zum Reaktor hin kondensieren können. Muss die Badtemperatur, z. B. aufgrund eines hohen Schmelzpunktes einer Verbindung, über der Umgebungstemperatur gehalten werden, sind die Rohrleitungen und Ventile der betroffenen Linie zu beheizen.
Unabdingbar für jegliche Epitaxieprozesse ist das richtige Einstellen des Verhältnisses der Flüsse der Quellmaterialien untereinander. Der molare Ausgangsfluss einer MO- oder Alkohol-Quelle kann wie folgt berechnet werden:

$$Q_{MO} = Q_S \times \frac{p_{MO(T)}}{p_{Fl} - p_{MO(T)}} \tag{3.1}$$

Q_{MO}: molarer Ausgangsfluss der Alkohol- oder MO-Quelle
Q_S : Trägergasfluss durch die Quelle
$p_{MO(T)}$: Dampfdruck der Quelle
p_{Fl}: Druck im Bubbler

[7] engl.: Mass Flow Controller

Wie in Abb. 3.1 gezeigt, wird dabei mit dem Quellenfluss-MFC der Gasfluss für jede Quelle eingestellt. Mit dem Druckregler lässt sich ein definierter Druck im Bubbler erzielen. Der molare Fluss aus einer Quelle ist somit vom Reaktordruck unabhängig.

3.1.2 Die Quellmaterialien zur Herstellung der ZnO Nanosäulen

Die Wahl geeigneter Ausgangsstoffe, sogenannter Precursor, für die Herstellung von ZnO-Halbleiternanostrukturen spielt eine entscheidende Rolle für ein gutes Epitaxieergebnis. Die prinzipiellen Anforderungen für eine erfolgreiche Anwendung im MOVPE-Prozess sind umfangreich:

- Der metallorganische Precursor sollte geeignete physikalische Eigenschaften besitzen. Er sollte einen hohen Dampfdruck bei Raumtemperatur aufweisen, um die Verwendung einerseits bei Atmosphärendruck, andererseits in der Niederdruck-MOVPE zu ermöglichen.
- Der Precursor sollte bei den für MOVPE-Anlagen üblichen Quellentemperaturen (typisch zwischen -20°C und +40°C) stabil sein, bei den für das Wachstum typischen Temperaturen von 300°C-800°C auf dem heißen Substrat aber gut thermisch zerlegt werden.
- Der Precursor sollte mit seinem Reaktionspartner in einer Weise reagieren, bei der keine Verunreinigungen (wie z.B. Kohlenstoff) vom organischen Teil des Moleküls eingebaut werden. Idealerweise sollten die während des Prozesses anfallenden Nebenprodukte stabil und gasförmig sein, um leicht aus der Reaktionszone entfernt werden zu können.
- Der Precursor sollte gut synthetisiert werden können und stets verfügbar sein. Desweiteren sollte er frei von metallischen Verunreinigungen sein und in äußerst reiner Form vorliegen, da andernfalls die epitaxierten Halbleiterstrukturen in ihren Eigenschaften negativ beeinflusst werden können.
- Idealerweise sollte er auch nicht toxisch sein und andere Gefahrenquellen, wie spontane Selbstentzündung an Luft, sollten ausgeschlossen werden können. Dies lässt sich natürlich nicht immer in Einklang bringen, so dass häufig ein Kompromiss zwischen den Gefahrenquellen und der Leistungsfähigkeit des Precursors eingegangen werden muss.

Zu Beginn der Versuche ZnO-Schichten kristallin abzuscheiden, fanden als Sauerstoffprecursor ausschließlich die Alkohole Isopropanol ($(CH3)_2COH$) und Tertiärbutanol ($(CH3)_3COH$) ihren Einsatz. Mit den Alkoholen war es zwar möglich, gute kristalline Schichten im Temperaturbereich zwischen 400°C-800°C zu epitaxieren, es gelang jedoch nicht, ein anisotropes Wachstum von Nanosäulen zu realisieren.

Erst mit dem Einsatz von Lachgas (N_2O) als Gruppe VI-Precursor war dies möglich, da dieser vor allem das Arbeiten mit höheren Wachstumstemperaturen zuließ. Als Gruppe II-Quellmaterial konnte dagegen wie bei Schichtstrukturen Diethylzink $(C_2H_5)_2Zn$ eingesetzt werden. Die Eigenschaften der verwendeten Precursor sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Precursor	Strukturformel	Schmelz-punkt [°C]	Siede-punkt [°C]	Dampfdruck bei 20°C [Torr]
Diethylzink	$(C_2H_5)_2Zn$	-28	118	12
Lachgas	N_2O	-90.8	-88.5	
Trimethylgallium	$(CH_3)_3Ga$	-15.8	143	5.1
Trimethylindium	$(CH_3)_3In$	88	184	1.73
Ammoniak	NH_3	-77.7	-33.4	
Vanadium(V)tri-i--propoxy-Oxid	$VO(OC_3H_7)_3$	11	80	2
Bis-(Methylcyclopentadienyl)-magnesium	$(C_6H_7)_2Mg$	176	n.a.	0.03

Tabelle 3.1: *Eigenschaften der eingesetzten Precursor für die Herstellung der ZnO-Nanostrukturen aus [60], [61].*

Diethylzink und Lachgas dienen dabei als Ausgangsstoffe für binäre ZnO-Nanosäulen.
Trimethylindium und Trimethylgallium eignen sich als Quellen für die n-Dotierung von ZnO. Die p-Dotierung in ZnO ist nach wie vor ein großes Problem. Die meisten Gruppen arbeiten auf dieses Ziel jedoch mit dem Einbau von Stickstoff in ZnO hin, hierfür eignet sich im MOVPE-Prozess Ammoniak als Quellmaterial.
Trimethylindium liegt, wie aus Tabelle 3.1 zu ersehen ist, bei Raumtemperatur als Feststoff vor. Das Problem bei solchen Feststoffquellen ist, dass sich das zunächst in den Bubbler eingefüllte feinkörnige Granulat durch Sintervorgänge zu Granulatklumpen zusammenlagert, was seine aktive Oberfläche verkleinert. Es können sich Kanäle ausbilden durch die das Trägergas wandert, anstatt gleichförmig durch das Granulat zu strömen. Der somit immer kleinere molekulare Fluss aus der Quelle lässt diese unbrauchbar werden.
Weiterhin steht das Vanadium-Quellmaterial Vanadium(V)tri-i-propoxy-Oxid zur Verfügung. Hiermit ist es möglich, magnetische ZnO:V-Nanosäulen herzustellen. Diese Strukturen sind sehr interessant für spinelektronische Anwendungen. Eine Einsatzmöglichkeit wäre z. B. die direkte örtliche durch die Nanosäulen definierte Spininjektion in Silizium oder andere Substratmaterialien.
Mittels Bis-(Methylcyclopentadienyl)-magnesium können schließlich ternäre ZnMgO-Nanosäulen gewachsen werden, um die Bandlücke des ZnO durch den Einbau von Magnesium zu vergrößern.

3.1.3 Der MOVPE-Prozess

Der MOVPE-Wachstumsprozess ist sehr kompliziert und beinhaltet ein Vielzahl von Gasphasen- und Oberfächenreaktionen. Er kann grob in die Evaporation und den Transport der Reaktanden, die Pyrolyse der Precursor, die Deposition des Halbleitermaterials und das Beseitigen der Dekompositionsfragmente, die nicht zum Wachstum beitragen, aus dem Reaktorbereich untergliedert werden. In Abb. 3.2 sind die grundlegenden Vorgänge dabei aufgezeigt:

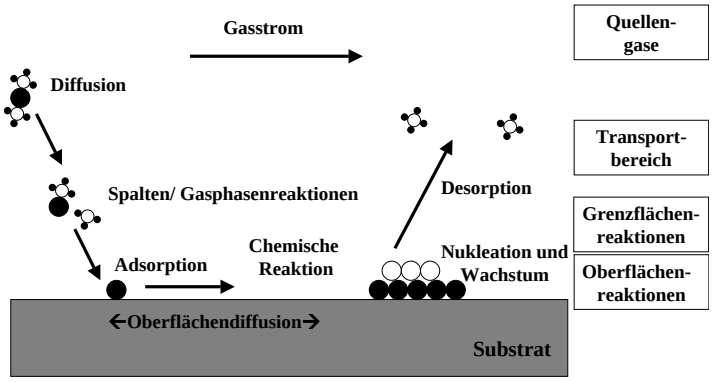

Abbildung 3.2: *Transport- und Reaktionsprozesse während des MOVPE-Wachstums.*

Ein wesentlicher Punkt beim MOVPE-Prozess ist das Vorhandensein einer heißen Gasschicht über dem Substrat, die sogenannte „boundary layer[8]". Die hier stattfindenden Gasphasenreaktionen spielen eine entscheidende Rolle im MOVPE-Depositionsprozess. Die wichtigsten physikalischen und chemischen Vorgänge sind:

- Massentransport der Reaktanden von der Zone des Hauptgasflusses zum Depositionsbereich
- Gasphasenreaktionen in der Grenzschicht zur Bereitstellung der Edukte für die Epitaxie und deren Nebenprodukte
- Massentransport dieser Edukte durch die Grenzschicht hin zur Oberfläche
- Adsorption der Edukte auf der Oberfläche
- Oberflächendiffusion zum Anlagerungs- oder Nukleationsort
- Chemische Reaktionen auf der Oberfläche, die zur Filmdeposition führen. Gebildete Nebenprodukte desorbieren
- Massentransport der Neben- oder Abfallprodukte zum Reaktorauslass

[8]zu dt.: Grenzschicht

3.2 Wachstumsparameter und Substratmaterialien für die Epitaxie der ZnO-Nanostrukturen

In diesem Abschnitt werden zunächst die entscheidenden Parameter vorgestellt, um anisotropes Wachstum in Form von Nanostrukturen im Gegensatz zu schichtartigem Wachstum zu erhalten. In Bezug auf die MOVPE-Anlage sind dies vor allem die verwendeten Precursor, die Wachstumstemperatur, der Reaktordruck sowie das Verhältnis der Flüsse von Sauerstoff- zu Zinkprecursor, sprich das sogenannte VI-II-Flussverhältnis. Desweiteren hat das verwendete Substratmaterial entscheidenden Einfluss auf den Ordnungsgrad der erhaltenen Strukturen.

3.2.1 Sauerstoffprecursor für das Wachstum der Nanostrukturen

Zu Beginn der ZnO-Epitaxie standen als Gruppe VI-Precursor die Alkohole Isopropanol und Tertiärbutanol zur Verfügung. Für das Wachstum war problematisch, dass keine hohen Wachstumstemperaturen verwendet werden konnten, da ab ca. 600°C aufgrund der Desorption und parasitären Vorreaktionen in der Gasphase kein Material auf den Substraten abgeschieden werden konnte. Beim später verwendeten Gruppe VI-Ausgangsmaterial Lachgas (N_2O) stellte sich heraus, dass gerade hohe Temperaturen für einen anisotropen Wachstumsmodus essentiell waren. Exemplarisch für die Versuche Nanosäulen mit Alkoholen herzustellen ist die Probe Zn170 gezeigt.

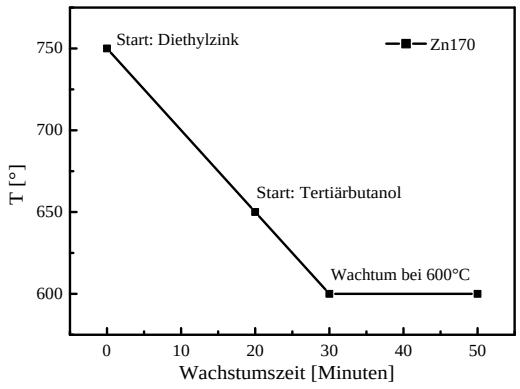

Abbildung 3.3: *Temperaturverlauf während des Wachstums der Probe Zn*170.

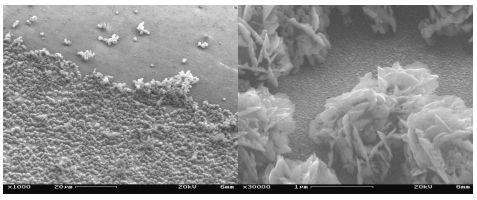

Abbildung 3.4: *Rasterlektronenmikroskopaufnahmen der Probe Zn*170.

Als Substrat für diesen Prozess diente ein mit ca. 2nm Silber bedampfter a-achsenorientierter[9]-Saphir. Silber kam bei diesem Prozess zum Einsatz, da es eben-

[9]Häufig auch als a-plane bezeichnet

falls erfolgreich für das katalytische ZnO-Wachstum eingesetzt werden kann [62],[63] und einen geringeren Schmelzpunkt als Gold aufweist, welches normalerweise eingesetzt wird. Das Wachstum wurde unter reiner Zugabe von Diethylzink bei 750°C gestartet, um eine mögliche Übersättigung des als Katalysator wirkenden Silbers zu erhalten. Daraufhin wurde mittels einer Rampe die Temperatur innerhalb von 30 Minuten auf 600°C abgesenkt, wobei bei 650°C der Alkohol zugeschaltet wurde. Bei 600°C angekommen wurde schließlich für 20 Minuten weitergewachsen. Das Temperaturprofil während des Prozesses, sowie eine elektronenmikroskopische Aufnahme der erhaltenen Strukturen sind in Abb. 3.3 und Abb. 3.4 gezeigt.

Die Analyse der so mit dem Butanolprecursor erhaltenen Nanostrukturen zeigte jedoch, dass diese weder gute kristalline Qualität aufwiesen, noch optisch aktiv waren. Auch konnte kein geordnetes Wachstum realisiert werden.

Die Alternative zu den Alkoholprecursorn stellte Lachgas dar, welches im folgenden als Sauerstoffquelle für das Wachstum verwendet wurde. Unter Verwendung dieses Ausgangsmaterials konnten geordnete Nanosäulen mit hervorragenden kristallinen und optischen Eigenschaften produziert werden. Hierbei wurde ebenfalls versucht einen dem VLS-Mechanismus ähnlichen Prozess mittels MOVPE zu realisieren.

3.2.2 Der Einfluss des Goldkatalysator auf das MOVPE-Wachstum

In Anlehnung an den VLS-Mechanismus wurde untersucht, wie sich ein Katalysator auf das Wachstum der Nanosäulen auswirkt. Hierfür fand Gold seinen Einsatz, wie es in den meisten Veröffentlichungen vorgeschlagen wird. Teile eines $(11\bar{2}0)$-Saphir Substrates wurden flächig mit einer dünnen Schicht aus Gold (ca. 2nm) bedampft und daraufhin bei einer Wachstumstemperatur von 1050°C, einem VI:II-Flussverhältnis von 60, einem Reaktordruck von 200 mbar und einer Wachstumsdauer von 30 Minuten bewachsen. In Abb. 3.5 ist die REM-Aufnahme der erhaltenen Strukturen dargestellt.

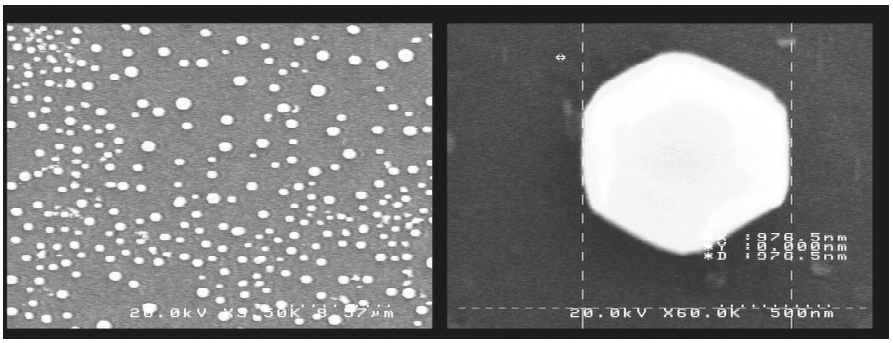

Abbildung 3.5: *Bei* 1050°*C auf einem mit Gold strukturierten Saphirsubstrat gewachsene Probe.*

Es scheidet sich bei diesem Prozess nur Material auf Bereichen des Substrates ab, die mit Gold strukturiert waren. Auf dem unstrukturierten Saphir kommt es zu keiner Materialdeposition mehr. Auf dem Gold bilden sich hexagonale Strukturen aus ZnO mit Kantenlängen von ca. 1 μm. Eine mögliche Erklärung dafür, dass sich auf dem unbehandelten Saphir keine solche Sechsecke bilden, ist die stärker werdende Desorption des Materials bei solch hohen Temperaturen. Das Gold jedoch könnte Keime bilden, an denen ein Wachstum nach wie vor möglich ist. Kristallographische Untersuchungen der mikrometergroßen Sechsecke enthüllten jedoch eine schlechte strukturelle Qualität und auch Photolumineszenzuntersuchungen lieferten keine befriedigenden Resultate.
Der gleiche Prozess wurde auch bei 950°C durchgeführt, wobei die anderen Parameter unverändert blieben. Abb. 3.6 zeigt das Ergebnis des Wachstums.

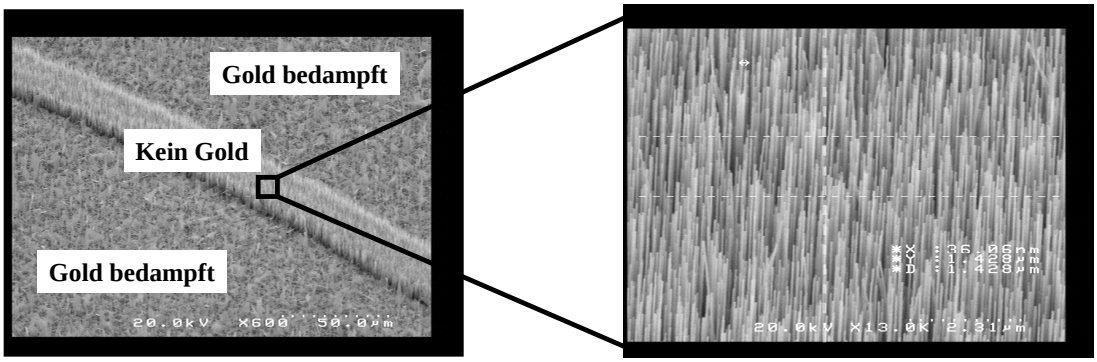

Abbildung 3.6: *REM-Aufnahme der Probe Zn*189 *mit* 2 *unterschiedlichen Vergrößerungen.*

Man sieht deutlich die unterschiedlichen Regionen auf dem Substrat. Auf den Bereichen, auf denen sich Gold befand, bilden sich keine Nanosäulen, sondern sehr dünne papier- oder gürtelartige Strukturen, die jedoch gänzlich ungeordnet sind. Allein in der Schneise ohne Gold kommt es zu sehr geordnetem, parallelem ZnO-Säulenwachstum. Diese haben dabei sehr einheitliche Durchmesser von 50+/- 10 nm und sind ca. 5 Mikrometer lang. Die Oberflächenbelegungsdichte in diesem Bereich ist ca. 10^{11} cm^{-2}. Eine Bildung der Säulen nach Vorbild des VLS-Mechanismus mittels des Goldkatalysators kann ausgeschlossen werden, da sich nur auf den Bereichen des unbehandelten Saphirs die wohl geordneten Stäbchen wiederfinden. Auch bei den parallel ausgerichteten Stäbchen liegt kein Wachstum nach dem VLS-Mechanismus vor, da sich keine metallischen Tröpfchen (Zn-Cluster, die als Katalysator wirken könnten) am Ende der Strukturen nachweisen lassen. Ein ortsselektives durch den Katalysator vermitteltes Wachstum ist somit in diesem Temperaturregime nicht möglich. Allerdings können auf unbehandeltem Saphir hervorragend parallel zueinander orientierte Nanodrähte hergestellt werden.

Infolgedessen wurde darauf verzichtet, mit Metallkatalysatoren zu arbeiten.Das

Hauptaugenmerk wurde auf Strukturen gelegt, die ohne die Verwendung eines Katalysators geordnetes Wachstum zuließen, wie in Abb. 3.6 dargestellt. Ein zusätzlicher Vorteil des Verzichtes auf den Katalysator ist darin zu sehen, dass das ZnO-Nanomaterial nicht durch die Diffusion des Metalls in die Stäbchen verunreinigt wird. Dies könnte sich nachteilig auf die optischen und kristallinen Eigenschaften auswirken.

3.2.3 Einfluss des Substratmaterials auf das Nanosäulenwachstum

Die bereits gezeigten Nanostrukturen wurden alle auf a-plane Saphir gewachsen, welches sich als geeignetes Substratmaterial herauskristallisierte. Andere Materialien, die als Substrate zum Einsatz kamen, waren $(1\bar{1}02)$[10]-Saphir, (001)- und (111)-orientiertes Silizium, (001)- und (111)-orientiertes Strontiumtitanat ($SrTiO_3$) sowie c-achsenorientiertes Galliumnitrid (GaN) und zinkpolares ZnO. Mit den geeigneten Prozessparametern, sprich Wachstumstemperatur von 950°C, einem VI:II-Flussverhältnis von 60 und einem Reaktordruck von 200 mbar, konnten dabei auf allen Substraten bis auf r-plane Saphir, GaN und ZnO Nanosäulen hergestellt werden (Siehe Abb. 3.7).

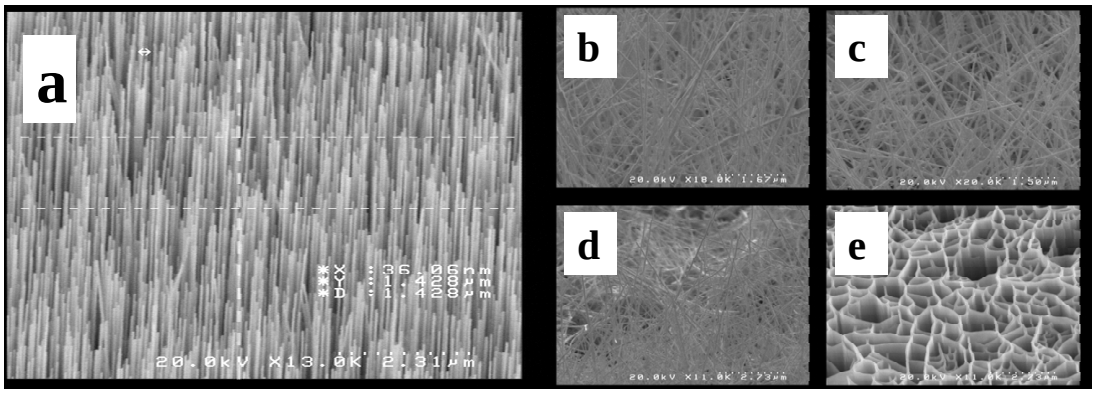

Abbildung 3.7: *Nanosäulenwachstum auf diversen Substraten: a)* $(11\bar{2}0)$*-Saphir, b)* (111)*-Silizium, c)* (111)*-*$SrTiO_3$*, d)* (001)*-*$SrTiO_3$*, e)* (0001)*-ZnO*

Man erkennt deutlich, dass sich Nanosäulen auf alle Substraten, außer ZnO, bilden. Die beim Versuch der Homoepitaxie auftretende schwammartige Struktur auf dem ZnO-Substrat wurde auch bei den Bemühungen beobachtet, mit Lachgas homoepitaktische Schichten zu erzeugen und stellt eine Eigenart des Lachgasprecursors dar. Senkrecht zur Oberfläche und untereinander parallel orientierte Strukturen konnten allerdings nur auf $(11\bar{2}0)$-orientiertem Saphir gewachsen werden, was folglich als Substrat verwendet wurde. Dies liegt an dem speziellen Größenverhältnis der a-Achse von ZnO (a=0.325 nm) und der c-Achse von Saphir (c=1.299 nm) [64].

[10]Häufig auch als r-plane Saphir bezeichnet

Eine mögliche Anordnung von ZnO auf einem $(11\bar{2}0)$-Saphirsubstrat ist in Abb.3.8 vorgeschlagen.

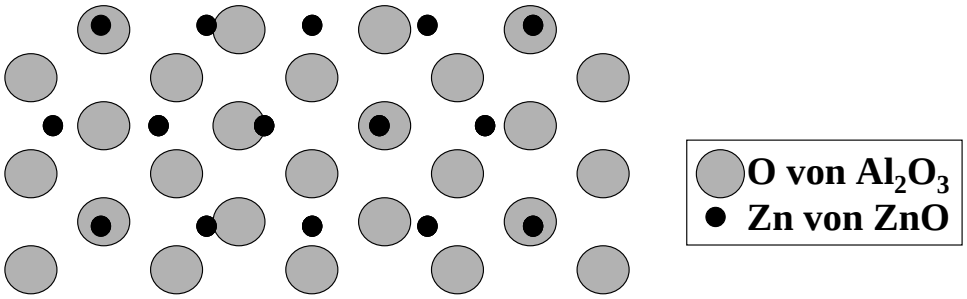

Abbildung 3.8: *Schematische Darstellung des Wachstumsstarts von c-ZnO auf* $(11\bar{2}0)$*-Saphir.*

Der Einfachheit halber repräsentieren die grauen Kreise die letzten Lagen der Sauerstoffionen des Saphirsubstrats, die schwarzen Kreise, die erste Lage der Zinkionen beim Anwachsprozess. Dabei liegen nur die 4 Sauerstoffionen des Saphirs, welche in ihren Positionen mit denen der Zinkionen koinzidieren in einer Ebene, die restlichen liegen darunter (Siehe zum Vergleich auch Abb. 1.1). In der schematischen Darstellung verlaufen die a-Richtung des Saphirs und die c-Richtung von ZnO horizontal. Die ideale a-Oberfläche des Saphirs weist somit eine 2-zählige Symmetrie auf, während die c-Oberfläche von ZnO eine 6-zählige Symmetrie hat. Die Gitterkonstanten stehen dabei grundsätzlich in keinem Verhältnis zueinander, mit der Ausnahme, dass die a-Gitterkonstante von ZnO und die c-Gitterkonstante des Saphirs fast exakt durch den Faktor 4 verknüpft sind, wobei die Gitterfehlanpassung von $4\times a_{ZnO}$ und c_{Saphir} gerade 0.008 bei Raumtemperatur beträgt. Dieses Zueinanderpassen der Gitterkonstanten entlang der Saphir [0001]-Richtung führt nun zu der starken Tendenz des c-achsenorientierten ZnO-Wachstums senkrecht zur Saphir-Oberfläche.
Eine alternative Erklärung für das c-achsenorientierte Wachstum von ZnO auf a-plane Spahir wird in [65] gegeben und liegt darin begründet, dass die Anisotropie der a-Oberfläche essentiell für das Wachstum von qualitativ hochwertigem c-achsenorientiertem ZnO ist. So wurde für Schichtstrukturen gezeigt, dass eine Reduktion der Symmetrie von c-Saphir durch die Verwendung verkippter Substrate ein vermindertes Auftreten von Rotationsdomänen zur Folge hat [65].

Völlig anders verhält sich ZnO bei der Epitaxie auf r-plane Saphir. Hier tritt eine Änderung des anisotropen quasi-eindimensionalen Wachstums in Nanosäulenform, hin zum Schichtwachstum, auf. Es bilden sich raue, geschlossene Schichten. Das besondere an diesen Schichten ist, dass diese nicht c-achsenorientiert aufwachsen.

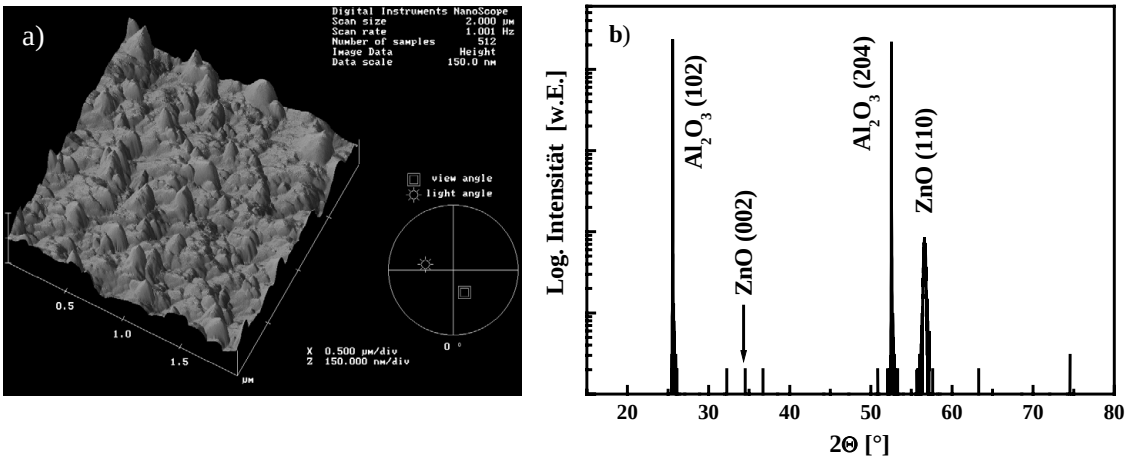

Abbildung 3.9: *a) AFM-Aufnahme einer ZnO-Schicht auf r-plane Saphir. Eine Kantenlänge entspricht dabei* 2 *µm. b) Röntgenspektrum der Probe zum Nachweis des a-achsenorientierten Wachstums.*

Abb. 3.9a) zeigt das AFM-Bild einer solcher Schichtstruktur. Sie weist eine große Rauigkeit auf. Bei der Analyse stellte sich heraus, dass die ZnO-Schicht in (110)-Richtung aufgewachsen ist, also senkrecht zu dem üblichen c-achsenorientierten Wachstum. Dies kann durch Abb. 3.9b) belegt werden. In diesem $2\Theta - \omega$-Röntgenscan ist, neben den bezeichneten Signalen des Substratmaterials, nur der (110)-ZnO-Reflex zu identifizieren. An der für c-achsenorientiertes ZnO typischen Winkelposition tritt keine Intensität auf. Auch andere Forschergruppen haben nachgewiesen, dass sich auf r-plane Saphir ZnO in (110)-Orientierung abscheidet [66],[67].

3.2.4 Einfluss der Wachstumstemperatur auf das Nanosäulenwachstum

Einen weiteren entscheidenden Parameter für die Herstellung der Nanostrukturen stellte die Wachstumstemperatur dar. Diese muss dabei im Gegensatz zu den epitaxierten Schichten, die bei ca. 400°C-600°C hergestellt wurden, zumindest beim Start des Prozesses deutlich erhöht werden. Material konnte dabei auf unbehandeltem Saphir bis zu einer Wachstumstemperatur von 980°C abgeschieden werden, die gewählte Temperatur für den Standardprozess war 950°C. Oberhalb dieser Temperatur kam es aufgrund der immer stärkeren Desorption zu keiner Materialdeposition mehr. Es war jedoch möglich nach dem Wachstumsbeginn bei den besagten 950°C die Temperatur zu erniedrigen und gleichzeitig den Mechanismus des Stäbchenwachstums aufrechtzuerhalten. Dies war beispielsweise nötig, um ternäre ZnMgO-Nanosäulen

zu realisieren, da sich das Magnesium oberhalb von 700°C nicht mehr einbaute. Eine Senkung der Wachstumstemperatur nach der Initialisierung bei 950°C wirkte sich jedoch in einer schlechteren kristallinen Qualität der Säulen aus.

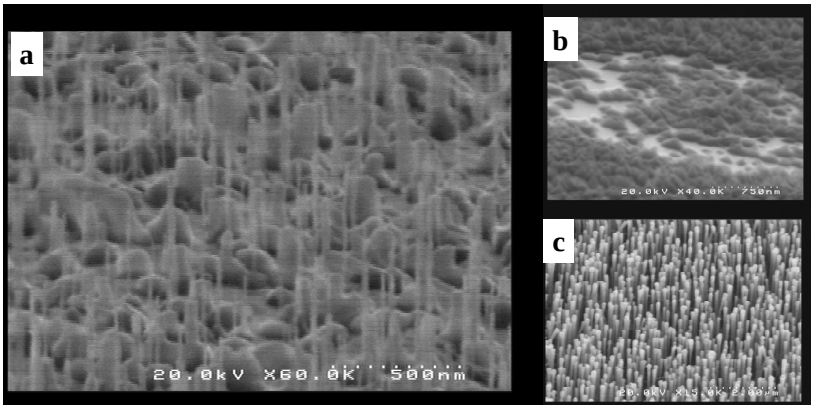

Abbildung 3.10: *a) Nukleationskeime bei* 950° *C, b) Wachstumsversuch bei* 400° *C; c) Wachstum von Nanosäulen bei* 400° *C nach Initialisierung bei* 950° *C.*

Abb.3.10 zeigt den Start des Wachstums der Nanosäulen bei T=950°C nach 2 Minuten. Hierbei entsteht auf dem Saphirsubstrat zunächst eine quasi geschlossene Schicht aus ZnO-Nukleationskeimen (ca. 5-10 nm dick), aus denen sich dann einzelne Säulen herausbilden. Ist dieses Template einmal entstanden, wird die laterale Wachstumsrate unterdrückt, und es dominiert das anisotrope Säulenwachstum, die zunächst vorhandene Nukleationsschicht wächst nicht mehr weiter. Diese Änderung des Wachstumsmechanismus wird in Kapitel 3.3 erläutert, in dem ein Modell für das anisotrope Säulenwachstum entwickelt wird.

Weiterhin sind in Abb. 3.10b) und c) die Ergebnisse der Strukturen gezeigt, die bei 400°C gewachsen wurden. Der Prozess von Abb. 3.10b) wurde komplett bei 400°C durchgeführt, während bei (c) ein bei 950°C hergestelltes Template Verwendung fand. Es kommt hierbei nur zu der Bildung von Säulen auf dem Substrat, das bei 950°C mit der Nukleationsschicht versehen wurde, während das Wachstum bei 400°C ohne Hochtemperaturschritt zu ungeordneten Strukturen führt.

3.2.5 Einfluss des VI:II-Flussverhältnisses auf das Nanosäulenwachstum

Als letzter wichtiger Parameter ist das Flussverhältnis von Gruppe VI- zu Gruppe II-Precursor zu nennen. Dieses konnte technisch aufgrund der Konfiguration der MOVPE-Anlage zunächst nicht niedriger als 60 gewählt werden. Höhere Verhältnisse von N_2O:DEZn stellten kein Problem dar. Eine Variation des Prozesses bei 950°C auf a-Saphir von 60 (dem geringsten VI:II-Verhältnis) auf 120 resultierte dabei in einer Änderung des Wachstumsmechanismus von Nanosäulen hin zu schichtartigen Strukturen. Die so erhaltenen Schichtstrukturen waren aber polykristallin und somit

keine Alternative zu der Herstellung von Schichten bei den gemäßigten Temperaturen von 400°C-600°C.

Abschließend kann somit konstatiert werden, dass mit folgenden Parametern die qualitativ hochwertigsten ZnO-Nanosäulen hergestellt werden konnten:

Gruppe VI-Precursor	N_2O
Metallkatalysator	nein
Substrat	$(11\bar{2}0)$-Saphir
Wachstumsstart	950°C
Wachstumstemperatur	950°C
VI:II-Flussverhältnis	60
Reaktordruck	200 mbar

Tabelle 3.2: *Optimale Prozessparameter für die Epitaxie von ZnO-Nanosäulen mittels MOVPE.*

3.3 Wachstumsmechanimus der ZnO-Nanosäulen

Anisotropes Wachstum von eindimensionalen Strukturen wurde intensiv seit den fünfziger Jahren untersucht und theoretisch beschrieben [68],[69],[70]. Hierbei gelten 2 Mechanismen als gesichert. Neben dem bereits in Kapitel 2.2.2 vorgestellten VLS-Wachstumsmechanismus, ist dies das spiralartige Wachstum um eine Schraubenversetzung [71]. Bei letzterem besitzt das Ende der eindimensionalen Struktur eine spiralförmig zulaufende Morphologie, welche ihre Ursache in einer Schraubenversetzung hat, die parallel zur Wachstumsrichtung verläuft. Diese spiralartige Spitze der Nanostrukturen besitzt eine Stufe als energetisch begünstigten Wachstumsort. Somit ist die Wachstumsrate in Richtung der Versetzung höher als in radialer Richtung, was in eindimensionalem Wachstum resultiert. Die im Rahmen dieser Arbeit ohne Katalysator hergestellten Nanostrukturen weisen jedoch keine spiralartige Morphologie am Ende auf, sondern eine gleichförmig facettierte, prismenartige Spitze. Somit kommen weder der VLS- noch das Wachstum um eine Schraubenversetzung als Mechanismus in Frage. Für oxidische Nanostrukturen mit dieser Morphologie wird ein anderer Mechanismus in Form eines 2-Stufenprozesses vorgeschlagen [49]. Zunächst wird die Kinetik der Nukleationstheorie auf einer Säule bei der Abscheidung von Quellmaterialien aus der Gasphase betrachtet [68],[72]:

$$P_N = B \times exp(-\frac{\pi\sigma^2}{k_B^2 T^2 ln(\alpha)}) \tag{3.2}$$

P_N: 2-dimensionale Nukleationswahrscheinlichkeit neuankommender Spezies
B: Kontante
σ: Oberflächenenergie verschiedener Ebenen einer Nanosäule
k_B: Boltzmann-Konstante
T: Wachstumstemperatur in K
α: Übersättigungsfaktor; abhängig von Temperatur und Dampfdruck der Nanosäule

Die Oberflächenenergien unterschiedlicher kristallographischen Ebenen haben verschiedene Werte. Eine niedrig-indizierte Ebene besitzt eine kleine Oberflächenenergie. Damit besitzen laut Glg. 3.2 niedrig-indizierte Ebenen ein große Nukleationswahrscheinlichkeit für neu ankommende Spezies aus der Gasphase. Andererseits hat ein Atom, das auf diesen Ebenen absorbiert wird, eine geringe Bindungsenergie und eine hohe Desorptionswahrscheinlichkeit [73]. Eine Kombination dieser beiden Prozesse führt zu der Bildung der niedrig-indizierten Ebenen, welche die Oberflächen der Nanosäulen bilden. Hierzu sind jedoch geeignete Prozessparameter (T, α: sprich die angebotenen Flüsse der Spezies) zu wählen, um das anisotrope Wachstum aufrechtzuerhalten. So wurde in Kapitel 3.2.5 gezeigt, dass eine Erhöhung des VI:II-Flussverhältnisses schichtartiges Wachstum zur Folge hat. Ein Erhöhung des VI:II Flussverhältnisses entspricht in Glg. 3.2 einer Vergrößerung des Übersättigungsfaktors α und spiegelt sich in einer größeren 2-dimensionalen Nukleationswahrscheinlichkeit auf der Oberfläche der Whisker wieder, also einem lateralen Wachstum. Dieses wurde auch von anderen Gruppen beobachtet [74].

Das eigentliche Wachstum der Säulen ohne Katalysator kann nun mit einem Modell beschrieben werden, wie es in Abb. 3.11 dargestellt ist.

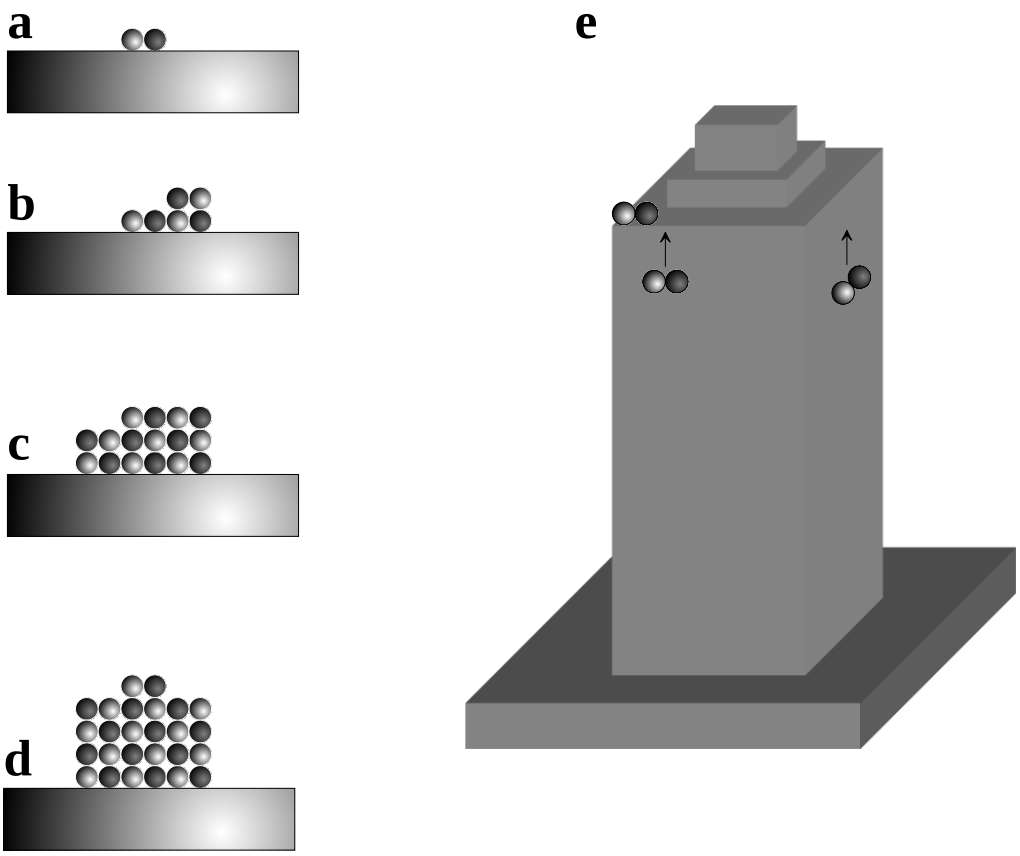

Abbildung 3.11: *Schematischer Ablauf des Bildungsprozesses von ZnO-Nanosäulen.*

Nach der Zerlegung der Precursormoleküle in der Gasphase werden diese zum Substrat transportiert. Dort beginnt der Nukleationsprozess, mit der für das Kristallsystem typischen Koordination der Kationen und Anionen um die Ladungsneutralität zu garantieren (a).Dieser Prozess setzt sich fort und es bildet sich ein Wachstumskeim für das Säulenwachstum (b). Neu ankommende Moleküle scheiden sich weiter auf dem Keim ab. Hierbei beginnen sich Flächen mit niedriger Oberflächenenergie auszubilden, wie eben die seitlichen Facettenflächen. Aufgrund der hohen Wachstumstemperatur von T=950°C besitzen die Moleküle der Quellmaterialien eine hohe Beweglichkeit. Dies resultiert in einer glatten Morphologie der Seitenflächen und verhindert, dass sich die Moleküle weiter an den Flächen lateral anreichern, die 2-dimensionale Nukleationswahrscheinlichkeit auf den Facettenflächen ist also aufgrund geeignet gewählter Prozessparameter gering. Das Wachstum geschieht vielmehr an der rauen Spitze (c), da dort viele Stufen vorhanden sind und sich die adsorbierten Atome energetisch begünstigt einbauen. Dies hat eine rasche Vergrößerung der seitlichen Facettenflächen senkrecht zum Substrat zur Folge. Die raue Struktur am Ende einer Säule sorgt somit dafür, dass sich dort die ankommen-

den Quellmaterialien sammeln (d), was schließlich das anisotrope, eindimensionale Wachstum in Form der Säulen induziert (e). Da zudem die so gebildeten Säulen in relativ kleinem Abstand zueinander stehen, gelangen die ankommenden Moleküle auch nur noch mit der oberen Wachstumsfront in Berührung und können somit schnell an die Spitze diffundieren und sich dort einbauen.

In Abb. 3.12 sind die Spitzen a) und b) von gewachsenen Nanosäulen in unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt.

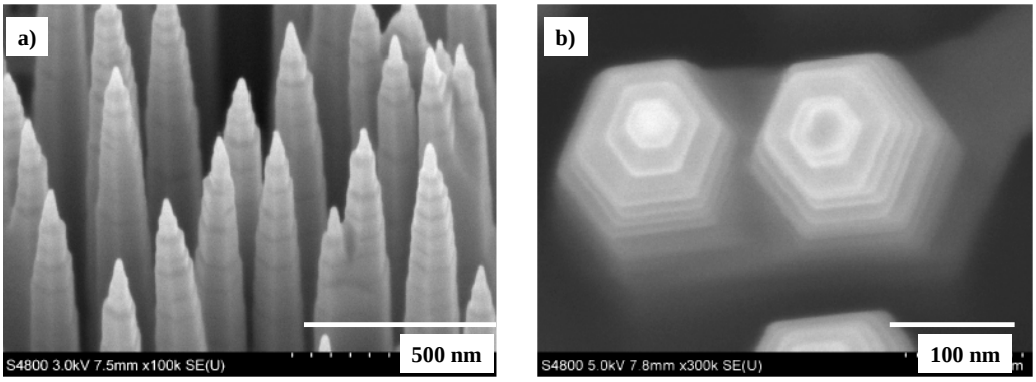

Abbildung 3.12: *Spitzen mit Stufen von ZnO-Nanosäulen.*

Es sind deutlich die Stufen der rauen Spitze auszumachen. Ankommende Moleküle können nun entweder auf den glatten Facettenflächen oder direkt an der Wachstumsfront absorbiert werden. Da die Seitenflächen jedoch sehr glatt sind und die Moleküle aufgrund der Wachstumstemperatur eine hohe Beweglichkeit besitzen, werden sie dort nicht lateral angelagert. Vielmehr erfolgt eine zufällige Diffusion und schließlich treffen sie auf eine Stufe an der Spitze der Säule und können dort eingebaut werden. Deutlich sieht man auch, dass keine Schraubenversetzungen vorliegen.
In Abb. 3.12b) ist zudem die exakt parallele Ausrichtung der 6 energetisch gleichberechtigten Facettenflächen der Säulen zueinander erkennbar. Dies liegt, wie schon in Kapitel 3.2.3 erläutert, an den speziellen Verhältnissen der Gitterkonstanten des a-plane Saphirs und des Zinkoxids.
Ganz ausgeschlossen weden kann jedoch nicht, dass das Wachstums trotz des Fehlens eines Metallkatalysators selbstkatalysiert abläuft. Hierzu würde sich ein dünner Metallfilm, z.B. aus Zink, an der Spitze der Säulen bilden und somit ein Wachstum nach dem VLS-Mechanismus ermöglichen. Dieser dünne Metallfilm könnte nach dem Wachstum nicht mehr nachgewiesen werden, da er sofort an der Luft oxidiert würde.

Die in der theoretischen Beschreibung vorgeschlagenen Stadien des Wachstums konnten experimentell nachgewiesen werden (Siehe Abb. 3.13). Dazu wurde der jeweilige Wachstumsprozess unterbrochen und die Strukturen elektronenmikroskopisch analysiert.

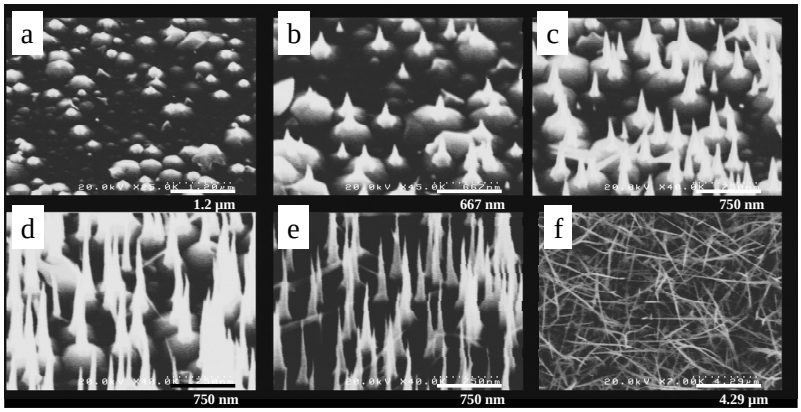

Abbildung 3.13: *Verschiedene Stadien beim Wachstum von ZnO-Nanosäulen.*

In Teilbild a) ist das anfängliche Abscheiden des ZnO-Materials auszumachen. Dabei ist die Bildung der Nukleationskeime für das folgende Säulenwachstum zu erkennen. In den Stadien b)-e) kommt es zur Bildung der glatten Facettenflächen und somit zu Ausbildung der Nanosäulen. Bei einen zu langen Wachstum brechen die Säulen jedoch ab, wie es in Teilbild f) dargestellt ist.

Kapitel 4

Angewandte Untersuchungungsmethoden

In diesem Kapitel werden die vorrangig verwandten erläutert. Die strukturelle Analyse der Nanostrukturen erfolgte hierbei mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie (HRXRD[1]). Optisch wurden die Strukturen vor allem mittels Photolumineszenzmessungen (PL) untersucht. Auf Untersuchungsmethoden, wie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM[2]), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS[3]), Kathodolumineszenz (CL[4]), magnetischen Untersuchungen mittels SQUID[5] und magnetische Rasterkraftmikroskopie (MFM[6]), die von anderen Gruppen zur Analyse der Strukturen angewendet wurden, wird nicht näher eingegangen, da dies den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Die damit gewonnenen Ergebnisse folgen im nächsten Kapitel der Charakterisierung der Nanostrukturen auf ZnO-Basis.

4.1 Hochauflösende Röntgendiffraktometrie

Kristalline Strukturen bestehen aus dreidimensional periodisch angeordneten Atomen, Ionen oder Molekülen, deren Abstände einige Angström ist. Die Wellenlänge von Röntgenstrahlung liegt ebenfalls in der Größenordnung der Atomabstände. Deshalb bietet die Röntgendiffraktometrie eines Kristalls die Möglichkeit, die strukturelle Qualität zerstörungsfrei zu untersuchen und Gitterkonstanten zu bestimmen.

Die Grundlage der Röntgenbeugung bildet die Bragg-Gleichung, welche die Bedingung der konstruktiven Interferenz bei der Beugung von Röntgenstrahlen an kristallinen Strukturen im realen Raum angibt:

[1] engl.: High Resolution X-Ray Diffraction
[2] engl.: Transmission Electron Microscopy
[3] engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy
[4] engl.: Cathodo Luminescence
[5] engl.: Superconducting Quantum Interference Device
[6] engl.: Magnetic Force Microscopy

$$2d_{hkl}sin\Theta_{hkl} = n\lambda \tag{4.1}$$

d_{hkl}: Netzebenenabstand;
λ: Wellenlänge der Röntgenstrahlung;
n: Beugungsordnung;
Θ_{hkl}: Braggwinkel.

In hexagonalen Systemen müssen dabei eigentlich zur Kennzeichnung der Netzebenen 4 Millersche Indizes (hkil) herangezogen werden, anstatt der für kubische Materialien üblichen 3. Da sich jedoch der dritte als negative Summe der ersten beiden automatisch ergibt, braucht er formal nicht aufgeführt werden. Die verkürzte Schreibweise ist also ohne Verlust an Information möglich. Um die Gitterkonstanten aus den mittels HRXRD ermittelten Netzebenenabständen im hexagonalen ZnO-System zu ermitteln, bedient man sich Glg. 4.2:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4}{3}\frac{(h^2 + hk + l^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \tag{4.2}$$

Die hauptsächlich eingesetzten Röntgenmessmethoden sollen hier kurz erläutert werden. Dazu bedient man sich des Konzeptes des reziproken Raums. Man wechselt hierfür von der Beschreibung des Streuvorgangs im Ortsraum in den Impulsraum. Die periodische Anordnung der Atome in einem Kristall stellt im reziproken Raum wiederum ein periodisches Gitter dar. Durch Transformationen lassen sich aus den Basisvektoren des Kristallgitters reziproke Basisvektoren bilden. Diese spannen im reziproken Raum ebenfalls ein Gitter auf, wobei jedem Gitterpunkt ein reziproker Gittervektor $\overrightarrow{G}_{hkl}$ zugeordnet ist, der eine Netzebenenschar im realen Raum bezeichnet. Die Bedingung, dass konstruktive Interferenz der gebeugten Strahlen an einer bestimmten Netzebene, also ein sogenannter Röntgenreflex auftritt, ist nun hier dadurch gegeben, dass der Streuvektor

$$\Delta\overrightarrow{K} = \overrightarrow{k}_{aus} - \overrightarrow{k}_{ein} \tag{4.3}$$

einem reziproken Gittervektor entsprechen muss. Diese Bedingung kann mit Hilfe der Ewald-Konstruktion dargestellt werden. Man stellt dabei den einfallenden Röntgenstrahl durch einen Vektor $\overrightarrow{k}_{ein}$ dar, wobei seine Spitze im Ursprung des reziproken Raumes liegt. Der reflektierte Strahl wird durch einen Vektor $\overrightarrow{k}_{aus}$ dargestellt, dessen Spitze wiederum auf einem Gitterpunkt liegen muss und dessen Ursprung mit demjenigen des einfallenden Strahls zusammenfällt. Der Streuvektor $\Delta\overrightarrow{K}$ muss dann offensichtlich ein Vektor des reziproken Gitters sein. Der Winkel 2Θ entspricht dem doppelten Bragg-Winkel. Diese Konstruktion zeigt deutlich, dass das Auftreten von konstruktiver Interferenz nur für wenige spezielle Wellenvektoren $\overrightarrow{G}$ der Fall ist. Man findet diese Vektoren wenn man einen Kreis mit Radius $|\overrightarrow{k}_{ein}|$ verschiebt, bis er durch zwei Gitterpunkte läuft (Ewald-Konstruktion). Diese ist Abb. 4.1 dargestellt.

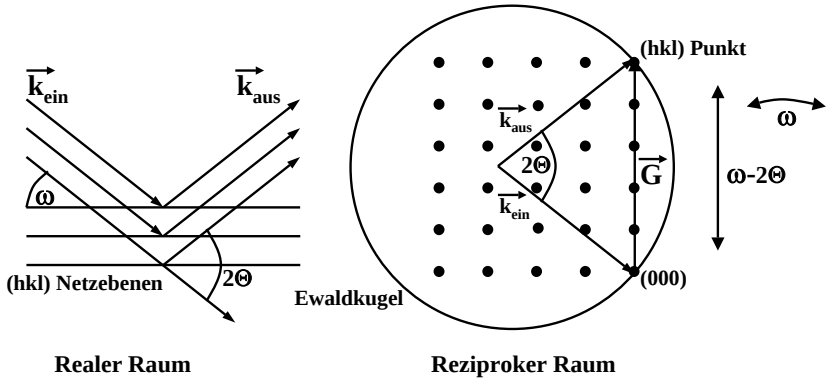

Abbildung 4.1: *Darstellung der Ewaldkugel (reziproker Raum) und der Streubedingung (realer Raum).*

$\overrightarrow{k}_{ein}$ und $\overrightarrow{k}_{aus}$ stellen die Wellenvektoren der einfallenden und reflektierten Röntgenstrahlen dar. $\overrightarrow{G}$ ist ein reziproker Gittervektor. d_{hkl} bezeichnet den Netzebenenabstand. ω ist der Einfallswinkel zwischen den einfallenden Röntgenstrahlen und den Netzebenen (hkl), 2Θ der Winkel zwischen den einfallenden und reflektierten Strahlen. Die Darstellung gilt für den symmetrischen Fall, d.h. die Netzebenen (hkl) liegen parallel zur Oberfläche. Hiermit kann man Informationen über die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung erhalten. Betrachtet man Netzebenen die nicht parallel zur Oberfläche verlaufen, so spricht man von asymmetrischen Reflexen. Durch diese können zusätzlich Aussagen über die laterale Gitterkonstante der Materialien gewonnen werden.
In der Universität Ulm steht für die Röntgenanalyse ein Diffraktometer der Firma Siemens des Typs D 5000 HR zur Verfügung. Es ist mit einer Kupferanode bestückt, und für die Messungen benutzt man die Cu-K_{α_1}-Linie mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54$ Å. Die Röntgenröhre wird mit 40 kV und 40 mA betrieben. Sie besitzt einen Schlitzfokus, der es ermöglicht einen etwa 1×3 mm^2 großen Bereich auf der Probe zu untersuchen. Dies unterbindet, dass das Messsignal zum Beispiel bei inhomogenen Proben aus nur einem Kristallit stammt und somit bessere strukturelle Qualität verspricht, als ein Signal aus einem größeren Probenbereich. Mittels einer Eulerwiege ist die Probe dabei frei drehbar, und es lassen sich verschiedene Messmodi ausführen. Diese hauptsächlich eingesetzten Messmodi zur Analyse der ZnO Nanostrukturen sind:

- Der $\omega - 2\Theta$-Scan

  Hier wird sowohl der Einfallswinkel ω als auch der Detektionswinkel Θ simultan gedreht, letzterer mit doppelter Winkelgeschwindigkeit. Im reziproken Raum gesehen, bewegt sich der Gittervektor $\overrightarrow{G}$ entlang der Oberflächennormalen (Siehe Abb. 4.1), d.h. alle Punkte, die auf einer Geraden durch den Ursprung gehen, schneiden nacheinander die Ewaldkugel und erfüllen die Re-

flexionsbedingung. Dadurch werden Informationen über Gitterkonstanten in Wachstumsrichtung gesammelt. Aussagen über die Variation dieser Gitterkonstanten können durch die Analyse der Halbwertsbreiten dieser Messungen getroffen werden.

- Der ω-Scan

  Beim ω-Scan, auch als Rockingkurve bezeichnet, misst man die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Drehung der Probe bei feststehendem Detektor. Im reziproken Raum bewegt sich der Gittervektor $\overrightarrow{G}$ parallel zur Probenoberfläche. Die Halbwertsbreite enthält hierbei Informationen über die laterale Orientierungsverteilung der Netzebenen.

- Der ϕ-Scan asymmetrischer Reflexe

  Hierbei wird nach der Justage auf einen asymmetrischen Reflex, das bedeutet man betrachtet eine nicht senkrecht zur Oberfläche liegende Netzebenenschar, um die Richtung der Oberflächennormalen rotiert. Man kann so laterale Symmetrien von Strukturen nachweisen. Am Beispiel von hexagonalen Nanosäulen, die alle parallel und nicht rotiert zueinander stehen, werden somit die Seitenfacetten abgetastet und die Messung sollte eine 6-fache Symmetrie aufweisen.

In Abb. 4.2 ist die Probenkonfiguration mit den entsprechenden Winkeln dargestellt.

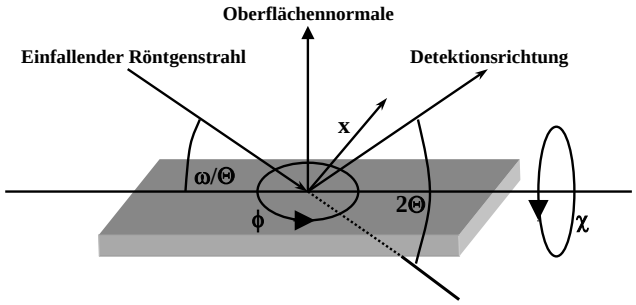

Abbildung 4.2: *Schematische Probenkonfiguration sowie Messwinkel bei der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie.*

4.2 Photolumineszenzuntersuchungen

Neben den Aussagen über die strukturelle Qualität der Nanostrukturen sind natürlich vor allem die optischen Eigenschaften von Interesse. Diese wurden mittels Photolumineszenzspektroskopie untersucht, welche kurz vorgestellt werden soll.
Eine Vielzahl von Mechanismen führt in Halbleitern zum Abbau der mittels des Lasers generierten Überschussladungsträger. Eine Übersicht über die hier relevanten

Rekombinationsprozesse gibt Abb. 4.3. Grundsätzlich ist zwischen strahlenden und nichtstrahlenden Rekombinationsprozessen zu unterscheiden. Prinzipiell lassen sich aus der spektralen Verteilung der Lumineszenzstrahlung Rückschlüsse auf die im Kristall vorherrschenden Rekombinationsmechanismen ziehen.

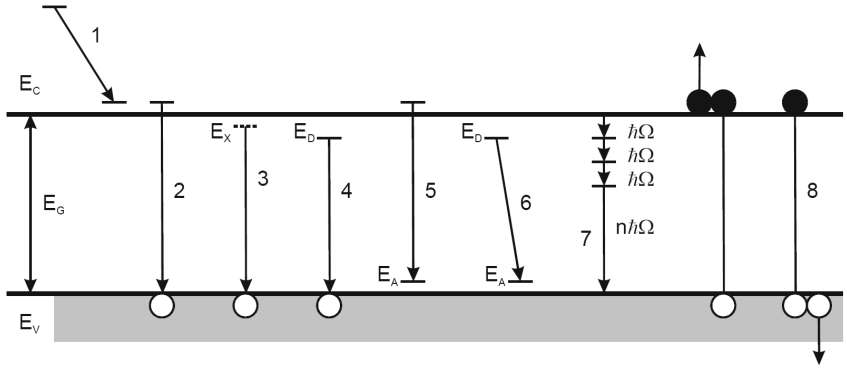

Abbildung 4.3: *Mögliche Rekombinationsmechanismen in Halbleiter.*

- (1) Intrabandübergang (Thermalisierung)

Strahlende Rekombinationsprozesse sind:

- (2)Band-Band-Rekombination (direkt oder indirekt unter Phononenbeteiligung)
- (3) Zerfall von freien oder an Störstellen gebundener Exzitonen
- (4,5) Band-Störstellenübergänge über Donator- bzw. Akzeptorniveaux
- (6)Donator-Akzeptor-Paar-Rekombination

Nichtstrahlende Rekombinationsprozesse sind:

- (7) Multiphononenrekombination
- (8) Augerrekombination

Optische Untersuchungen an ZnO gehen bis in die sechziger Jahre zurück. Abb. 4.4 zeigt ein Übersichtsspektrum einer PL-Messung an ZnO-Volumenmaterial. Häufig tritt hier ein breites Band um 2.45 eV auf, das vom blauen bis hin zum grünen Spektralbereich ausgedehnt ist. Die dominierenden Linien stammen von Rekombinationen gebundener Exzitonen (Exzitonen, die an neutrale Donatoren D^0X und/oder neutrale Akzeptoren A^0X gebunden sind). Hieran schließen sich longitudinal optische (LO) Phononenrepliken, die energetisch um 72 meV voneinander getrennt sind. Zu

kleineren Energien hin verschoben können Donator-Akzeptor-Paarübergänge auftreten, wobei die chemische Natur des Akzeptors unbekannt ist. Die Übergangsenergie hierfür ist ca. 3.22 eV und es schließen sich auch hier Phononenrepliken an. Ebenfalls im Bereich zwischen der breiten Bande im grünen Spektralbereich und dem Bereich der gebundenen Exzitonen (also bei ca. 3.31-3.34 eV) können Rekombinationslinien von Zweielektronensatelliten (TES) neutraler donatorgebundener Exzitonen auftauchen (Siehe Abb. 4.4).

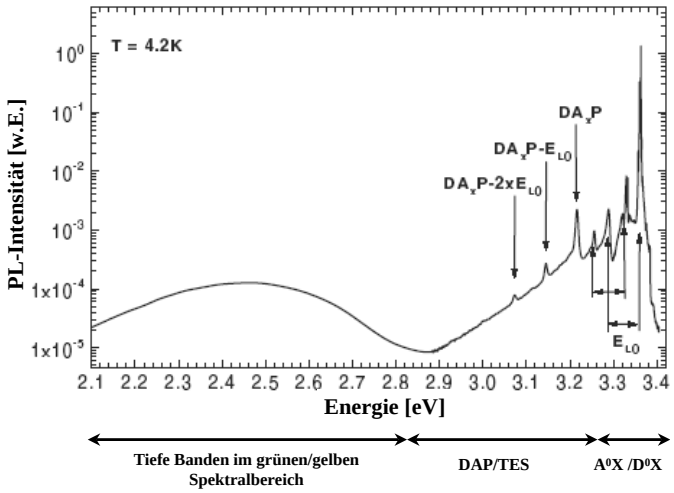

Abbildung 4.4: *Übersichtsspektrum einer PL-Messung an ZnO-Volumenmaterial [75].*

Ein Schema zur Bezeichnung der diversen Linien in den Spektren wurde bereits 1965 vorgeschlagen und nummeriert die einzelnen Linien von I_0 (bei E=3.3722 eV) bis I_{11} (bei E=3.3484 eV) durch. Eine klare Zuordnung der einzelnen Linien konnte bis heute nicht realisiert werden. So sind beispielsweise in einschlägigen Nachschlagewerken die Linien I_0-I_4 als Übergänge neutraler donatorgebundener Exzitonen aufgeführt, die Linien ab I_5 als Übergänge von Exzitonen, die an neutrale Akzeptoren gebunden sind [76]. Weiterhin war auch die chemische Natur der Akzeptoren und Donatoren lange nicht eindeutig geklärt. Neuere Untersuchungen geben aber wohl einen gesicherten Aufschluss über die beteiligten Elemente [75].
Im bandkantennahen Bereich dominieren stets die Übergänge der donator- und akzeptorgebundenen Exzitonen, die im Energiebereich zwischen 3.35 und 3.37 eV liegen (I_4-I_9). Diese Linien werden neuerdings nicht mehr als Übergänge neutraler akzeptorgebundener Exzitonen eingeordnet (wie in [76],[77]), sondern als Rekombinationen von Exzitonen, welche an neutrale Donatoren gebunden sind (D^0,X), betrachtet [78]. Auch über die chemische Natur der Donatoren konnte in letzter Zeit Aufschluss gewonnen werden und ist weitgehend gesichert. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht dieser Ergebnisse:

Linie	Element	Referenz
I_4	Wasserstoff	[79],[80],[75],[81]
I_6	Aluminium	[75],[82],[83]
I_8	Gallium	[75],[84]
I_9	Indium	[75],[81],[83]

Tabelle 4.1: *Auftretende (D^0,X)-Übergänge in ZnO und deren chemische Zuordnung.*

Bei den durchgeführten PL-Untersuchungen diente zur optischen Anregung ein Helium-Cadmium Laser mit einer Emissionswellenlänge von 325 nm und einer Ausgangsleistung von 40 mW. Das Licht wird über ein Linsensystem auf die Probe fokussiert, die sich in einem Heliumkryostaten befindet. Dieser macht temperaturabhängige Messungen möglich. Das Lumineszenzsignal der untersuchten Proben wird weiterhin über ein zweites Linsensystem einem 1 m Monochromator zugeführt und das spektral aufgelöste Spektrum mit einer CCD Kamera analysiert.

Auch im Rahmen dieser Arbeit konnten die Zuordnungen der Donatoren laut Tabelle 4.1 bestätigt werden. So tritt beispielsweise die dem Wasserstoffdonator zugeordnete I_4-Linie in den PL-Spektren der Nanostrukturen nicht auf. Dies liegt darin begründet, dass die Wachstumstemperatur mit ca. 950°C relativ hoch gewählt wurde. Bei PL-Untersuchungen an Schichten, die bei tieferen Temperaturen epitaxiert wurden, konnte nachgewiesen werden, dass die Wasserstofflinie im Spektrum auch verschwindet, wenn man die Proben bei Temperaturen von ca. 700°C nachträglich ausheizt. Residualer Wasserstoff wird bei diesen Temperaturen ausgetrieben. Die hohen Wachstumstemperaturen bei der Epitaxie der Nanosäulen verhindern somit einen Wasserstoffeinbau in die Nanosäulen und in den PL-Spektren tritt die I_4-Linie nicht auf. Weiterhin stellte sich heraus, dass Indium- respektive Gallium-dotierte Strukturen ihre maximale Intensität in den PL-Spektren an den Energiepositionen aufweisen, wie es in den Referenzen für die I_9- bzw. I_8-Linie in Tabelle 4.1 vorgeschlagenen wird.

Abb. 4.5 zeigt das bandkantennahe PL-Spektrum eines hydrothermal gewachsenen ZnO-Substrats.

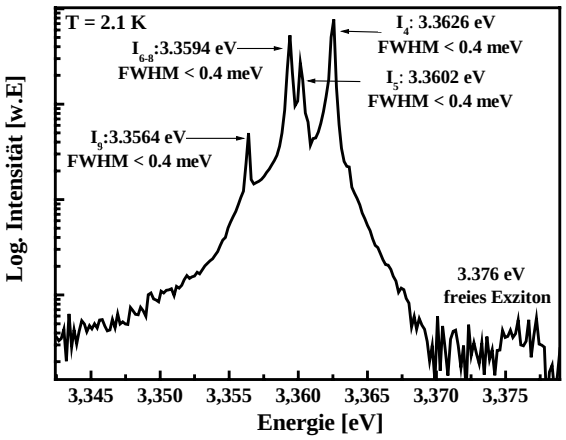

Abbildung 4.5: *Bandkantennahe Lumineszenz eines ZnO-Substrates.*

Die einzelnen (D^0,X)-Linien sind darin mit der üblichen Nomenklatur bezeichnet. Die Halbwertsbreiten der Emissionslinien liegen alle unter 0.4 meV, einem sehr geringen Wert. Dies lässt auf die hervorragende kristalline Güte des Volumenmaterials schließen. Es kommt hier zu keinen Verbreiterungen der Linien, z. B. aufgrund von Verspannungen. Auch muss eine relativ geringe Dichte an Punktdefekten vorliegen, da diese ebenfalls zu einer Verbreiterung der Linien führen würden. Abb. 4.5 soll als Referenzspektrum für die später präsentierten Lumineszenzdaten der ZnO-Nanostrukturen dienen.

Kapitel 5

Charakterisierung binärer ZnO-Nanostrukturen

Die beschriebenen Untersuchungsmethoden wurden zunächst auf binäre ZnO-Nanosäulen angewendet. Um einen Eindruck über die kristalline Perfektion der Strukturen zu erlangen wurden diverse Röntgenuntersuchungen durchgeführt.

5.1 Strukturelle Untersuchungen

5.1.1 Röntgenuntersuchungen an ZnO-Nanosäulen

Mittels HRXRD konnte nachgewiesen werden, dass die bei den Standardprozessparametern gewachsenen Nanosäulen (Siehe Kapitel 3.2) einkristallin und c-achsenorientiert wachsen.

Abb. 5.1 zeigt sowohl eine 2Θ-ω- als auch eine Detektormessung an den Strukturen mit einem Detektorspalt von 1 mm Breite. Der relativ grosse Scanbereich von ca. $2\Theta \approx 30°$-$85°$ wurde so gewählt, um zu überprüfen, ob polykristalline Anteile vorhanden sind. Die symmetrische 2Θ-ω-Messung, bei der simultan der Einfalls- und der Detektionswinkel verändert werden, gibt Aufschluss über die Netzebenenabstände in Wachstumsrichtung. Neben den $(11\bar{2}0)$- und $(22\bar{4}0)$-Reflexen des a-achsenorientierten Saphirsubstrats, finden sich ausschließlich der (0002)- und (0004)-Reflex von ZnO. Das gewachsene Material ist also c-achsenorientiert und einkristallin. Auch die Detektormessung, bei der auf einen bestimmten Reflex (hier der $(11\bar{2}0)$-Saphir Reflex) justiert wird und einer Debye-Scherrer-Messung entspricht, zeigt keine anderen Reflexe, als den, welcher zur Justage verwendet wurde. Dies spricht für eine exzellente strukturelle Qualität der Strukturen, da anders als bei vielen anderen Herstellungsmethoden, keine polykristallinen Anteile zu finden sind [6],[85]. Abb. 5.2 zeigt eine lineare Messung quer über eine Probe. Die Probe ist in der Abbildung schematisch dargestellt. Sie bestand in den mit a) bezeichneten Bereichen aus parallel ausgerichteten Nanosäulen, im Bereich b) aus ungeordneten

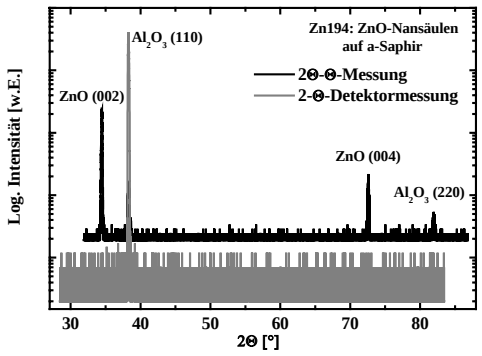

Abbildung 5.1: *2Θ-Θ- sowie Detektorscan der ZnO Nanosäulenprobe Zn*189.

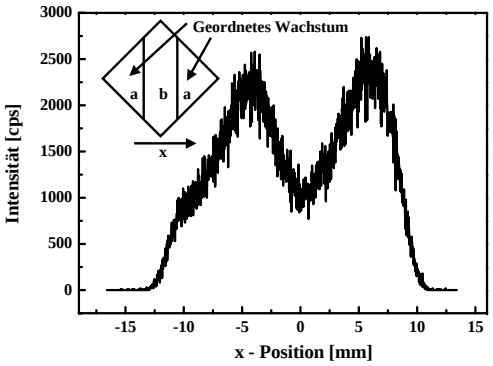

Abbildung 5.2: *Linearer Scan von Rockingkurven entlang der Diagonalen einer inhomogenen ZnO-Nanosäulenprobe.*

Strukturen, da hier mittels Gold ein katalytisches Wachstum erzielt werden sollte, aber zu Strukturen wie in Kapitel 3.2.2 führte. Über den Intensitätsverlauf des detektierten (0002)-ZnO-Reflexes ist eine klare Aussage über den Ordnungsgrad der Strukturen zu treffen. In den a)-Bereichen ist die Intensität ca. um den Faktor 2 größer als in dem Bereich b) der ungeordneten Strukturen. Anzumerken ist dabei, dass der verwendete Röntgenstrahl eine Ausdehnung von ca. 1×3 mm^2 besitzt und somit die Intensitäten der verschiedenen Bereiche nicht klar trennbar sind, was die „Muldenform" der Intensitätsverteilung bewirkt und keine klaren Intensitätssprünge zulässt.
Betrachtet man asymmetrische Reflexe, lassen sich Schlüsse über die Orientierung der ZnO-Nanosäulen untereinander ziehen.

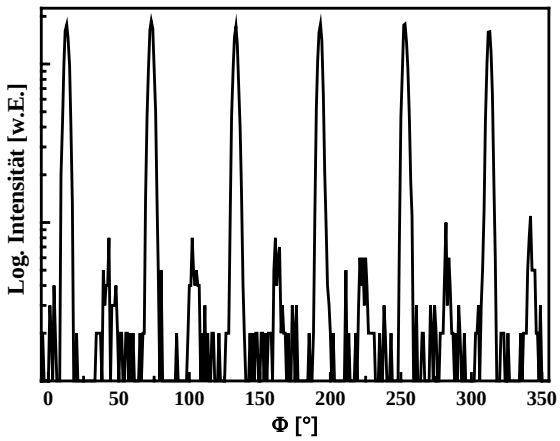

Abbildung 5.3: *Azimuthale Φ-Messung des asymmetrischen ZnO-*$(11\overline{2}4)$*-Reflexes.*

Abb. 5.3 zeigt exemplarisch einen Φ-Scan des asymmetrischen $(11\bar{2}4)$-ZnO-Reflexes. Bei einem Φ-Scan wird dabei nach dem Justieren der Probe auf den gewünschten Reflex, diese senkrecht zur Einfallsebene des Röntgenstrahls rotiert. Somit werden die seitlichen Facettenflächen der Nanostäbchen abgetastet. Wie man in Abb. 5.3 sieht, treten 6 Intensitätsmaxima auf, rotiert man die Probe um 360°. Diese sind jeweils um 60° voneinander getrennt, was die 6 fache Symmetrie der Nanosäulen in der c-Achsenrichtung wiederspiegelt.

Neben der hexagonalen Symmetrie kann zudem konstatiert werden, dass ein Grossteil der Säulen so orientiert ist, dass ihre Facettenflächen parallel zueinander orientiert sind. Wären die Seitenflächen willkürlich angeordnet, also die Säulen relativ zueinander verdreht, würde man ein einheitliches Niveau der Intensität der Messung erwarten.
Neben den Hauptmaxima treten um 30° verschoben 6 zusätzliche Nebenmaxima auf, von so genannten 30°-verdrehten Zwillingen. Deren Intensität ist jedoch ca. 3 Grössenordnungen in der logarithmischen Auftragung kleiner. Die parallele Ausrichtung untereinander liegt, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, am speziellen Grössenverhältnis der liegenden c-Achse des Saphirsubstrats und der a-Achse von ZnO, die über den Faktor 4 verknüpft sind und somit die Ausrichtung der Säulen parallel zueinander begünstigt. Ein weiterer Hinweis auf die Güte der Kristallinität liefert die Analyse der Halbwertsbreiten der Rockingkurven. Die besten hier erreichten Werte lagen bei 600 Bogensekunden. Dies liegt im Bereich der Halbwertsbreiten von direkt auf Saphir gewachsenen ZnO-Schichten [86] und stellt auch im Vergleich zu ebenfalls mittels MOVPE hergestellter Nanosäulen anderer Forschergruppen, deren Halbwertsbreiten bei über 1000 Bogensekunden liegen [87], einen außerordentlich geringen Wert dar.
Die Bestimmung der Gitterkonstanten der Nanosäulen erfolgte ebenfalls per HR-XRD. Ein einfaches Verfahren, neben der Auswertung asymmetrischer Reflexe, hierfür war es, ungeordnete Strukturen herzunehmen. Bei diesen traten außer den Peaks der symmetrischen Reflexe zusätzliche Maxima auf, die liegenden Stäbchen zugeordnet werden können. Diese Winkelpositionen der ZnO-Maxima wurden genommen und in Bezug auf die Saphirpeaks die dazugehörenden Gitterkonstanten bestimmt. Abb. 5.4 zeigt ein solches Spektrum mit den zugehörigen Winkelpositionen der verwendeten Reflexe.

Mittels der Winkelpositionen der auftretenden (0002)- und $(10\bar{1}0)$-ZnO-Reflexe können die Netzebenenabstände und somit die Gitterkonstanten des ZnO in Bezug auf das Saphirsubstrat bestimmt werden. Zur Berechnung benötigt man lediglich die Bragg-Gleichung (Gl. 5.1) sowie den Netzebenenabstand (Gl. 5.2) in hexagonalen Systemen:

$$2d_{hkl}sin\Theta_{hkl} = n\lambda \tag{5.1}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4}{3}\frac{(h^2+hk+l^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \tag{5.2}$$

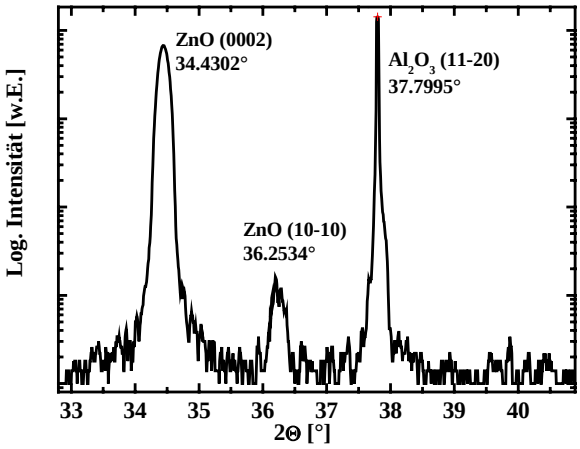

Abbildung 5.4: 2Θ-Θ- *Messung einer Probe mit ungeordneten ZnO-Nanosäulen.*

Als Referenz dienen die Literaturwerte der a- und c-Gitterkonstante des Saphirsubstrats (a=4.758 Å, c=12.99 Å), sowie die Winkelposition des $(11\bar{2}0)$-Saphirreflexes. Mit dem zum (0002)-Reflex zugehörigen Netzebenenabstand $d_{ZnO,(0002)}$ ergibt sich die c-Gitterkonstante des ZnO folglich unter Verwendung der in Abb. 5.4 bezeichneten Werte zu:

$$d_{ZnO,(0002)} = \frac{sin\Theta_{Al_2O_3,(11\bar{2}0)}}{sin\Theta_{ZnO(0002)}} d_{Al_2O_3,(11\bar{2}0)} = 0.2603\ nm \tag{5.3}$$

Die c-Gitterkonstante ergibt sich schließlich mittels Gl. 5.2 zu:

$$\frac{1}{d_{ZnO,(0002)}} = \sqrt{\frac{4}{c_{ZnO}^2}} \Rightarrow c_{ZnO} = 2d_{ZnO,(0002)} = 0.5206\ nm \tag{5.4}$$

Anhand der c-Gitterkonstanten und unter Verwendung der Winkelposition des $(10\bar{1}0)$-ZnO-Reflexes ergibt sich sodann für die laterale Gitterkonstante a_{ZnO}:

$$a = \sqrt{\frac{4}{3}\frac{c^2 d_{ZnO,(10\bar{1}0)}^2}{c^2 - d_{ZnO,(10\bar{1}0)}^2}} = 0.325\ nm \tag{5.5}$$

Diese Werte für die Gitterkonstanten entsprechen denen für Volumenmaterial. Somit wachsen die ZnO-Nanosäulen unverspannt. Dies ist erstens dadurch erklärbar, dass die Verhältnisse der c-Gitterkonstanten des Saphirs und der a-Gitterkonstanten von ZnO eben über den Faktor 4 verbunden sind und zweitens durch die kleine Kontaktfläche am Nukleationsort der Säulen. Anders verhält es sich bei ZnO Schichten auf verschiedenartigen Substraten, wie z.B. GaN, bei denen verschiedenartige Verspannungszustände auftreten.

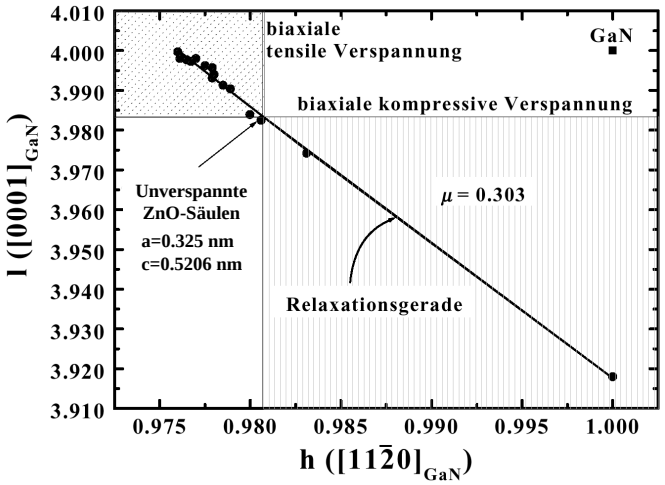

Abbildung 5.5: *Gitterpunkte verschiedenartig verspannter ZnO Schichten im reziproken Raum. Diese liegen alle auf der Relaxationsgeraden.*

Abb. 5.5 zeigt eine Zusammenstellung der Positionen ermittelter reziproker Gitterpunkte von ZnO-Schichten im reziproken Raum, die ebenfalls in Ulm mittels MOVPE epitaxiert wurden. Jedem Punkt ist eine Schicht zugeordnet. Die Ordinate und Abszisse der reziproken Gitterkarte sind entlang der (0001)-Richtung, d. h. senkrecht zur Oberfläche, und der (11$\bar{2}$0)-Richtung, also parallel zur Oberfläche, gewählt. Sie sind in den Einheiten l und h der Beträge der reziproken Gittervektoren $|[0001]_{GaN}|$ und $|[11\bar{2}0]_{GaN}|$ des GaN-Systems angegeben. Das GaN-System wurde als Achsenkalibrierung verwendet, da die untersuchten ZnO-Schichten auf GaN, welches zuvor auf Saphir gewachsen wurde, abgeschieden wurden. Der reziproke Gitterpunkt der ZnO-Nanosäulen koinzidiert mit dem Gitterpunkt für unverspanntes ZnO-Material. Die Positionen der Gitterpunkte für die Schichten liegen dagegen auf der sogenannten Relaxationsgeraden, welche den Zusammenhang von c- und a- Gitterkonstante für alle möglichen biaxialen Verspannungszustände definiert. Der Endpunkt der Relaxationsgeraden bei h=1 entspricht einer a-Gitterkonstanten von ZnO die den gleichen Wert als jene von GaN besitzt, hier liegt also pseudomorphes Wachstum vor. Auffallend ist, dass in Abb. 5.5 keine Schichten auftreten, die unverspannt auf dem Substrat aufgewachsen sind. Dies lässt sich dadurch erklären, dass aufgrund der Verwendung der Templates aus GaN und Saphir als Substrate, heteroepitaktisches Wachstum und somit eine Gitterfehlanpassung vorliegt. Die Materialsysteme haben unterschiedliche relaxierte Gitterkonstanten. Neben den unterschiedlichen Gitterparametern besitzen ZnO, GaN und Saphir zudem unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten. Diese können in der Abkühlphase nach dem Wachstum ebenfalls Verspannungen induzieren. Der Einfluss des Substrates auf den Verspannungszustand von ZnO-Schichten ist somit immens. Dies äußert sich unter anderen auch durch eine Verschiebung der Positionen der Rekombinationslinien von Exzitonen in den PL-Spektren [25].
Demgegenüber sind bei den Nanosäulen Verspannungsphänomene vernachlässigbar.

Aufgrund der kleinen Kontaktfläche beim Anwachsen der Säulen auf den Substraten wachsen diese unverspannt auf. Ihre Gitterkonstanten entsprechen denen von ZnO-Volumenmaterial und die Positionen der Rekombinationslinien der PL-Spektren stimmen ebenfalls im Rahmen der Genauigkeit der apparativen Auflösung von ΔE=0.4 meV mit denen von unverspanntem Volumenmaterial überein.

5.1.2 TEM-Untersuchungen an ZnO-Nanosäulen

Die Transmissionselektronenmikroskopie wird zur strukturellen Analyse von Festkörpern im Bereich atomarer Auflösung eingesetzt. Die Untersuchungen an den ZnO-Nanosäulen wurden von Prof. Dr. Dagmar Gerthsens Gruppe in Karlsruhe durchgeführt.

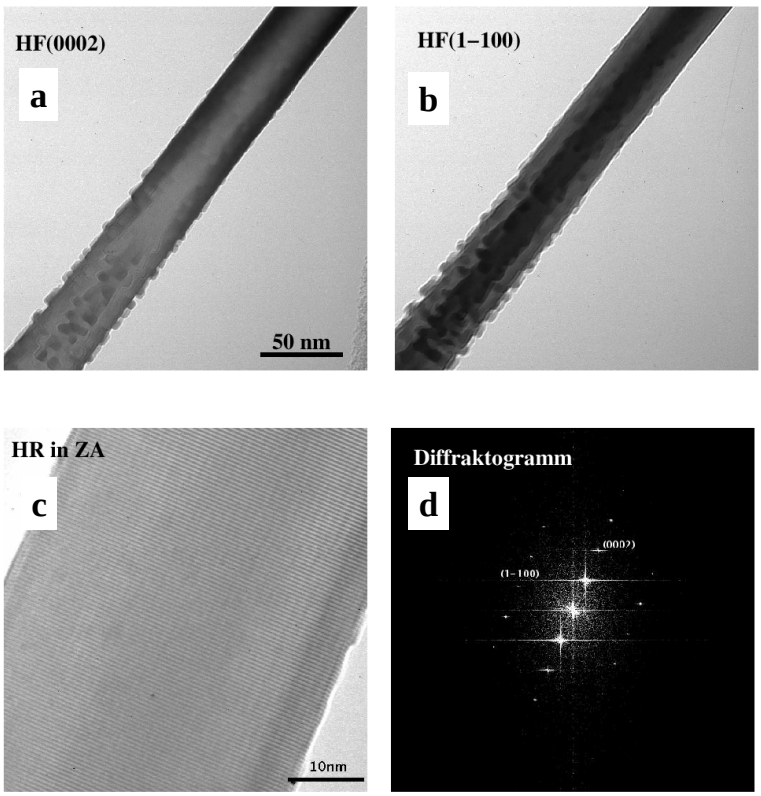

Abbildung 5.6: *a), b) Hellfeldaufnahme an einem ZnO-Nanostäbchen in* (0001)- *bzw.* $(1\bar{1}00)$*-Richtung. Die Längenskala ist jeweils* 50 *nm; c) Hochauflösende Aufnahme mit einer Längenskala von* 10 *nm; d) Diffraktogramm.*

Die beiden Hellfeldbilder (HF) in Abb. 5.6 wurden aufgenommen, um eventuelle, weit ausgedehnte Defekte, wie Stapelfehler oder Versetzungen, zu detektieren. Man wählt deshalb auch Beugungsvektoren $\overrightarrow{g}$, die senkrecht zueinander stehen. Solche Defekte treten hier nicht auf. Die Rauigkeit an der Oberfläche ist auf Abscheidungen zurückzuführen, die von der Probenpräparation stammen. Die unterschiedlichen

Kontraste quer zum Stäbchen sind Dickenkonturen, von denen man auf die hexagonale Form der Säule schließen kann. Das Hochauflösungsbild (HR) belegt auch sehr deutlich das Fehlen von Defekten. Das Diffraktogramm ist die Fouriertransformierte des HR-Bildes. Die scharfen Punkte darin bestätigen wiederum die exzellente kristalline Qualität und wird herangezogen, um die Richtung der Beugungsvektoren zu bestimmen.

5.2 Optische Untersuchungen

Die Abb. 5.7 und 5.8 zeigen PL-Spektren von binären ZnO Nanosäulen bei T = 2.1 K, sowohl bandkantennah um E=3.35 eV, als auch über einen großen Energiebereich von E=2.0-3.4 eV.

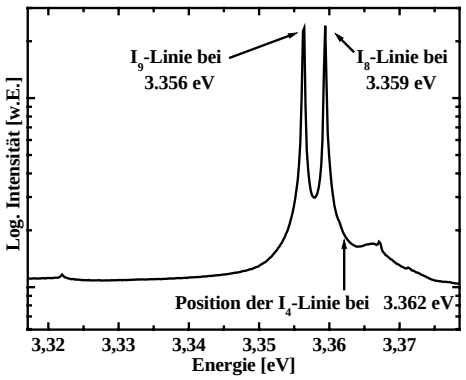

Abbildung 5.7: *Spektrum der bandkantennahen Lumineszenz von ZnO-Nanosäulen bei T = 2K.*

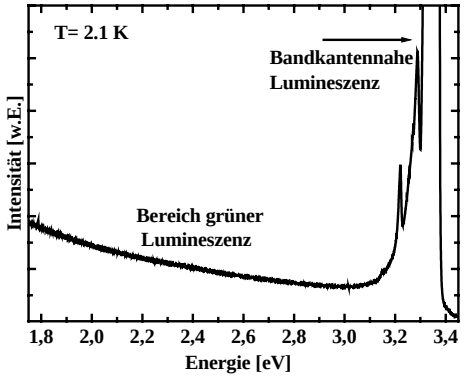

Abbildung 5.8: *Lumineszenzspektrum von ZnO Nanosäulen in einem großen Energiebereich.*

Im bandkantennahen Spektrum dominieren die I_8- und I_9-Linien, die Übergängen von neutralen donatorgebundenen Exzitonen (D^0X) zugeordnet werden, wobei die Donatoren, im Falle der I_8-Linie, Gallium, und im Falle der I_9-Linie, Indium sind. Die Halbwertsbreiten dieser Emissionslinien liegen unter ΔE=0.5 meV. Die Auflösung ist hier durch die Messapparatur begrenzt. Sie liegen damit im Bereich der Halbwertsbreiten von Volumenmaterial, wie der Vergleich mit dem Spektrum in Kapitel 4.2 zeigt. Die dem Wasserstoff zugeordnete Linie I_4 tritt im Spektrum nicht auf. Dies liegt darin begründet, dass die hohe Wachstumstemperatur der Nanosäulen von T=950°C dessen Einbau unterbindet. Schon durch deutlich tiefere Temperaturen kann der Wasserstoff bei Ausheizexperimenten aus Volumenmaterial ausgetrieben werden [88]. Desweiteren stimmen die spektralen Positionen der Emissionslinien im Rahmen des Auflösevermögens der verwendeten PL-Apparatur von 0.4 meV mit jenen aus dem Substratmaterial sehr gut überein. Die im Bezug auf ihre Verspannung schon in Kapitel 5.1.1. (Siehe Abb. 5.5) mittels HRXRD untersuchten Schichten zeigen im Gegensatz zu den Nanosäulen eindeutig Verschiebungen der Positionen der Emissionslinien. So sind die Linien der freien A- und B-Exzitonen biaxial tensil verspannter Schichten um bis zu 8 meV zu kleineren Energien bezüglich der Linien von Volumenmaterial [25], jene biaxial kompressiv verspannter Schichten je nach Verspannungsgrad um bis zu 2 meV zu höheren Energien hin, verschoben. Die im Rahmen der spektralen Auflösbarkeit der Apparatur nicht auftretende Verschiebung der Emissionslinien bestätigt, dass die Nanosäulen unverspannt sind, was bereits im vorigen Kapitel mittels HRXRD

nachgewiesen werden konnte. Die schmalen Halbwertsbreiten der Emissionslinien deuten zudem auf eine geringe Anzahl von Defekten hin und bestätigt zusätzlich die exzellente kristalline Qualität der Strukturen.
Abb. 5.8 zeigt ein PL-Spektrum über einen breiten Energiebereich. Vor allem in qualitativ nicht hochwertigem ZnO-Material, seien es Schichten oder auch Nanostrukturen, tritt in solchen Spektren häufig ein breites Band im grünen Spektralbereich um 2.4 eV auf. Eine gesicherte Zuordnung der Rekombinationsmechanismen für dieses Band steht noch aus. Vorgeschlagen werden unter anderem Übergänge von Elektronen aus dem Leitungsband und einem Defektniveau, das seine Ursache in Zinkleerstellen (Zn_V) hat [89], aber auch Mechanismen die mit einfach geladenen Sauerstoffleerstellen verknüpft sind [90]. Gesichert ist wohl, dass es aufgrund von Rekombinationen entsteht, die durch Defektzentren induziert sind. Versuche an Schichtstrukturen bestätigen zudem, dass durch nachträgliches Ausheizen die strukturelle Qualität der Schichten verbessert werden kann und die vorhandene grüne Lumineszenz dadurch ebenfalls verschwindet.
Je nach kristalliner Güte der Strukturen dominiert das Band um 2.4 eV in den Spektren von ZnO Nanostrukturen [91],[92]. In dem hier gezeigten Spektrum ist die grüne Lumineszenz nicht beobachtbar. Neben den scharfen Peaks im dem bandkantennahen Bereich treten keine zusätzlichen Signale bei kleineren Energien auf. Auch hiermit ist belegt, dass die ZnO-Nanosäulen hochwertig wachsen.

Weiteren Einblicke in die optischen Eigenschaften der binären Nanosäulen konnten mittels temperaturabhängigen Messungen, sowie zeitaufgelöster PL-Spektroskopie mit hohen Anregungsenergien, gewonnen werden. Diese Untersuchungen wurden von der Gruppe um Prof. Dr. Dieter Kalt in Karlsruhe durchgeführt.

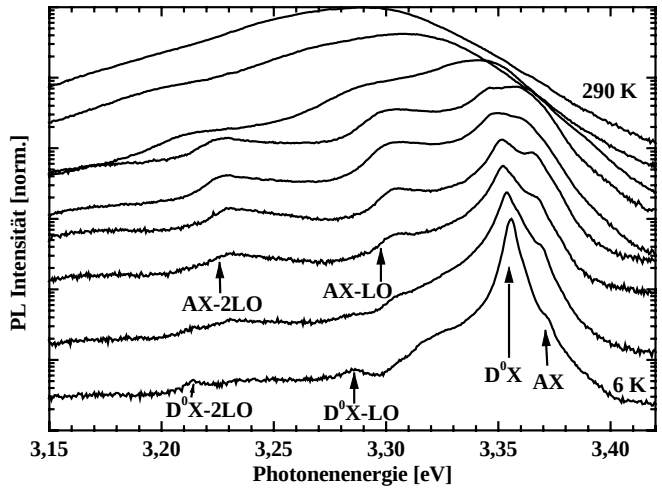

Abbildung 5.9: *PL-Messungen an binären ZnO-Nanosäulen. Temperaturbereich:* T=$6 - 290$ K.

Abb. 5.9 zeigt die PL-Spektren von ZnO-Nanosäulen im Temperaturbereich von T=6-290 K mit schwacher Anregungsleistung. Hierbei fand ein frequenzverdreifachter Titan-Saphir-Laser mit einer Emissionswellenlänge von 280 nm seinen Einsatz. Bei tiefen Temperaturen wird das Spektrum von den Übergängen donatorgebundener Exzitonen (D^0X, E=3.356 eV; B-Band) und freier Exzitonen (AX, E=3.370 eV; A-Band) dominiert. Wiederum stimmen die Energiewerte dieser Emissionslinien mit denen für diese Übergänge bestimmten Werte im Volumenmaterial überein. Es bestätigt sich, dass die Stäbchen unverspannt sind. Ab einer Temperatur von T=100 K verschwindet die D^0X-Linie, während die Rekombinationslinie der freien Exzitonen zusammen mit ihren Phononenrepliken weiter sichtbar bleibt. Diese geht bei Raumtemperatur in ein breites Band über. Das Vorhandensein der ersten zwei Phononenrepliken der freien Exzitonen sowie das Fehlen der Lumineszenz im grünen, gelben und roten Spektralbereich beweist erneut die hervorragende optische Qualität des Materials.
Schließlich wurden zeitaufgelöste Messungen mit hohen Anregungsenergien durchgeführt. Die Anregung erfolgte mittels eines XeCl-Excimerlasers dessen Emissionswellenlänge 308 nm und Pulsdauer 20 ns war. Dieser ermöglichte eine Energie- bzw. Zeitauflösung von 1 meV bzw. 15 ps.

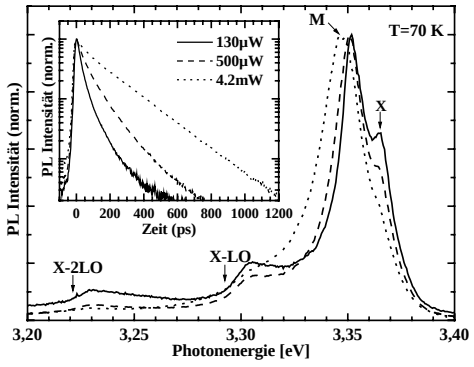

Abbildung 5.10: *Normierte PL-Spektren bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Eingebundenes Bild: Zeitaufgelöste PL an der energetischen Position des Hauptmaximums. T=70 K.*

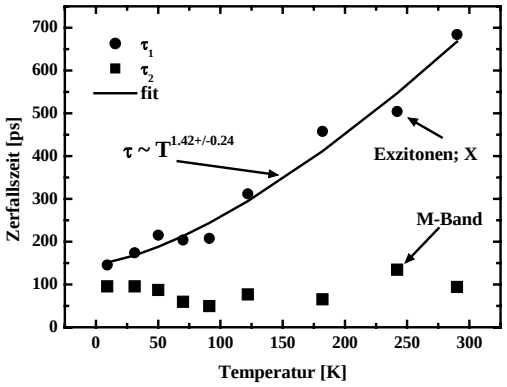

Abbildung 5.11: *Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten der exzitonischen PL (τ_1:Kreise) und des M-Bandes (τ_2:Quadrate).*

In Abb. 5.10 sind PL-Spektren als Funktionen verschiedener Anregungsenergien bei T=70 K dargestellt. Für geringe Anregungsenergien von $E_{Anregung}$=130 μW und $E_{Anregung}$ = 500 μW dominieren im Spektrum die Rekombinationen donatorgebundener Exzitonen (DX) bei E=3.35 eV und des A-Exzitons (AX) bei E=3.37 eV. Wiederum sind die ersten zwei Phononrepliken dieser Übergänge zu erkennen, die 72 meV bzw. 144 meV rotverschoben sind. Für eine höhere Anregungsenergie von $E_{Anregung}$=4.2 mW ist im Spektrum das, im Bezug auf die exzitonische Lumineszenz rotverschobene, sogenannte M-Band [93] zu identifizieren, welches die exzitonischen

Signale dominiert. Die physikalischen Mechanismen, die dieses Band entstehen lassen, bilden immer noch einen Grund zur Diskussion. In der Literatur findet man mehrere Erklärungsansätze. Neben der Entstehung des Bandes aufgrund von Wechselwirkungen eines freien Exzitons mit Elektronen [94] wird auch vorgeschlagen, dass es seinen Ursprung in der strahlenden Rekombination von Biexzitonen [95] oder einer Elektron-Loch-Plasma Rekombination hat. Experimentell entsteht das M-Band nur bei tiefen Temperaturen und hohen Anregungsleistungen. Charakteristisch ist seine spektrale Kurvenform. Diese ist asymmetrisch, aufgrund eines Ausläufers auf der niederenergetischen Flanke der M-Band-Linie.
Die integrale Intensität dieses Bandes steigt superlinear mit der Anregungsleistung. Dies legt die Vermutung nahe, dass das M-Band wirklich mit biexzitonischen Zuständen verknüpft ist [96]. Mit steigender Anregungsleistung können häufiger Exziton-Exziton-Stoßvorgänge auftreten, somit Biexzitonen gebildet werden, die schließlich rekombinieren. Das eingefügte Bild in Abb. 5.10 zeigt den zeitlichen Zerfall des PL-Signals bei den unterschiedlichen Anregungsenergien. Hier fällt auf, dass mit zunehmender Anregungsenergie das Abklingen des PL-Signals langsamer wird. Dies erklärt sich dadurch, dass nichtstrahlende Rekombinationsmechanismen mit steigender Anregungsleistung gesättigt werden. So können Oberflächenzustände als nichtstrahlende Rekombinationszentren für Exzitonen wirken. Mit der zunehmenden Sättigung dieser Zustände, deren nichtstrahlende Zerfallszeit kürzer als die der strahlenden Rekombination ist, wird somit das Abklingen der Signale langsamer.
Schließlich wurde das zeitliche Abklingverhalten der exzitonischen Lumineszenz untersucht. Unter hoher Anregungsenergie, bei der nichtstrahlende Rekombinationszentren gesättigt sind, wurden dabei temperaturabhängige PL-Messungen durchgeführt. Hierbei kam die DAS[1]-Methode zum Einsatz. Die gemessene PL-Intensität $I_{PL}(E_{Ph},t)$ wird dabei in mehrere spektrale Komponenten $A_i(E_{Ph})$ zerlegt, die jeweils mit einer Zeitkonstante τ_i exponentiell zerfallen. Für eine tiefergehende Erläuterung dieser Methode sei auf die Literatur verwiesen [97]. Bei der Analyse wurden dabei die integralen Spektren in eine M-Band-Komponente $A_1(E_{Ph})(\tau_1 \approx 80ps)$ und eine Komponente $A_2(E_{Ph})$, die den intrinsischen Zerfall der Exzitonen beschreibt, zerlegt. Im Abb. 5.11 ist die Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten τ_1 und τ_2 gezeigt. Die Zerfallskonstante τ_1 für das M-Band ist nahezu temperaturunabhängig. Im Gegensatz dazu steigt τ_2 im Temperaturbereich von T=9-290 K von τ_2=145 ps auf τ_2=690 ps an. Sie folgt dabei dem Potenzgesetz: $\tau_2 \propto T^{1.42+/-0.24}$. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten ($\tau_{Volumen} \propto T^{1.5}$) gilt auch für Volumenmaterial [98]. Somit können Confinementeffekte der Exzitonen in den Nanosäulen ausgeschlossen werden. Dies war auch zu erwarten, da der Bohrsche Radius der Exzitonen in ZnO-Volumenmaterial mit a_{Bohr}=2.34 nm deutlich kleiner ist als der Radius der epitaxierten Nanosäulen.
Eine weitere Erhöhung der Anregungsenergie führt zu keinen Änderungen in den PL-Spektren, anders als in Schichtstrukturen oder Volumenmaterial. Hier kommt es mit abermals steigender Anregungsenergie zur Ausbildung des sogenannten P-Bandes [93],[99]. Dieses P-Band hat seine Ursache in der Exziton-Exziton-Streuung.

[1] engl.:Decay-Assisted Spectra

Durch diese Streuung wird ein Exziton in einen angeregten Zustand versetzt (n=2,3,4,...,∞), während sein Streupartner mit der Emission eines Photons im Energiebereich von E$\approx$3.328 eV (n=2) und E$\approx$3.308 eV (n=∞) rekombiniert. Das Fehlen dieses Bandes könnte dadurch erklärbar sein, dass der Phasenraum der Exziton-Polaritonen durch die Dimensionen des Nanostäbchen quasi auf eine Dimension reduziert ist und somit keine Streuprozesse der Exzitonen untereinander zulässt, da die optische Mode eindimensional ist.

Kapitel 6

Dotierte ZnO-Nanosäulen

Gallium und Indium sind als Gruppe III-Elemente geeignete n-Dotierstoffe für ZnO. Beim Einbau der Dotierstoffe in die ZnO-Nanosäulen kann neben der Modifikation der elektrischen und optischen Eigenschaften zudem eine Änderung der Struktur der Stäbchen erreicht werden. Das Dotieren mit diesen Stoffen wirkt sich dabei vor allem auf deren Durchmesser aus.
Für die Epitaxie magnetischer ZnO-Nanosäulen stand zudem als Übergangselement Vanadium zur Verfügung. ZnO ist nämlich neben seinen hervorragenden optoelektronischen Eigenschaften ein interessantes Material für spinelektronische Anwendungen. Konventionelle Elektronik, wie sie z.B. in der heutigen Informationsverarbeitung eingesetzt wird, basiert auf der Manipulation von Strömen, d.h. sie nutzt lediglich die Ladung der Elektronen aus. Elektronen haben darüber hinaus aber auch einen Eigendrehimpuls, den Spin. Damit verbunden ist ein magnetisches Moment. Im Rahmen des relativ neuen Forschungsgebietes der *„Spintronic"* (oder auch Spin-/Magnetoelektronik) wird nun versucht, die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Elektrons auszunutzen, also gleichzeitig die Ladung und den Spin des Elektrons zu manipulieren. Hierin liegt eine Anwendungsperspektive im Rahmen der Nanotechnologie. Spinabhängige Transportphänomene tauchen in vielen verschiedenen Variationen in unterschiedlichen Systemen auf. In Leseköpfen von Festplatten werden sie bereits kommerziell ausgenutzt. Weitere Beispiele sind der GMR[1]- und der TMR[2]-Effekt in ferromagnetischen Metallen. Zur Fertigung solcher Spintronic-Bauelemente benötigt man Materialien, die spinpolarisierte Elektronen bereitstellen, welche kohärent über genügend lange Zeit- und Streckenskalen verarbeitet werden können und das idealerweise bei Raumtemperatur. Hierfür eignen sich sogenannte DMS[3]. Ein Kandidat ist ZnO, das mit Übergangsmetallen dotiert ist. So sagen theoretische Berechnungen voraus, die auch durch erste experimentelle Befunde bestätigt werden, dass z. B. mit Mangan [100],[101], Kobalt [102] oder Vanadium dotiertes ZnO eine stabile ferromagnetische Phase bei Raumtemperatur ausbildet [103].

[1] engl.: Giant Magnetoresistance; zu dt.: Riesenmagnetowiderstand

[2] engl.: Tunneling Magnetoresistance; zu dt.: Tunnelmagnetowiderstand

[3] engl.: Diluted Magnetic Semiconductors; zu dt.: Verdünnte magnetische Halbleiter

Speziell die Kombination von Nanostrukturen mit den magnetischen Eigenschaften eingebauter Übergangsmetalle bietet diverse Einsatzmöglichkeiten. So ist es denkbar, gezielt magnetische ZnO-Nanosäulen abzuscheiden und diese definiert als Spininjektoren zu verwenden.

6.1 ZnO:Ga-Nanosäulen

Zum Galliumeinbau in die ZnO-Nanosäulen wurde Trimethylgallium als Precursor verwendet. Das Wachstum lief bei 950°C ab unter den sonst identischen Parametern des binären ZnO-Standardprozesses mit einem zusätzlichen Trimethylgalliumfluss von 1 sccm. Der Einfluss des Galliums spiegelte sich in einer Vergrößerung der lateralen Ausdehnung der Säulen wieder. Die Strukturen waren in großen Bereichen des Substrates wiederum parallel zueinander orientiert und c-achsenorientiert, wurden $1\times1\text{cm}^2$ große Substratstücke verwendet. Beim Wachstum auf 2 Zoll Wafern zeigten sich jedoch Inhomogenitäten bezüglich der Struktur der Stäbchen. Am Rand des Wafers waren flache hexagonale Pyramiden mit Durchmessern der Grundfläche von etwa 100-200 nm zu finden, im Zentrum dagegen lange, abgebrochene oder umgefallene Säulen von bis zu 10 μm Länge. Im Übergangsbereich entstanden die geordneten Strukturen. Ein möglicher Grund dafür könnte ein ungleichmäßiger Kontakt des Substrates mit dem Suszeptor sein, der sich als Temperaturschwankung ausgewirkt haben könnte.

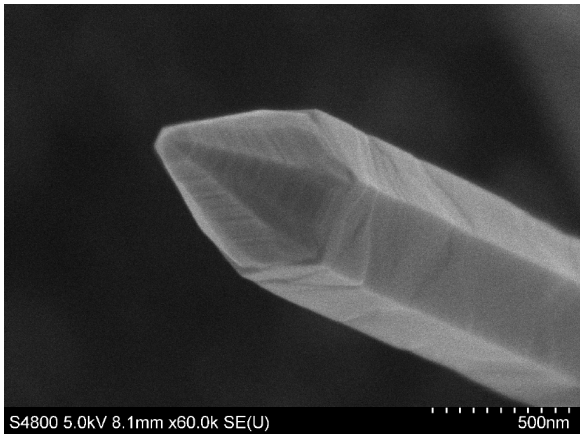

Abbildung 6.1: *REM-Aufnahme der Spitze einer Ga-dotierten ZnO-Nanosäulenprobe. Die Längenskala ist dabei* 500 *nm.*

Abb. 6.1 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Strukturen aus dem geordneten Bereich. Sie haben eine Länge von 4 μm. Im Unterschied zu reinen ZnO-Stäbchen fällt das spitz zulaufende Ende auf. Es liegt eine hexagonale Symmetrie mit klar facettierten Seitenflächen vor. Im Vergleich zu binärem Material vergrößert sich der Durchmesser der Säulen um den Faktor 4 von 50 nm auf 200 nm. Auch Röntgendaten belegen die hexagonale Symmetrie und dass die Facettenflächen, in Bezug auf andere Stäbchen, parallel ausgerichtet sind (hier nicht gezeigt). Analysiert man die Rockingkurve des (0002)-ZnO-Reflexes aus dem ungeordneten Bereich, so zeigt diese eine Halbwertsbreite von 1265 Bogensekunden, während die Halbwertsbreite

aus dem Bereich der parallelen Stäbchen 721 Bogensekunden besitzt. Dieser Wert liegt im Bereich der reinen ZnO-Säulen und spricht wiederum für eine hervorragende kristalline Qualität.
Auch die optischen Untersuchungen deuten auf die gute strukturelle Güte hin. Durch den Galliumeinbau dominiert im Gegensatz zu undotiertem ZnO im Spektrum von Abb. 6.2a) die I_8-Linie, welche ja bereits in Tabelle 4.1 dem Galliumdonator zugeordnet wurde und diese These somit unterstützt.

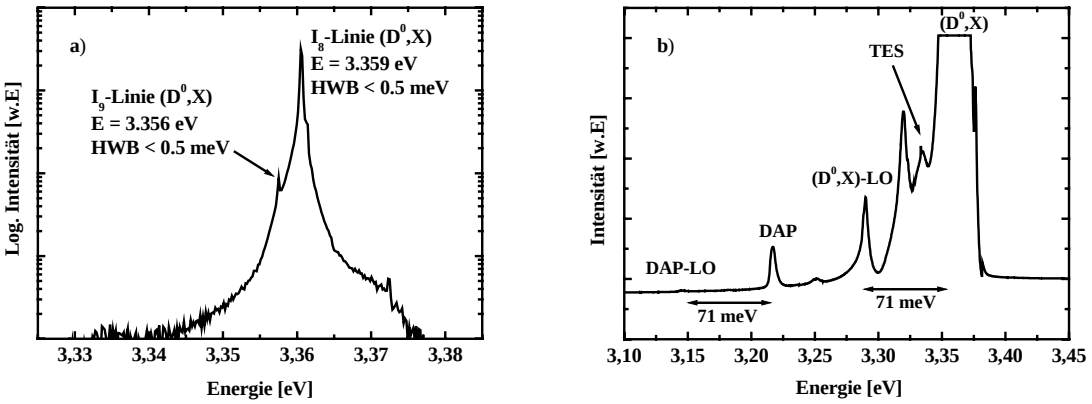

Abbildung 6.2: *a)PL-Spektrum von ZnO:Ga-Nanosäulen bei T=2.1K. b) Übersteuertes PL-Spektrum der Probe.*

Die HWB[4] dieser Linie liegt unter 0.5 meV. Die spektrale Position stimmt wiederum exakt mit jener des Volumenmaterials überein. Es kommt also nicht zu einer Verschiebung oder Verbreiterung der Linie aufgrund von inhomogenen Verspannungen. Im übersteuerten Spektrum (Abb. 6.2b)) sind zusätzliche Übergänge sichtbar. Es findet sich eine Phononreplik des I_8-Übergangs wieder, also ein Übergang unter zusätzlicher Anregung eines Phonons, was dessen Emissionsenergie absenkt. Die dadurch bestimmte Energie für das LO[5]-Phonon beträgt 71 meV, was sehr gut mit den Werten aus der Literatur übereinstimmt [104]. Zusätzlich ist der zu der I_8-Linie gehörende TES[6] im Spektrum sichtbar. Schließlich kann die Emissionslinie bei E=3.217 eV einem DAP[7] zugeordnet werden, dessen Phononreplik ebenfalls um 71 meV zu kleineren Energien hin verschoben ist. Der Übergang bei E=3.319 eV kann nicht genau identifiziert werden, in der Literatur finden sich in diesem Energiebereich Zuordnungen zu weiteren DAP-Übergängen [105], zu der Rekombination von an neutralen Akzeptoren gebundenen Exzitonen (A^0,X) [106],[107] oder zu Übergängen, die durch strukturelle Defekte induziert sind [78],[108].
Neben den PL-Messungen wurden auch Kathodolumineszenzmessungen (CL) durchgeführt, um die optischen Eigenschaften der ZnO:Ga-Nanosäulen genauer zu untersuchen. Der Vorteil der CL-Spektroskopie gegenüber der PL liegt vor allem darin,

[4]Halbwertsbreite

[5]Longitudinal Optische

[6]engl.: Two Electron Satellite; zu dt.: Zweielektronensatellit

[7]engl.: Donor-Acceptor-Pair-Transition; zu dt.: Donator-Akzeptor-Paarübergang

Proben auf kleinen Längenskalen ortsaufgelöst zu analysieren. Die Ortsauflösung von PL-Apparaturen umfasst in der Regel zumindest einige Quadratmikrometer. Dies führt zu einer Mittelung der Signale vieler Nanosäulen, die einen Durchmesser zwischen 50-200 nm haben. Zusätzlich können diese Spektren, aufgrund dieser Mittelung, auch Information von zufällig entstandenen, unregelmäßigen Strukturen oder der Nukleationsschicht enthalten. Um optische Eigenschaften einzelner Nanosäulen zu erhalten ist die PL somit nicht geeignet. Im Gegensatz dazu bietet die CL-Methode eine örtliche Auflösung von etwa 50 nm. Somit ist es möglich, einzelne Strukturen zu unterscheiden. Im Falle der Nanosäulen fand die CL nun Verwendung, um zwischen der Lumineszenz aus einzelnen Stäbchen und jener aus der Nukleationschicht zu differenzieren. Diese Messungen wurden von der Gruppe um Prof. Dr. Jürgen Christen in Magdeburg durchgeführt.

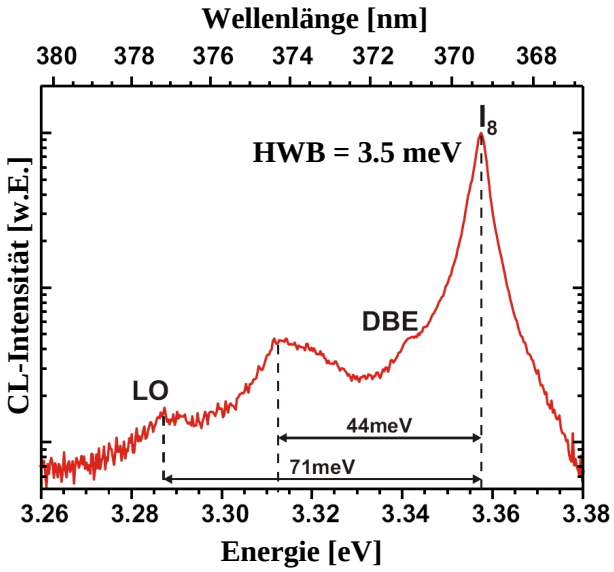

Abbildung 6.3: *CL-Spektrum von ZnO:Ga-Nanosäulen bei T=5K, gemittelt über ein großen Bereich auf der Probe.*

Abb. 6.3 zeigt ein integrales CL-Spektrum, aus einem größeren Bereich der Probe. Dieses wird analog zu den PL-Ergebnissen von der I_8-Linie dominiert. Die Halbwertsbreite beträgt 3.5 meV. Die LO-Phononreplik dieses Übergangs ist ebenfalls deutlich im Spektrum zu erkennen und um 71 meV zu kleineren Energien hin verschoben. Zusätzlich tritt ein breites Band auf, das in Bezug auf die dominierende Lumineszenz bei E=3.359 eV um 44 meV rotverschoben ist und sein Zentrum bei E=3.315 eV besitzt. Um nun die einzelnen Lumineszenzlinien genauer den Strukturen auf der Probe zuordnen zu können, wurden CL-Spektren von einzelnen Nanosäulen und der darunterliegenden Nukleationsschicht aufgenommen.

Abb. 6.4 zeigt das Spektrum eines einzelnen Nanostäbchens. Es tritt nur die schmale und mit hoher Intensität leuchtende I_8-Linie auf. Dem gegenübergestellt ist das Spektrum der Nukleationsschicht, welche sich beim Wachstum zunächst immer bildet. Die Intensitäten der Peaks im Spektrum sind hier geringer als bei dem des

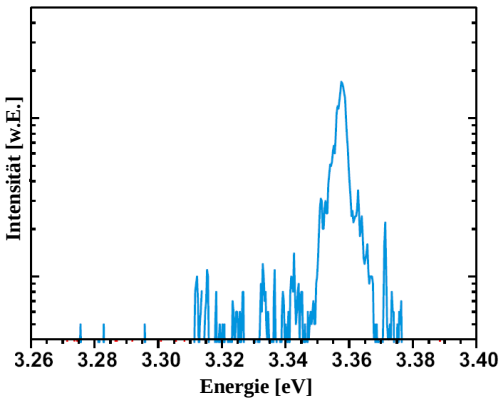

Abbildung 6.4: *CL-Spektrum einer einzelnen ZnO-Nanosäule bei T=5K.*

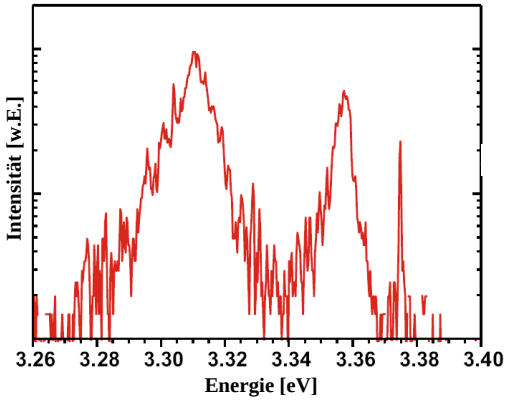

Abbildung 6.5: *CL-Spektrum der Nukleationsschicht, die beim Start des Nanosäulenwachstums zunächst entsteht (T=5K).*

einzelnen Stäbchens, was aber durch die relative Auftragung verzerrt ist. Hierbei treten zwei Maxima auf. Zusätzlich zu der bezüglich der Stäbchenlumineszenz leicht rotverschobenen I_8-Linie (ΔE=1 meV), tritt ein breites Band um E=3.315 eV auf, wie es auch im Spektrum der Abb. 6.3 zu identifizieren ist. Die physikalische Ursache dieser Emission ist noch nicht geklärt [109]. Die geringere Intensität der Lumineszenz der Nukleationsschicht kann jedoch durch zwei Gründe erklärt werden:

- Das geringere Streuvolumen aufgrund der geringen Dicke der Nukleationsschicht
- Eine geringere kristalline Qualität der Nukleationsschicht im Vergleich mit den ZnO:Ga Nanostäbchen, z.B. durch Defekte oder lokale polykristalline Anteile

Somit setzt sich das integrale Spektrum von Abb. 6.3 aus 2 Anteilen zusammen. Die dominierende I_8-Lumineszenz stammt von den Nanosäulen, das breite Band hat seinen Ursprung in der Nukleationsschicht. Die I_8-Linie im Spektrum des einzelnen Stäbchens befindet sich dabei an der energetischen Position von unverspanntem ZnO-Volumenmaterial, während jene im Spektrum der Abb. 6.5 eine leichte Rotverschiebung zeigt, welche eventuell durch eine tensile Verspannung induziert ist [110]. Eine Wiederholung der Messungen an anderen Stellen auf der Probe verifizierte diese Ergebnisse.

6.2 ZnO:In-Nanosäulen

Neben Gallium ist auch Indium zur n-Dotierung von ZnO gebräuchlich. Hierfür stand der Precursor Trimethylindium zur Verfügung. Wie im Falle von Gallium wurde versucht bei den Standardprozessparametern für die ZnO-Nanosäulen direkt beim Wachstumsstart das Indium anzubieten. Dies führte jedoch zu polykristallinem Material auf dem Substrat (Abb. 6.6a)). Um den Effekt des Indiumeinbaus in die Nanosäulen zu studieren, wurde deshalb folgende Prozessserie durchgeführt. Das Wachstum wurde mit ZnO-Nanosäulen gestartet, um die Nukleationsschicht und erste Säulen zu bilden. Im Anschluss wurden 0.05 sccm Indium für die letzten 5, 10 und 15 Minuten angeboten. Die Wachstumszeit war bei allem Prozessen 30 Minuten.

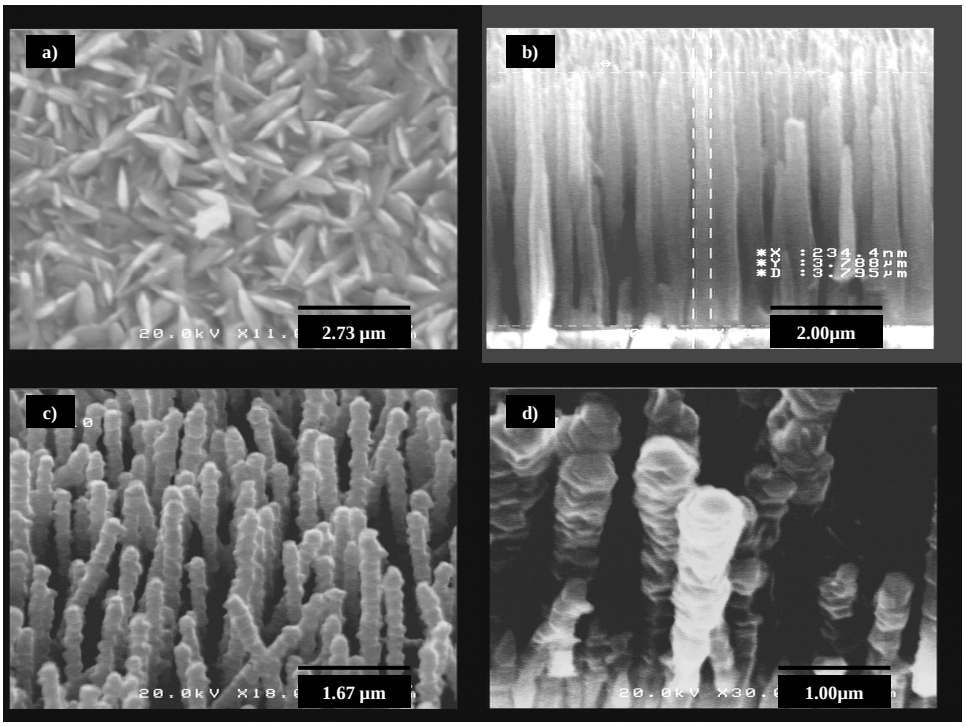

Abbildung 6.6: *REM-Aufnahmen indiumhaltiger Proben: Indiumangebot ansteigend von b)-d). a) Zn*425*: Indium von Beginn, b) Zn*427*, c) Zn*437 *d) Zn*438*.*

In Abb. 6.6 sind die REM-Aufnahmen der erhaltenen Strukturen abgebildet. Bietet man das Indium vom Start weg an (Zn425), kommt es zu keinem Säulenwachstum. Es scheiden sich lediglich zufällig angeordnete Kristallite ab. Auch bei der Probe Zn427 ist kein Einfluss des Indiums augenscheinlich. Dies ändert sich bei Zn437 und Zn438. Hier zeigt sich, dass das Indium die laterale Wachstumsrate erhöht, welche sich in nach oben hin breiter werdenden, kegelförmig zulaufenden Säulen bemerkbar macht. Auch ändert sich die Form der seitlichen Facettenflächen. Die ursprünglich glatte Morphologie weicht einem Übereinanderwachsen von einzelnen Schichten mit unterschiedlicher Ausdehnung, was die Verbreiterung bewirkt (Abb. 6.6 d)). Einen

ähnlichen Einfluss von Zusatzstoffen auf die Morphologie der Nanostrukturen berichten auch andere Gruppen [111]. Hierbei werden ZnO-Nanostrukturen aus Lösungen abgeschieden. Gibt man der Lösung Natriumcitrat ($C_6H_5Na_3O_7$) zu, verändern sich die Strukturen in gleicher Weise, wie die hier mit MOVPE gewachsenen und mit Indium dotierten Säulen. Es kommt ebenfalls zu einer Verbreiterung der Nanosäulen und schließlich einem Wachstum, das dem vertikalen Aufeinanderstapeln von einzelnen Schichten entspricht. Durch die Änderung des Wachstumsmodus kann so der Durchmesser der Säulen auf bis zu 600 nm am Ende der Strukturen vergrößert werden. Die Belegungsdichte der Oberfläche verringert sich im Vergleich zu binären Säulen (n_{bin}=10^{11} cm^{-2}, siehe Kapitel 3.2.2) auf $n_{ZnO:In} \approx 10^8$ cm^{-2}. Schneller wachsende Säulen verhindern hierbei das Wachstum etwas kürzerer Säulen, in dem diese nicht mehr durch Quellmaterialien versorgt werden und so nicht mehr weiterwachsen. Diese kürzeren Strukturen, bei denen das Wachstum ab einem gewissen Zeitpunkt unterdrückt wurde sind in Abb. 6.6 d) deutlich zu erkennen.
Finden für die Herstellung der ZnO:In-Stäbchen kürzere binäre ZnO-Nanostäbchen als Ausgangsmaterial Verwendung, ist es sogar möglich, geschlossene Schichten zu erhalten.

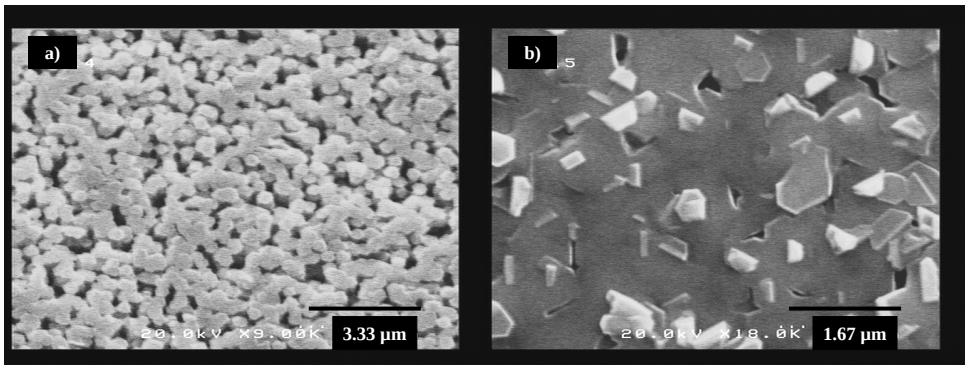

Abbildung 6.7: *Zusammengewachsene ZnO:In-Nanosäulen. Die Längenskalen sind: a)* 3.3μm *und b)* 1.67μm.

Abb. 6.7 zeigt den Übergang von untereinander entkoppeltem Nanosäulenwachstum zu einem zweidimensionalen Schichtwachstum. In Abb. 6.7 a) sind dabei noch Zwischenräume erkennbar, während in Abb. 6.7 b) sich eine relativ glatte Schicht gebildet hat. Dies eröffnet interessante Einsatzmöglichkeiten für weitere Epitaxieschritte. Da durch den Indiumeinbau die Gitterkonstante des ZnO nicht verändert wird, könnten solche Strukturen als Substrate für Schichten dienen. Man hätte somit quasi ein flexibles Substratmaterial und Verspannungen könnten durch die unterliegenden Nanosäulen aufgefangen werden und so zu defektfreieren Schichten führen.
Betrachtet man die kristalline Qualität der mit Indium dotierten Nanostrukturen, so zeigt sich, dass zunehmender Indiumeinbau die strukturelle Güte verschlechtert. Hierzu wurden die Halbwertsbreiten der (0002)-Rockingkurve für die Probenserie analysiert (Siehe Tabelle 6.1).

Der Einfluss des Indium macht sich in den Röntgenuntersuchungen bemerkbar.

Probe	HWB der (0002)- -Rockingkurve [Bog.sek.]
Zn425	polykristallin
Zn427	735
Zn437	800
Zn438	1037

Tabelle 6.1: *Einfluss des Indiumeinbaus auf Halbwertsbreite der* (0002)*-Rockingkurve der ZnO:In-Nanosäulen.*

Mit der zunehmenden Änderung der Morphologie durch die Erhöhung der lateralen Wachstumsrate und höherer Indiumkonzentration sinkt die Kristallinität. Die Halbwertsbreiten erhöhen sich um bis zu 300 Bogensekunden im Vergleich mit binären Nanosäulen. Zusätzlich bewirkt der Einbau von Indium das Auftreten von strukturellen Defekten.
Dies wird unter anderem auch in den optischen Untersuchungen deutlich. Exemplarisch hierfür wurde die Probe Zn438 analysiert, bei welcher sich der Einfluss des Indiums am klarsten in der Morphologie wiederspiegelt (Siehe Abb. 6.6 d)).

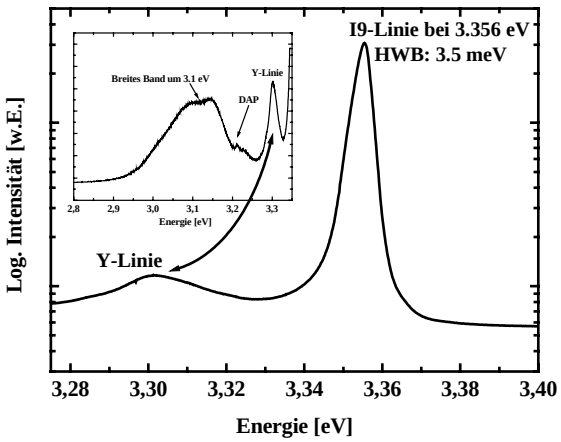

Abbildung 6.8: *Photolumineszenzmessung an der Probe Zn*438 *bei T=*2*K.*

Im Spektrum dominiert die I_9-Linie, welche ja auch dem Indium-Donator zugeordnet wird (Siehe Tabelle 4.1). Deren Halbwertsbreite liegt mit ΔE=3.5 meV aber deutlich über denen von binären und Gallium-dotierten Stäbchen (jeweils ΔE<0.5 meV). Dies ist ein erstes Zeichen für das vermehrte Vorhandensein von Defekten. Auch eine Linie bei E=3.3 eV tritt auf, dies ist der Bereich der sogenannten Y-Linie in ZnO, einer Emissionlinie, die auch strukturellen Defekten zugeordnet wird [75]. Um E=3.1 eV ist schließlich ein breites Emissionsband sichtbar, welches bei keinen anderen Strukturen auftritt und auch defektbedingter Natur sein könnte.

6.3 ZnO:V-Nanosäulen

Die zukünftigen Anwendungsmöglichkeiten magnetischer Nanostrukturen sind weitreichend. Dies liegt darin begründet, dass die heute übliche Speichertechnologie in wenigen Jahren an ihre physikalischen Grenzen stoßen wird. Bis zu fünf Milliarden Informationsbits pro Quadratzentimeter erreicht eine heute handelsübliche Festplatte. Deshalb sind in diesem Bereich andere Technologien gefragt. Ein Ansatzpunkt hierfür ist die Verwendung magnetischer Nanodrähte. Speicherkapazitäten von deutlich mehr als einem Terabit Daten wären damit auf einer Scheibe, welche nicht größer als eine Euromünze ist, realisierbar. Schon heute werden dafür magnetische Nanodrähte in einer Polymerschablone angeordnet. Es handelt sich um 14 Nanometer dicke Drähte aus Kobalt, die in einem wabenförmigen Gerüst kontrolliert wachsen [112]. Durch diese bisher unerreichte Packungsdichte von magnetischem Material kann eine enorme Speicherkapazität erreicht werden. Als Matrix dient ein Gerüst aus dem Kunststoff Polystyren. Nachdem dieser ultraviolettem Licht ausgesetzt wurde, entsteht ein hauchdünner Film mit winzigen Poren. In diesen können die Nanodrähte aus Kobalt mittels Elektrodeposition wachsen. Die Fabrikationstechnologie ist relativ einfach zu handhaben und besitzt ein großes Marktpotenzial im Bereich der beschreibbaren Massenspeicher.
Auch die Kombination der Spinelektronik und Nanotechnologie auf der Grundlage von sogenannten DMS[8] bietet interessante Ansatzpunkte für zukünftige Anwendungen. Hierbei könnten durch die Eigenschaften von Volumen-DMS, wie das möglichen Umschalten des Ferromagnetismus durch äußere Felder [113], die effiziente Spininjektion [114],[115] oder spinabhängiges, resonantes Tunneln [116], auf Nanostrukturen übertragen, vielfältige neue Phänomene und Einsatzmöglichkeiten auf dem Gebiet der „Nanospinelektronik" erzielt werden.
Als magnetisches Material für den Einbau in die ZnO-Nanosäulen stand Vanadium zur Verfügung.

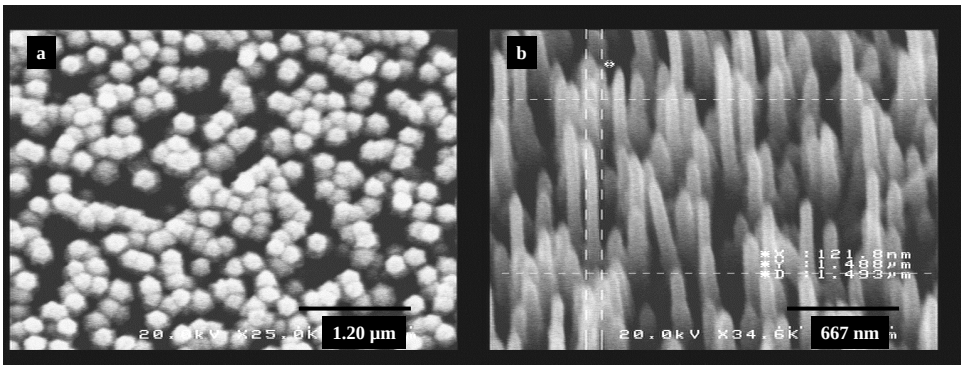

Abbildung 6.9: *REM-Aufnahme von ZnO:V-Nanosäulen. Die Längenskalen sind a)* 1.20 *µm und b)* 667 *nm.*

Der Herstellungsprozess wurde mit einem Hochtemperaturschritt bei 950°C und den

[8]engl.: Diluted Magnetic Semiconductors; zu dt.: Verdünnte magnetische Halbleiter

Standardparametern für das ZnO-Wachstum durchgeführt. Um das Vanadium mittels Vanadium(V)tri-i-propoxy-Oxid effektiv einzubauen, wurde die Wachstumstemperatur daraufhin auf 700°C reduziert. Die entstandenen Säulen waren wiederum c-achsenorientiert und hatten eine sehr gute parallele Ausrichtung zueinander.

In Abb. 6.9 a) ist in der Aufsicht der hexagonale Querschnitt der Säulen erkennbar. Sie weisen einen einheitlichen Durchmesser von ca. 100 nm auf und sind 2 μm lang, bei einer Oberflächenbelegungsdichte von n=2.1×10^{11}cm^{-2}. Die seitlichen Facettenflächen sind zudem wieder alle gleich orientiert, so dass asymmetrische Röntgenspektren eine 6-fache Symmetrie aufweisen. Aufgrund der Erniedrigung der Wachstumstemperatur und des Einbaus von Vanadium erhöht sich die Halbwertsbreite der (0002)-Rockingkurve im Vergleich mit binären ZnO-Nanosäulen ca. um den Faktor 2 auf 1381 Bogensekunden.
Der Vanadiumeinbau in die Säulen konnte mittels XPS nachgewiesen werden.

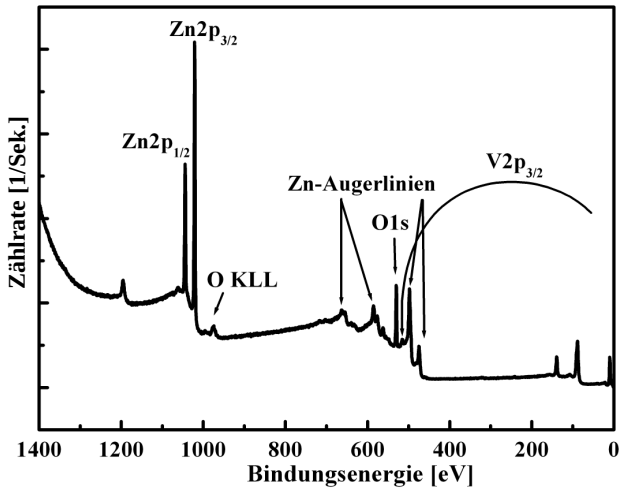

Abbildung 6.10: *XPS-Spektrum einer ZnO:V-Nanosäulenprobe.*

Im Spektrum sind neben Signalen, die dem Sauerstoff und Zink zugeordnet werden können, auch das $V2p_{3/2}$-Signal sichtbar. Die der Peakfläche entsprechende Konzentration an Vanadium beträgt 2 Prozent. Dieses Signal bleibt auch nach einem Absputtern der Oberfläche konstant, so dass ein homogener Einbau des Vanadiums vorliegt. Durch Einzelspektren konnte zudem belegt werden, dass das Vanadium ausschließlich in Form einer Oxidationsstufe vorliegt. Es treten also zumindest an der Oberfläche keine Verbindungen wie V_2O_5 oder ähnliches auf.

Die optischen Eigenschaften der ZnO:V-Strukturen wurden wieder mittels Photolumineszenzmessungen bei T=2.1 K bestimmt (Siehe Abb. 6.11).

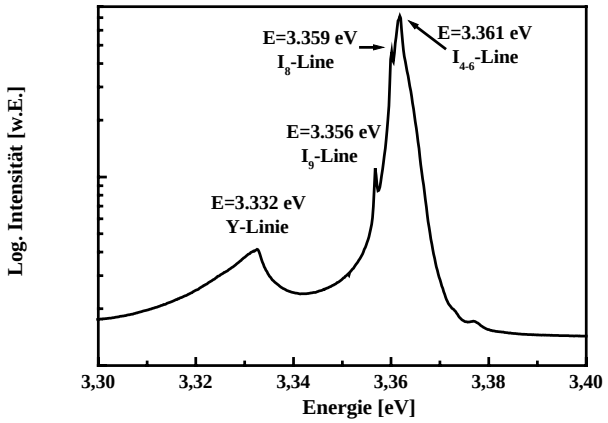

Abbildung 6.11: *PL-Spektrum einer ZnO:V-Nanosäulenprobe.*

Hier ist anders als bei binären oder mit Gallium und Indium dotierten Stäbchen das Spektrum nicht mehr durch die I_8- bzw. I_9-Linien bestimmt. Die dominierende Linie liegt bei E=3.361 eV, also im Bereich der I_{4-6}-Linien. Es könnte sich dabei um Rekombinationen von Exzitonen, die an Wasserstoffdonatoren gebunden sind, handeln. Durch die Erniedrigung der Wachstumstemperatur, um das Vanadium effektiv einzubauen, könnte überschüssiger Wasserstoff nicht mehr direkt beim Wachstum ausgetrieben werden. Die Halbwertsbreite der Linie ist dabei ΔE=3 meV. Dieser relativ hohe Wert erklärt sich durch eine verschlechtere kristalline Güte als bei dem binären oder mit Gallium dotierten Material. Dies äußert sich auch durch die relativ große HWB der (0002)-Rockingkurve in der Röntgenanalyse. Auch die Linie bei E=3.332 eV deutet auf kristalline Imperfektionen und Defekte hin. Sie wird in der Literatur als sogenannte Y-Linie bezeichnet und ebenfalls Exzitonen zugeordnet, die an strukturelle Defekte gebunden sind.

Mittels eines SQUID-Magnetometers wurden die magnetischen Eigenschaften der ZnO:V-Nanosäulen untersucht. Diese Messungen fanden an der physikalisch-technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig statt. Es wurden sowohl Hysteresemessungen bei T=5 K, als auch eine temperaturabhängige Magnetisierungsmessung durchgeführt.

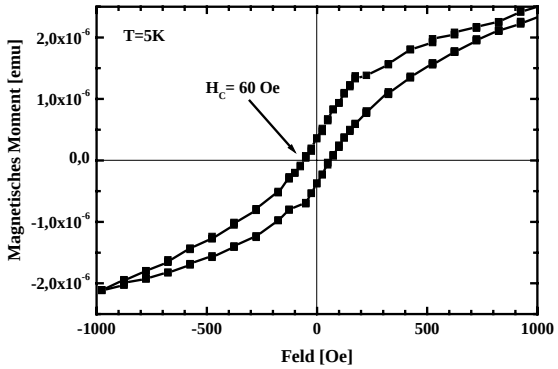

Abbildung 6.12: *Hysteresemessung an ZnO:V-Nanosäulen.*

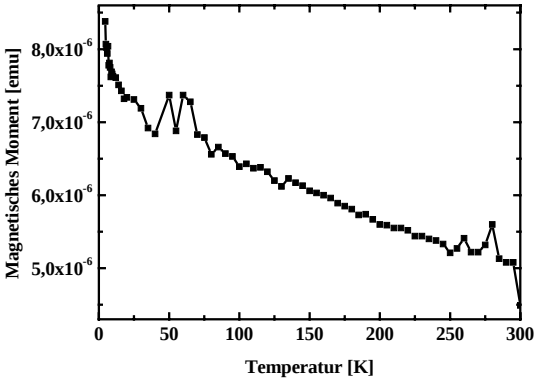

Abbildung 6.13: *Temperaturabhängige Magnetisierung der ZnO:V-Nanosäulen ohne ein von außen angelegtes Feld.*

Bei T=5 K ist in Abb. 6.12 eine klare Hysterese erkennbar, die das Vorhandensein einer ferromagnetischen Phase beweist. Referenzmessungen an unbewachsenem Saphirsubstratmaterial zeigten jedoch ebenfalls teilweise ferromagnetisches Verhalten, sodass nicht eindeutig unterschieden werden kann, welchen Ursprung das Signal letztlich hat. Dass die Säulen selbst auf jeden Fall ferromagnetisch sind, zeigen MFM-Messungen, die später erläutert werden. Zunächst aber zu den Magnetisierungsmessungen. Diese wurden ohne äußeres Magnetfeld durchgeführt. Die Koerzitivfeldstärke der Hysteresekurve beträgt H_C=60 Oe. Dieser Wert liegt im Bereich der ermittelten Werte anderer Gruppen für ähnliche Strukturen auf GaN:Mn-Basis [117], ebenso der Wert für die Sättigungsmagnetisierung von M=2×10^{-6} emu. Aus diesem Wert ist leider nicht das magnetische Moment pro Vanadiumatom bestimmbar, da sowohl die Vanadiumkonzentration, als auch das aktive Volumen der Stäbchen schwer abzuschätzen ist. Eine M(T)-T-Messung (Abb. 6.13) lässt Aussagen über die Curietemperatur zu und wurde ohne äußeres Magnetfeld durchgeführt. Die temperaturabhängige Magnetisierung M(T) nahm bis hin zur Raumtemperatur nahezu linear ab und war selbst bei T=300 K noch nicht auf Null abgefallen. Eine klare Aussage über die Curietemperatur ist somit nicht möglich, aber jedenfalls gilt $T_C > 300$ K.
Um weiteren Einblick in die magnetischen Eigenschaften zu erhalten, wurden die Proben auch mittels MFM[9] vermessen. Diese Technik wurde im Laufe der letzten Jahre aus der allgemeinen Rasterkraftmikroskopie (AFM[10]) entwickelt. Sie beruht auf dem Einsatz einer schwingenden magnetischen Spitze im Nicht-Kontaktmodus, die sich in einem kleinen Abstand (ca. 50 nm) über die Oberfläche bewegt. Da die magnetischen Kräfte eine größere Reichweite als die Oberflächenkräfte haben, kann man die Wirkung der Magnetisierung von jener der Oberflächenkräfte trennen.

[9] engl.: Magnetic Force Microscopy; zu dt.: Magnetkraftmikroskopie
[10] Atomic Force Microscopy

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wird die Verschiebung der Resonanzfrequenz des Cantilevers durch die Wechselwirkung der magnetischen Spitze mit dem Magnetfeld der Oberfläche detektiert. Dies geschieht dadurch, dass die Phasenverschiebung der Cantileveroszillation gemessen wird. Die verwendeten Spitzen weisen einen Rundungsradius von 10 nm bis 20 nm auf. Die Auflösung für magnetische Strukturen erreicht etwa die gleichen Werte.

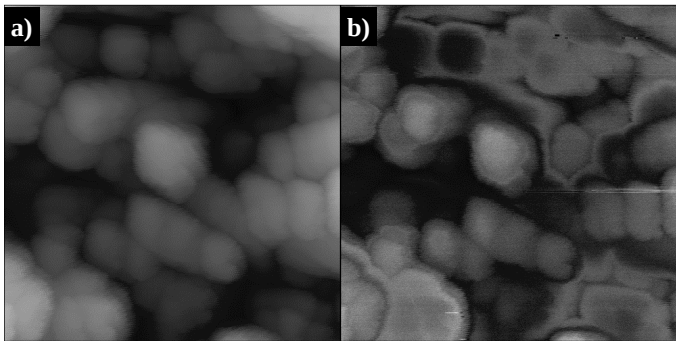

Abbildung 6.14: *MFM-Messung an einer nicht magnetisierten ZnO:V-Nanosäulenprobe: a) Topographie; b) Phasensignal. Eine Kantenlänge entspricht dabei* $2\mu m$.

Abb. 6.14 a) zeigt die Topographie der Nanosäulen ohne vorherige äußere Magnetisierung. Bei der Messung kam eine ultrascharfe, hartmagnetische Spitze zum Einsatz. Die Y-Skala ist dabei 1 μm und eine Seitenlänge der Abbildung entspricht 2 μm auf der Probe. Es sind deutlich einzelne Stäbchen darauf zu erkennen. In Abb. 6.14 b) ist das Phasensignal dargestellt, mit Hilfe dessen Informationen über die magnetischen Eigenschaften gewonnen werden können. Man sieht allerdings keine ausgeprägten Strukturen, die auf magnetische Domänen hinweisen, sondern das Signal spiegelt lediglich die Topographie wieder. Einige Spitzen der Säulen sind dunkel, einige hell, auch sonst sind keine Strukturen zu erkennen, und es lassen sich keine Aussagen über das magnetische Verhalten machen. Daraufhin wurde die Probe von außen mit einem Permanentmagneten vertikal magnetisiert. Das äußere Magnetfeld war also parallel zu den Stäbchen orientiert. Wiederum wurde sowohl ein Topographie (Abb. 6.15 a) als auch das Phasensignal (Abb. 6.15 b)) aufgenommen.

Die Skalen sind die gleichen wie in Abb. 6.14. Im Topographiebild erkennt man deutlich die einzelnen Stäbchen, und es treten keine Unterschiede zu der Messung am unmagnetisierten Material auf. Betrachtet man jedoch das Phasensignal, fällt auf, dass sich die Bilder der einzelnen Stäbchen aus konzentrischen Kreisen zusammensetzen. Diese Ringe in den magnetischen Bildern könnten auf Domänen, die vertikal übereinander angeordnet sind, hinweisen und somit einen Rückschluss darauf geben, dass die Stäbchen selbst bei Raumtemperatur noch ferromagnetisch sind. Wiederholt man die Messungen mit horizontaler äußerer Magnetisierung (hier nicht gezeigt), so erscheinen im Phasensignal keine Ringe mehr. Die MFM-Messungen bestätigen somit, dass die Stäbchen bis hin zu Raumtemperatur ferromagnetisch sind,

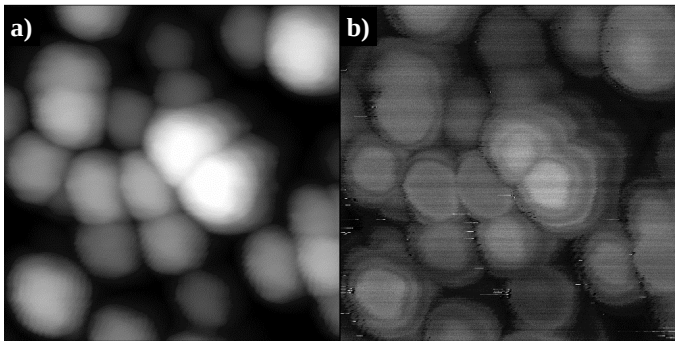

Abbildung 6.15: *MFM-Messung an einer vertikal magnetisierten ZnO:V-Nanosäulenprobe: a) Topographie; b) Phasensignal. Eine Kantenlänge entspricht dabei* $2\mu m$.

da eine Verfälschung der Ergebnisse bei der MFM-Messung durch das Saphirsubstrat ausgeschlossen werden kann.

Kapitel 7

Ternäre ZnMgO-Nanosäulen

7.1 Strukturelle Analyse der ZnMgO-Nanostrukturen

Mittels des Einbaus von Magnesium in die ZnO-Matrix ist es möglich, die Bandlückenenergie weiter in den ultravioletten Spektralbereich zu schieben. Dadurch lassen sich z.B. Quantentröge aus ZnO mit ZnMgO-Barrieren herstellen [118],[119]. Implementiert man dieses ternäre Material in die Nanosäulen ist somit vertikales „band-gap-engineering" möglich [120]. ZnMgO-Nanosäulen wurden mittels des Precursors $MeCP_2Mg$ realisiert. Da sich das Magnesium aufgrund parasitärer Vorreaktionen in der Gasphase bei der Standardwachstumstemperatur von 950°C nicht mehr einbaute, musste die Temperatur erniedrigt werden. Zunächst wurde der Wachstumsmodus für die Nanosäulen bei 950°C mit binärem ZnO eingeleitet. Anschließend erfolgte eine Erniedrigung der Wachstumstemperatur auf 700°C und das Wachstum ternärer ZnMgO-Nanosäulen.

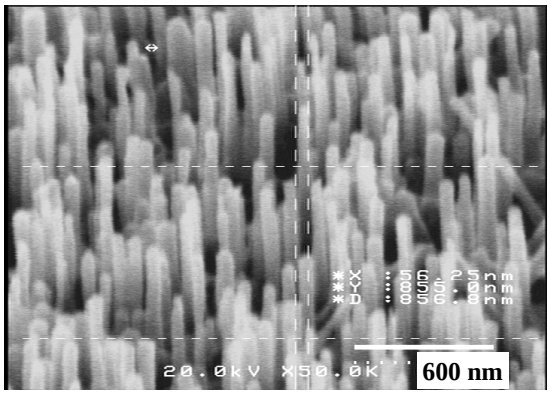

Abbildung 7.1: *REM-Aufnahme von ZnMgO-Nanosäulen gewachsen bei T = 700° C. Die Längenskala beträgt 600 nm.*

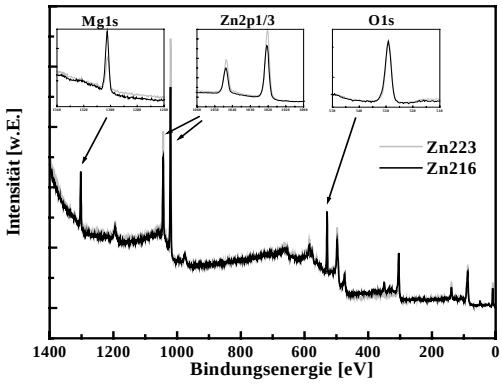

Abbildung 7.2: *XPS-Spektren zweier ZnMgO-Nanosäulenproben mit unterschiedlichem Magnesiumgehalt.*

Die niedrigere Wachstumstemperatur, in Verbindung mit dem Einbau von Magnesium, resultierte dabei in einer Verschlechterung der kristallinen Qualität der ZnMgO-Strukturen im Vergleich zu binären ZnO-Material, das bei 950°C gewachsen wurde. Die Halbwertsbreiten der (0002)-Rockingkurven fielen größer aus.

Abb. 7.1 zeigt die REM-Aufnahme einer $Zn_{1-x}Mg_xO$-Probe mit x=0.06. Die Stäbchen haben einen Durchmesser von etwa 50 nm und sind ca. 1 μm lang. Sie sind nicht mehr so geordnet, wie binäre Stäbchen, die bei 950°C gewachsen wurden. Dies spiegelt sich auch in den Röntgenmessungen wieder. Die Halbwertsbreite der (0002)-Rockingkurve dieser Probe war 1100 Bogensekunden. Auch der Einbau von Magnesium in die ZnO-Matrix kann zusätzliche Defekte induzieren. Im Abb. 7.2 sind XPS-Spektren zweier ZnMgO-Säulenproben mit unterschiedlichen Magnesiumkonzentrationen dargestellt. Bei Zn 216 betrug das Zinkangebot während der Epitaxie 0.316 sccm[1], bei Zn223 war es 0.211 sccm, bei einem jeweiligen Fluss des Magnesium-Precursors von 0.316 sccm. Die beiden Spektren sind auf den Sauerstoff O1s Peak normiert. Man sieht deutlich, dass bei der Probe mit dem höheren Zinkangebot im Spektrum das Verhältnis der Flächen des $Zn2p_{3/2}$-Peaks zum Mg1s-Peak größer ist, als bei der Probe mit geringerem Zinkangebot. Durch die Reduktion des Zinkflusses bei sonst identischen Wachstumsparametern konnte also der Magnesiumgehalt in den Stäbchen erhöht werden. Dies bestätigte eine quantitative Auswertung der Spektren. Hierzu wurden die Flächen unter den O1s-, $Mg2p_{3/2}$- und $Zn2p_{3/2}$-Peaks zur Auswertung herangezogen.

$$c_x = \frac{I_x}{\Sigma \frac{I_i}{S_i}} \tag{7.1}$$

c_x: Konzentration des Elementes x
I_x: Peakfläche
S_i: Sensitivitätsfaktor des Elementes i

Hierbei wurde von etwaigen Verunreinigungen auf der Probe abgesehen und nur die Elemente Sauerstoff, Zink und Magnesium betrachtet. Es ergaben sich in den $Zn_{1-x}Mg_xO$-Nanosäulen Magnesiumkonzentrationen von:

Probennummer	Mg-Konzentration x
Zn217	0.063
Zn223	0.121

Tabelle 7.1: *Magnesiumkonzentrationen von ZnMgO-Nanosäulen mittels XPS.*

EDX[2]-Messungen entlang eines Stäbchens der Probe Zn223 konnten diese Resultate bestätigen. Allerdings waren hier Inhomogenitäten des Magnesiumgehaltes detektierbar, der in Richtung Ende des Stäbchens anstieg. Am Übergang von der ZnO-Nukleation zum ternären Material wurde x zu 0.015 bestimmt, in der Mitte des

[1]engl.: standard cube centimeter per minute; zu dt.: Standardkubikzentimeter pro Minute
[2]engl.: Energy-Dispersive X-Ray Analysis; zu dt.: Energiedispersive Röntgenanalytik

Stäbchens ein x von 0.07 nachgewiesen und am Ende war die Magnesiumkonzentration x = 0.115.

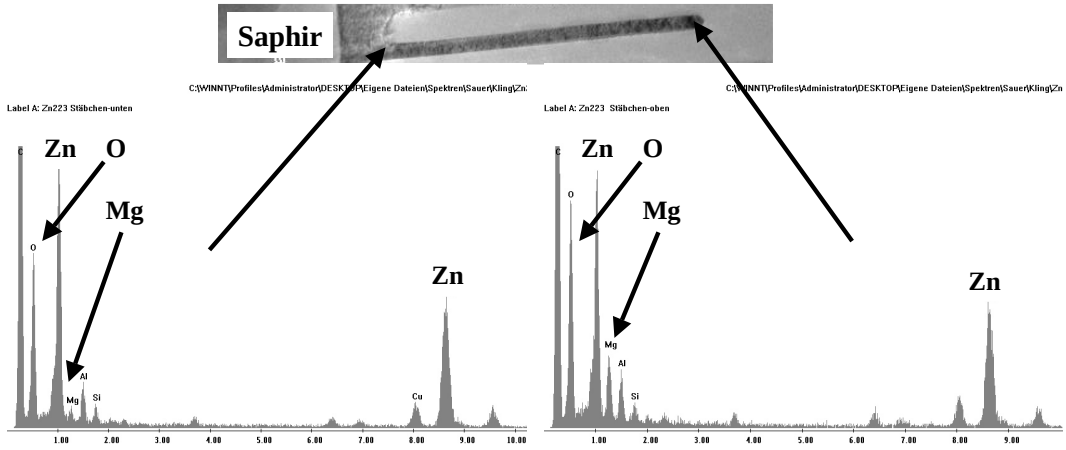

Abbildung 7.3: *EDX-Spektren am Anwachspunkt und am Ende einer magnesiumhaltigen ZnMgO-Nanosäule.*

Abb. 7.3 zeigt die jeweiligen EDX-Spektren am Anwachspunkt und am Ende des Stäbchens. Vergleicht man die Verhältnisse der Flächen der Magnesium- und Zinkpeaks, erkennt man deutlich, dass am Ende des Stäbchens mehr Magnesium eingebaut wird. Die zusätzlichen Signale von Silizium und Kupfer in den Spektren sind apparativ bedingt. Es handelt sich also nicht um Verunreinigungen des ZnO-Materials. Die bestimmte Magnesiumkonzentration von 11,5 % am Ende des Stäbchens stimmt sehr gut mit dem mittels XPS bestimmten Wert überein, da ja XPS als sehr oberflächensensitive Methode auch nur einige wenige Atomlagen an der Oberfläche analysiert. Der relativ niedrige Magnesiumanteil am Anwachspunkt kommt dadurch zustande, dass dort zunächst ja reines ZnO epitaxiert wurde und damit das Signal des binären ZnO-Materials detektiert wird.
Um zu überprüfen, ob das Magnesium auch eine Verschiebung der Bandlückenenergie bewirkt, wurden die Proben anschließend optisch untersucht.

7.2 Optische Analyse der ZnMgO-Nanostrukturen

Wiederum dienten PL-Messungen bei tiefen Temperaturen dazu, die optischen Eigenschaften der ZnMgO-Nanosäulen zu analysieren. Nach dem Wachstum unbehandelte Proben zeigten dabei allerdings nur die Lumineszenz im Energiebereich, der für binäre Strukturen typisch ist, also keine Blauverschiebung. Im bandkantennahen Bereich dominieren die Rekombination donatorgebundener Exzitonen. Zudem tritt bei E = 3.4 eV eine neue Linie auf, welche unabhängig von der Magnesiumkonzentration ist. Eine Verschiebung der Bandlückenenergie tritt nicht auf. Nach einem Ausheizschritt bei 850°C für 30 Minuten, entsteht jedoch ein neuer Emissionspeak

bei höheren Energien. Das Ausheizen fand in einem Sinterkörper aus ZnO statt, um einen Gegendruck an Sauerstoff sicherzustellen, um eine Ausdiffusion zu verhindern.

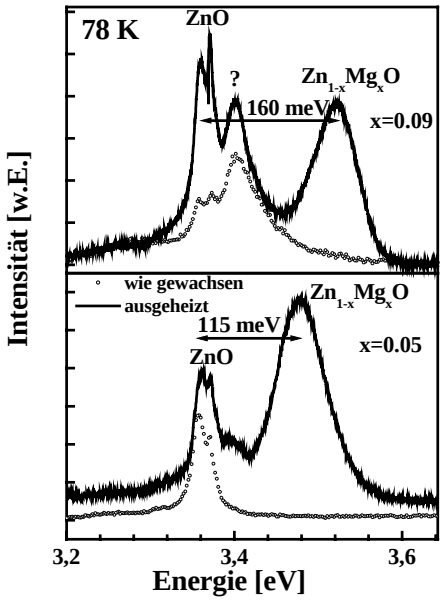

Abbildung 7.4: *PL-Spektren zweier $Zn_{1-x}Mg_xO$-Nanosäulenproben mit $x = 0.05$ und $x = 0.09$, direkt nach dem Wachstum und ausgeheizt.*

Die nach dem Ausheizschritt präsente neue Linie lässt, über die Verschiebung der Bandlückenenergie ΔE in Bezug auf die donator-gebundenen Exzitonenemission des binären ZnO-Materials, eine Bestimmung des nun aktiv eingebauten Magnesiumanteils in den Säulen zu [121] (Siehe Tabelle 7.2).

Probennummer	ΔE [meV]	Mg-Konzentration x
Zn217	115	0.05
Zn223	160	0.09

Tabelle 7.2: *Magnesiumkonzentrationen von ZnMgO-Nanosäulen mittels PL.*

Ein Grund dafür, dass das Magnesium nicht schon direkt nach dem Wachstum aktiv ist, könnte sein, dass es noch optisch passiviert ist. Ähnlich wie bei der Aktivierung der p-Dotierung in GaN mittels Magnesium, könnte der Ausheizschritt dazu nötig sein, um Wasserstoff auszutreiben, der das Magnesium passiviert. Gegen diese These spricht jedoch, dass magnesiumhaltige Schichten, die bei deutlich tieferen Temperaturen gewachsen wurden, eine Verschiebung des Bandlückenenergie auch schon direkt nach dem Wachstum zeigen [25]. Eine alternative Erklärung dazu wäre, dass sich das Magnesium beim Wachstum nicht direkt auf Gitterplätze einbaut, dies aber beim anschließenden Ausheizschritt geschieht.
Die Diskrepanz zwischen den ermittelten Konzentrationen aus den strukturellen und den optischen Messungen kann darin gegründet sein, dass sich das mittels XPS und EDX detektierte Magnesium nicht alles auf Gitterplätzen befindet. Eine andere Möglichkeit wäre, dass zunächst beim Wachstum ein Konzentrationsgradient in Richtung des Endes des Stäbchens entsteht (was durch EDX nahegelegt wird), sich

das Magnesium beim Ausheizen aber dann homogen verteilt. Gegen einen solchen Gradienten spricht jedoch, dass in den PL-Spektren kein breites Band bei höheren Energien auftritt, sondern nur ein Peak.
Zur weiteren Untersuchung des Ausheizverhaltens der ZnMgO-Nanosäulen wurde eine Serie durchgeführt. Es wurden dafür unterschiedliche Probenstücke 30 Minuten lang bei 850°C, 950°C, 1050°C ausgeheizt. Bei 1100°C wurde zudem ein Stück 120 Minuten erhitzt. Nach jedem dieser Schritte wurden die Proben in Bezug auf ihre Morphologie mittels SEM untersucht und zudem PL-Messungen daran durchgeführt.

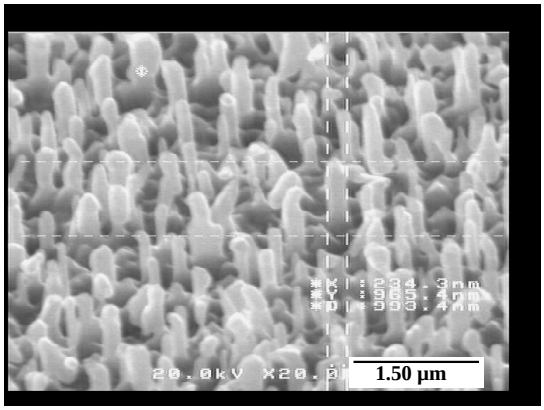

Abbildung 7.5: *REM-Aufnahme von ZnMgO-Nanosäulen, die bei* 1050° *C für* 30 *Minuten ausgeheizt wurden.*

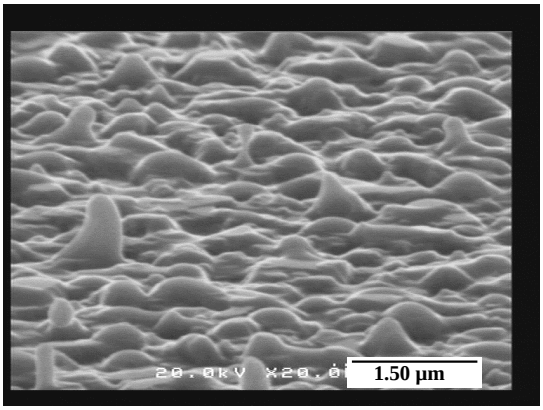

Abbildung 7.6: *REM-Aufnahme der Strukturen nach einem Ausheizschritt bei* 1100° *C für* 120 *Minuten.*

Die Form der Stäbchen bleibt bis zu einer Temperatur von 950°C unverändert. Ab 1050°C tritt eine Veränderung auf. Die Stäbchen beginnen zu „schmelzen", d. h. sie werden dicker und kürzer (Siehe Abb. 7.5). Nach dem letzten Ausheizschritt bei 1100°C für 120 Minuten sind keine Stäbchen mehr auf der Probe zu finden, sondern nur noch die zunächst hergestellte Nukleationsschicht (Siehe Abb. 7.5 und Abb. 7.6).

In der PL ist direkt nach dem Wachstum wieder kein Einfluss des Magnesiums sichtbar. Das Spektrum ist im bandkantennahen Bereich von donatorgebundenen Exzitonen des Zinkoxids dominiert. Nach dem ersten Ausheizschritt entsteht eine breite Bande, die ihr Maximum bei E=3.513 eV besitzt, das Magnesium wird also aktiviert (Siehe Abb. 7.7). Dies entspricht einer maximalen Magnesiumkonzentration von x=0.078 [25]. Bei 950°C geht das breite, blauverschobene Band in ein Spektrum über, das zwei Maxima besitzt und kein bandkantennahes Signal mehr von binärem ZnO zeigt (Siehe Abb. 7.8). Die Maxima liegen bei $E_{Max,1}$=3.413 eV (x_{Mg}=0.028; HWB[3]: 0.027 eV) und $E_{Max,2}$=3.484 eV (x_{Mg}=0.0633; HWB: 0.103 eV). Die zwei verschiedenen Konzentrationen legen nahe, dass sich das Magnesium zu unterschiedlichen Prozentsätzen in die Nukleationsschicht (durch Diffusion aus den Stäbchen) und in die Säulen einbaut, wobei der Peak bei den kleineren Energien der Nukleationsschicht zugeordnet werden kann. Im Vergleich zu den mittels

[3]Halbwertsbreite

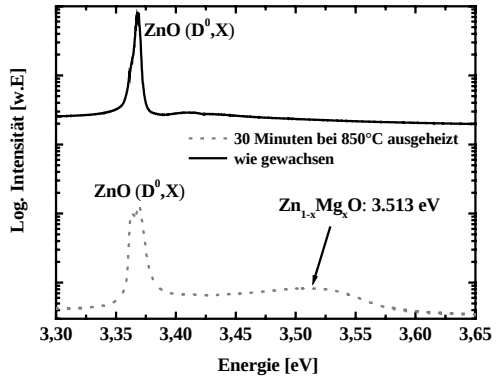

Abbildung 7.7: *PL-Spektren der wie gewachsenen und bei* 850°*C ausgeheizten ZnMgO-Nanosäulenproben.*

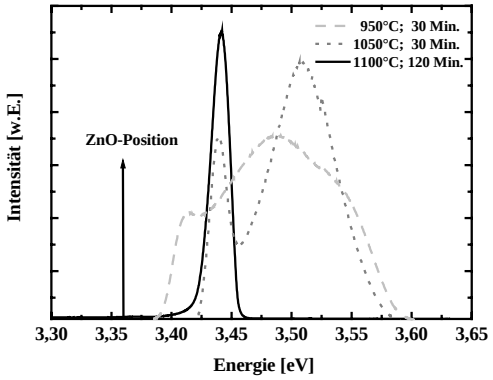

Abbildung 7.8: *PL-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizter Probenstücke.*

PL Messungen erhaltenen Mg-Konzentrationen liefert XPS wiederum einen höheren Wert. Dies liegt die Vermutung nahe, dass sich das Magnesium zum Ende der Stäbchen hin akkumuliert. Beim Ausheizen ändert sich die mittels XPS bestimmte Mg-Konzentration nicht.

Da die Nukleationsschicht zunächst bei hohen Wachstumstemperaturen ohne Magnesium gewachsen, während das Stäbchenwachstum bei tieferen Temperaturen unter Magnesiumangebot ablief, treten zwei unterschiedliche Mechanismen auf, die für die Blauverschiebung der Emissionswellenlänge verantwortlich sind:

- Diffusion von Magnesium in die zunächst binär gewachsene ZnO Nukleationsschicht. Hier ist der Magnesiumanteil geringer als in den Stäbchen, da das Material zunächst reines ZnO war und die Durchmischung so zu einem niedrigeren Mg-Gehalt führt als in den Stäbchen.

- Aktivierung des Magnesiums in den Stäbchen durch den Ausheizschritt. Dies tritt ab einer Temperatur von 850°C auf. Bei höheren Ausheiztemperaturen wird das Magnesium homogener verteilt, die Peaks in den Spektren werden schmaler.

Bei 1050°C tritt eine Änderung der Morphologie auf, die Stäbchen verbreitern sich und werden kürzer. In der PL verschieben sich die Maxima zu den Werten $E_{Max,1}$=3.439 eV (x_{Mg}=0.041; HWB: 0.016 eV) und $E_{Max,2}$=3.509 eV (x_{Mg}=0.076; HWB: 0.66 eV). Die geringeren Halbwertsbreiten deuten darauf hin, dass sich die Konzentrationsgradienten im Magnesiumgehalt abbauen.
Nach dem letzten Ausheizschritt bei 1100°C fuer 10 Minuten verschwindet der höherenergetische Peak im PL-Spektrum. Gleichzeitig finden sich auch keine Säulen mehr auf dem Substrat. Diese sind bei derart hohen Temperaturen abgedampft, oder

in die Nukleationsschicht „geschmolzen". Es bleibt , wie aus Abb. 7.8 zu ersehen ist, der Peak $E_{Max,1}$=3.44 eV (x_{Mg}=0.041; HWB: 0.015 eV) allein bestehen, der somit der verbleibenden Schichtstruktur zugeordnet werden kann.

Tabelle 7.3 fasst die Ergebnisse der Ausheizserie in Bezug auf die kristalline Qualität der Strukturen anhand der (0002)-Rockingkurve zusammen:

Ausheizschritt	HWB der (0002)- -Rockingkurve [Bog.sek.]	Struktur
wie gewachsen	954	Stäbchen
850°C für 30 Min.	840	keine Änderung
950°C für 30 Min.	812	keine Veränderung
1050°C für 30 Min.	710	„Aufschmelzen"
1100°C für 120 Min.	795	Schichtstruktur

Tabelle 7.3: *Einfluss des Ausheizens auf die Struktur und Halbwertsbreite der* (0002)-*Rockingkurve der ZnMgO-Nanosäulen.*

Auch die strukturelle Qualität der Nanosäulen wird durch das Ausheizen verbessert. Die zunächst schlechtere Kristallinität ist dabei auf die Wachstumstemperatur zurückzuführen, die für den Mg-Einbau im Vergleich zu binären Säulen erniedrigt werden musste.

Als Fazit kann somit konstatiert werden, dass es möglich ist mittels MOVPE ternäre ZnMgO-Nanosäulen mit Magnesiumkonzentrationen von bis zu 10% herzustellen. Hierzu ist jedoch eine Erniedrigung der Wachstumstemperatur auf 700°C nötig. Dies spiegelt sich in einem geringerem Ordnungsgrad und einer schlechteren kristallinen Güte der Strukturen wieder. Dies wurde durch die HRXRD-Analyse nachgewiesen. Direkt nach dem Wachstum ist das eingebaute Magnesium optisch passiviert. Eine Verschiebung der Bandlückenenergie tritt erst nach Ausheizschritten bei einer Temperatur von mindestens 850°C auf. Desweiteren bleibt die Struktur der Stäbchen bis zu einer Ausheiztemperatur von 950°C unverändert. Ab 1050°C erfolgt ein „Schmelzen" der Säulen, die kürzer und dicker werden. Das Einsetzen einer Diffusion des Magnesiums in die zunächst binäre ZnO-Nukleationsschicht konnte zudem durch PL-Untersuchungen belegt werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Der Titel und das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von Nanostrukturen auf ZnO-Basis mittels MOVPE. Für diesen Zweck wurden nach den einleitenden Worten in Kapitel 1 die Charakteristika und Eigenschaften des Materialsystems vorgestellt. Dieses ist prädestiniert für optoelektronische Bauelemente. Gleichzeitig ist ZnO hervorragend dafür geeignet, es nanostrukturierter Form herzustellen. Der Vorteil gegenüber Nanostrukturen bestehend aus anderen Materialsystemen ist in Bezug auf optische Anwendungen darin zu sehen, dass die Oxidation der Oberfläche keine Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften hat. Aufgrund des großen Oberflächen- zu Volumenverhältnisses von Nanostrukturen kann die Oxidation der Oberfläche bei Materialien, wie z.B. GaAs, zu nichtstrahlenden Oberflächenrekombinationen führen. Dieses Problem tritt klarerweise bei ZnO nicht auf.
Die Herstellung erfolgte durch selbstorganisiertes Wachstum mittels MOVPE. Hierzu wurde anders als bei dem weit verbreiteten sogenannten VLS-Wachstumsmechanismus kein metallischer Katalysator verwendet und es kommt somit zu keinen metallischen Verunreinigungen durch das Eindiffundieren des Metalls in das Halbleitermaterial. Der Vorteil dieser selbstorganisierten „bottom-up"-Methode liegt darin, dass, anders als bei der Herstellung von Nanostrukturen mittels eines „top-down"-Ansatzes, keine aufwändigen Lithographieschritte notwendig sind, um die Strukturen zu definieren. Die verwandte Epitaxiemethode der MOVPE bot zudem ein großes Maß an Flexibilität und eine hervorragende Reproduzierbarkeit. So konnten neben binären Material auch dotierte und ternäre ZnO-basierende Nanosäulen fabriziert, und deren Eigenschaften untersucht werden.
Zu Beginn der Bemühungen binäres ZnO in Form von Nanostrukturen mittels MOVPE herzustellen stand die Frage nach geeigneten Bedingungen, um anisotropes Wachstum zu realisieren. Dies erforderte die Optimierung einer Vielzahl unabhängiger Prozessparameter und die Wahl eines adäquaten Substratmaterials. Für die Fertigung von parallel ausgerichteten Nanosäulen mit Durchmessern von ca. 50 nm und einer Länge von ca. 5 μm konnten folgende Parameter bestimmt werden:

- Gruppe VI-Precursor: N_2O
- Substrat : a-plane Saphir
- Wachstumsstart: 950°C
- Wachstumstemperatur: 950°C
- VI:II-Flussverhältnis: 60
- Reaktordruck: 200 mbar

Röntgenuntersuchungen bestätigten ein paralleles c-achsenorientiertes Wachstum der Säulen senkrecht zum a-plane Saphir-Substratmaterial. Die senkrechte Ausrichtung der Strukturen hat ihren Grund dabei in den speziellen Größenverhältnissen der a-Gitterkonstanten von ZnO und der c-Gitterkonstanten von Saphir, die über den Faktor 4 miteinander verknüpft sind. Die Säulen besitzen zudem eine 6-zählige Symmetrie und stehen zum Großteil bezüglich ihrer Facettenflächen parallel zueinander.
Es wurde zudem ein Modell entwickelt, das den Bildungsmechanismus der Nanosäulen beschreibt. Hier flossen Betrachtungen ein, die sich mit der Nukleationstheorie auf Whiskern befassen und in einem zweiten Schritt das anisotrope quasi eindimensionale Wachstum erklärbar machen.
Daraufhin wurden die Ergebnisse einer Vielzahl von Untersuchungsmethoden vorgestellt. Mittels HRXRD und speziell der Analyse der Halbwertsbreiten der (0002)-Rockingkurven, welche im Bereich von 600 Bogensekunden liegen, konnte eine hervorragende kristalline Qualität dieser Säulen nachgewiesen werden. Zudem zeigte die Röntgenanalyse, dass die Säulen unverspannt aufwachsen. Darüber hinaus besitzen sie sehr gute optische Eigenschaften. Die Halbwertsbreiten der Rekombinationslinien neutraler donatorgebundener Exzitonen liegen mit $\Delta E \leq 0.4$ meV im Bereich derer von ZnO-Volumenmaterial und auch die spekralen Positionen stimmen mit denen aus dem Volumenmaterial überein. Durch Verspannungen induzierte Verschiebungen treten nicht auf.
Auf der Grundlage des binären Materials konnten dessen Eigenschaften gezielt durch die Zugabe von Dotierstoffen verändert werden. Hierzu standen Precursormaterialien für den Einbau von Gallium, Indium und Vanadium zur Verfügung. Betrachtet man zunächst den Einbau von Gallium und Indium, konnten durch das Dotieren die Durchmesser der Nanosäulen vergrößert werde. Im Falle von Indium war es sogar möglich, die Stäbchen zusammenwachsen zu lassen. Diese Strukturen könnten z. B. als flexible Substrate für die Epitaxie von ZnO-Schichten dienen. Auftretende Verspannungseffekte könnten so durch die unterliegenden Säulen ausgeglichen werden. Weiterhin ließen sich die optischen Eigenschaften im Vergleich zu binärem Material verändern. In Stäbchen die mit Gallium dotiert waren, dominierte in den Spektren des bandkantennahen Bereiches die sogenannte I_8-Rekombinationslinie, in mit Indium dotierten Säulen, die I_9-Linie. Somit konnte die in der Literatur gängige Zuordnung dieser Linien als Rekombination neutraler

Exzitonen (D^0X), die an Gallium- bzw. Indiumdonatoren gebunden sind, bestätigt werden [75].
In einem nächsten Schritt konnten durch den Einbau von Vanadium in die ZnO-Matrix die Nanosäulen mit magnetischen Eigenschaften versehen werden. SQUID-Untersuchungen belegten das Vorhandensein einer ferromagnetischen Phase bis oberhalb der Raumtemperatur. Da jedoch auch das Saphir-Substratmaterial ferromagnetische Signale lieferte, waren MFM-Messungen nötig, um den Ferromagnetismus den ZnO:V-Säulen zuordnen zu können. Die Analyse des Phasensignals dieser Messungen unter Verwendung einer hartmagnetischen Spitze lieferte dabei Anhaltspunkte für die Existenz magnetischer Domänen, die vertikal übereinander angeordnet sind. Anwendungen solcher magnetischer Nanostäbchen könnten eine örtlich definierte Spininjektion aus den Stäbchen in Substratmaterialien, wie z.B. Silizium, sein.
Als erster Schritt in Richtung vertikalem „band-gap-engineering" wurden zudem magnesiumhaltige, ternäre ZnMgO-Säulen erzeugt. Durch den Einbau von Magnesium lässt sich die Bandlücke von ZnO in Richtung höherer Werten verschieben. Magnesiumkonzentrationen von bis zu 9% konnten erreicht werden und wurden mittels der Verschiebung der Bandkantenenergie, von bis zu 160 meV im Vergleich zu binärem Material, bestimmt. EDX- und XPS-Messungen lieferten einen etwas höheren Wert und gaben zusätzlich Aufschluss über einen Konzentrationsgradienten innerhalb eines Stäbchens bezüglich des Mg-Gehaltes. Die Verschiebung der Bandlückenenergie trat allerdings erst nach einem Ausheizschritt bei Temperaturen oberhalb der Wachstumstemperatur auf. Gleichzeitig trat eine Diffusion des Magnesiums in die zunächst aus binären ZnO hergestellte Nukleationsschicht auf. Es wurden Mechanismen diskutiert, die diese Verhalten erklären könnten. Eine endgültige Klärung dieses Effektes konnte im Rahmen dieser Arbeit aber nicht erlangt werden und gibt Anlass zu weiteren Untersuchungen.
Als Fazit kann somit konstatiert werden, das es möglich war, zunächst binäre ZnO-Nanosäulen mittels MOVPE selbstorganisiert und ohne Verwendung eines Katalysators herzustellen. Diese Strukturen zeigten exzellente optische und strukturelle Eigenschaften. Hierzu wurden geeignete Prozessparameter gefunden und ein Modell des anisotropen Wachstums entwickelt. Auf dieser Grundlage konnten mit Gallium und Indium dotierte Säulen epitaxiert werden. Auch die Fabrikation von magnetischem ZnO:V-Material war erfolgreich. Mittels Magnesium konnte schließlich die Bandkante von ZnO weiter in Richtung des ultravioletten Spektralbereiches verschoben werden.
Auf dieser geschaffenen Basis sind weitere interessante Anwendungen denkbar. Ein solches Beispiel soll hier als Ausblick der Arbeit dienen. Hierbei handelt es sich um den Versuch der Herstellung einer Heterostruktur. ZnO-Nanostäbchen wurden als Ausgangsmaterial verwendet und versucht, diese in einem zweiten Schritt mit GaN zu ummanteln. Denkbar wäre hierbei z. B. ein p-Dotierung des äußeren GaN-Mantels. Durch die intrinsische n-Dotierung des ZnO-Materials könnte so ein lateraler p-n-Heteroübergang geschaffen werden. Damit wäre das Problem umgangen, dass ZnO zum jetzigen Zeitpunkt der Forschung noch nicht

reproduzierbar p-dotierbar ist.

Auch ein nachträgliche Entfernen des inneren ZnO-Kerns wäre möglich. Dies kann durch Ätzen mittels Wasserstoff geschehen und man hätte auf diese Weise hohle GaN-Nanoröhren geschaffen.
Abb. 8.1 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Struktur. Auch eine TEM-Aufnahme der gewachsenen Probe ist dargestellt.

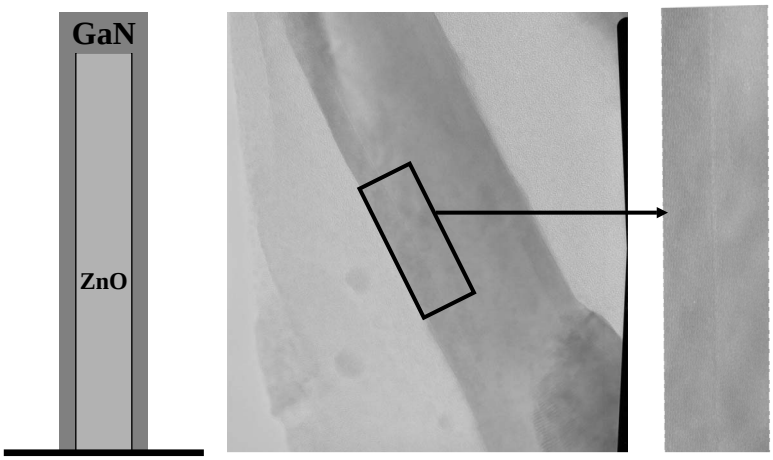

Abbildung 8.1: *Schematische Darstellung einer GaN-ZnO-Nanosäule, sowie die gewachsene Probe.*

Man sieht in der Querschnittsaufnahme deutlich die Grenzlinie zwischen dem ZnO-Kern und der vermeintlichen GaN-Ummantelung. Die PL-Analyse zeigte jedoch kein Übergänge 2. Art zwischen dem ZnO und dem Material des außenliegenden Zylinder. Erklärt kann dies dadurch werden, dass die Ummantelung nicht wie beabsichtigt aus GaN besteht, sondern, wie TEM-Untersuchungen in Bezug auf die Gitterkonstanten nahe legen, aus Galliumoxid besteht. Durch eine Optimierung des Prozesses ist es aber sicher möglich, solche Heterostrukturen definiert zu epitaxieren und somit ihr Potenzial auszuschöpfen.

Literaturverzeichnis

[1] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**:56–58, 1991.

[2] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber. Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science*, **293**:1289–1292, 2001.

[3] M. K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, and E. C. Dickey. Bulk synthesis of silicon nanowires using a low-temperature vapor-liquid-solid method. *Applied Physics Letters*, **79**(**10**):1546–1548, 2001.

[4] G. Gu, M. Burghard, G. T. Kim, G. S. Dusberg, P. W. Chiu, V. Krstic, S. Roth, and W. Q. Han. Growth and electrical transport of germanium nanowires. *Journal of Applied Physics*, **90**(**11**):5747–5751, 2001.

[5] U. Krishnamachari, M. Borgstrom, B. J. Ohlsson, N. Panev, L. Samuelson, W. Seifert, M. W. Larsson, and L. R. Wallenberg. Defect-free InP nanowires grown in [001] direction on InP (001). *Applied Physics Letters*, **85**(**11**):2077–2079, 2004.

[6] Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, and F. Phillipp. Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties. *Applied Physics Letters*, **76**(**15**):2011–2013, 2000.

[7] C. Thelander, T. Martensson, M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson. Single-electron transistors in heterostructure nanowires. *Applied Physics Letters*, **83**(**10**):2052–2054, 2003.

[8] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhonand K.-H. Kim, and C. M. Lieber. Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks. *Science*, **294**:1313–1317, 2001.

[9] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi, and H. Kakibayashi. Growth and optical properties of nanometer-scale GaAs and InAs whiskers. *Journal of Applied Physics*, **77**(**2**):447–462, 1995.

[10] M. H. Huang, H. Feick S. Mao and, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*, **292**:1897–1899, 2001.

[11] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C. M. Lieber. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, **421**:241–245, 2003.

[12] H. Wilmer, M. Kurtz, K. V. Klementiev, O. P. Tkachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, C. Wöll, and M. Muhler. Methanol synthesis over ZnO: A structure-sensitive reaction? *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5**(**20**):4736–4742, 2003.

[13] S. Bose and A. K. Barua. The role of ZnO:Al films in the performance of amorphous-silicon based tandem solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **32**:213–218, 1999.

[14] S. Ono, O. Yamazaki, K. Ohji, K. Wasa, and S. Hayakawa. Saw resonators using rf-sputtered ZnO films on glass substrates. *Applied Physics Letters*, **33**(**3**):217–218, 1978.

[15] N. W. Emanetoglu, J. Zhu, Y. Chen, J. Zhong, Y. Chen, and Y. Lu. Surface acoustic wave ultraviolet photodetectors using epitaxial ZnO multilayers grown on r-plane sapphire. *Applied Physics Letters*, **85**(**17**):3702–3704, 2004.

[16] B. S. Panwar. Characteristics of surface acoustic wave convolver in the monolithic metal-zinc oxide-silicon nitride-silicon dioxide-silicon structure. *Applied Physics Letters*, **80**(**10**):1832–1834, 2002.

[17] W. S. Hu, Z. G. Liu, R. X. Wu, Y.-F. Chen, W. Ji, T. Yu, and D. Feng. Preparation of piezoelectric-coefficient modulated multilayer film ZnO/Al_2O_3 and its ultrahigh frequency resonance. *Applied Physics Letters*, **71**(**4**):548–550, 1997.

[18] S. Ezhilvalavan and T. R. N. Kutty. High-frequency capacitance resonance of ZnO-based varistor ceramics. *Applied Physics Letters*, **69**(**23**):3540–3542, 1996.

[19] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wong, and J. B. Ketterson. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn. *Applied Physics Letters*, **75**(**18**):2761–2763, 1999.

[20] G. A. Rozgonyi and W. J. Polito. Preparation of ZnO thin films by sputtering of the compound in oxygen and argon. *Applied Physics Letters*, **8**(**9**):220–221, 1966.

[21] Y. Zhang, B. Lin, X. Sun, and Z. Fu. Temperature-dependent photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films grown on Si (100) substrates by the sol-gel process. *Applied Physics Letters*, **86**(**13**):131910, 2005.

[22] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok, and T.-Y. Seong. Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers. *Applied Physics Letters*, **76**(**5**):550–552, 2000.

[23] S. Desgreniers. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Physical Review B*, **58**(**21**):14102–14105, 1998.

[24] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Physical Review B*, **53**(**21**):11425–11438, 1996.

[25] Th. Gruber. *ZnO basierende Halbleiterheterostrukturen*. Dissertation, 2003.

[26] J. L. Birman. Polarization of Fluorescence in CdS and ZnS Single Crystals. *Physical Review Letters*, **2**:157–159, 1959.

[27] D. G. Thomas. The Exciton Spectrum of Zinc Oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **15**:86, 1960.

[28] D. C. Reynolds, C. W. Litton, and T. C. Collins. Zeeman Effects in the Edge Emission and Absorption of ZnO. *Physical Review*, **140**:A1726–A1734, 1965.

[29] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch. Valence-band ordering in ZnO. *Physical Review B*, **60**:2340–2344, 1999.

[30] Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, and D. C. Reynolds. Exciton Spectrum of ZnO. *Physical Review*, **143**:512–519, 1966.

[31] K. Hümmer. Interband magnetoreflection of ZnO. *Physica Status Solidi B*, **56**:249, 1973.

[32] W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, and B. K. Meyer. Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO. *Physical Review B*, **65**:75207–75219, 2002.

[33] S. N. Mohammad, A. A. Salvador, and H. Morcok. Emerging gallium nitrid based devices. *Proceedings IEEE*, **38**:1305–1355, 1995.

[34] S. Strite and H. Morcok. GaN, AlN, InN: A review. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **10**:1237–1266, 1992.

[35] U. Rössler. *Semiconductors: B: II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, volume III. Springer, 1999.

[36] J. H. Edgar. *Properties of Group III Nitrides*. EMIS Datareview Series, 1994.

[37] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, and H. Koinuma. Band gap engineering based on $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Cd_yZn_{1-y}O$ ternary alloy films. *Applied Physics Letters*, **78**(**9**):1237–1239, 2001.

[38] C. Niemeyer. DNA als Konstruktionsprinzip für die Nanotechnologie. *Nachrichten aus der Chemie*, **48**(**12**):1466–1470, 2000.

[39] L. Schubert, P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gosele, and T. Y. Tan. Silicon nanowhiskers grown on <111>Si substrates by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **84**(24):4968–4970, 2004.

[40] J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, and Z. F. Ren. Hierarchical oxide nanostructures. *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 2004.

[41] T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Geol, A. M. Viano, P. C. Gibbons, and W. E. Buhro. Solution-Liquid-Solid Growth of Crystalline III-V Semiconductors: An Analogy to Vapor-Liquid-Solid Growth. *Science*, **270**:1791, 1995.

[42] W. Han, S. Fan, Q. Li, B. Gu, X. Zhang, and D. Yu. Synthesis of silicon nitride nanorods using carbon nanotube as a template. *Applied Physics Letters*, **71**(**16**):2271–2273, 1997.

[43] E. Leobandung, L. Guo, Y. Wang, and S. Y. Chou. Observation of quantum effects and Coulomb blockade in silicon quantum-dot transistors at temperatures over 100 K. *Applied Physics Letters*, **67**(**7**):938–940, 1995.

[44] T. Ono, H. Saitoh, and M. Esashi. Si nanowire growth with ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy. *Applied Physics Letters*, **70**(**14**):1852–1854, 1997.

[45] C. X. Xu, X. W. Sun, X. H. Zhang, L. Ke, and S. J. Chua. Photoluminescent properties of copper-doped zinc oxide nanowires. *Nanotechnology*, **15**:856–861, 2004.

[46] X. Wang, Y. Ding, C. J. Summers, and Z. Lin. Large-Scale Synthesis of Six-Nanometer-Wide ZnO Nanobelts. *Journal of Physical Chemistry B*, **108**:8773–8777, 2004.

[47] C. H. Kwon, H. K. Hong, D. H. Yun, K. Lee, S. T. Kim, Y. H. Roh, and B. H. Lee. Thick-film zinc-oxide gas sensor for the control of lean air-to-fuel ratio in domestic combustion systems. *Sensors and Actuators B*, **24-25**:610–613, 1995.

[48] M. P. Roe, B. Wacogne, and C. N. Pannell. High-efficiency all-fiber phase modulator using an annular zinc oxide piezoelectric transducer. *IEEE Photonic Technology Letters*, **8**:1026–1028, 1996.

[49] Z. R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang. Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation. *Advanced Functional Materials*, **13**(**1**):9–24, 2003.

[50] P. Yu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa. Room-temperature gain spectra and lasing in microcrystalline ZnO thin films. *Jornal of Crystal Growth*, **194-195**:601–604, 1998.

[51] Z. Fan, D. Wang, P.-C. Chang, W.-Y. Tseng, and J. G. Lu. ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property. *Applied Physics Letters*, **85**(**24**):5923–5925, 2004.

[52] M. S. Arnold, P. Avouris, Z. W. Pan, and Z. L. Wang. Field-Effect Transistors Based on Single Semiconducting Oxide Nanobelts. *Journal of Physical Chemistry B*, **107**(**3**):659–663, 2003.

[53] J. Q. Xu, Y. Q. Pan, Y. A. Shun, and Z.-Z. Tian. Grain Size Control and Gas Sensing Properties of ZnO Gas Sensors. *Sensors and Actuators B*, **66**:277–279, 2000.

[54] G. S. T. Rao and D. T. Rao. Gas Sensitivity of ZnO Based Thick Sensor to NH_3 at Room Temperature. *Sensors and Actuators B*, **55**:166–169, 1999.

[55] Z. Fan and J. G. Lu. Gate-refreshable nanowire chemical sensors. *Applied Physics Letters*, **86**(**12**):123510, 2005.

[56] Q. H. Li, Y. X. Liang, Q. Wan, and T. H. Wang. Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors. *Applied Physics Letters*, **85**(**26**):6389–6391, 2004.

[57] B. S. Kang, F. Ren, Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, and S. J. Pearton. ph measurements with single ZnO nanorods integrated with a microchannel. *Applied Physics Letters*, **86**(**11**):112105, 2005.

[58] X. Bai, E. G. Wang, P. Gao, and Z. L.Wang. Measuring the Work Function at a Nanobelt Tip and at a Nanoparticle Surface. *Nano Letters*, **3**(**8**):1147–1150, 2003.

[59] W. L. Hughes and Z. L. Wang. Nanobelts as nanocantilevers. *Applied Physics Letters*, **82**(**17**):2886–2888, 2003.

[60] A. C. Jones and P. O'Brien. *CVD of Compound Semiconductors*. VCH, 1997.

[61] G. B. Stringfellow. *Organometallic vapor phase epitaxy*. Academic Press, 1989.

[62] Y. W. Heo, M. Kaufman, K. Pruessner, K. N. Siebein, D. P. Norton, and F. Ren. ZnO/cubic (Mg,Zn)O radial nanowire heterostructures. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, **80**(**2**):263–266, 2005.

[63] Y. W. Heo, C. Abernathy, K. Pruessner, W. Sigmund, D. P. Norton, M. Overberg, F. Ren, and M. F. Chisholm. Structure and optical properties of cored wurtzite (Zn,Mg)O heteroepitaxial nanowires. *Journal of Applied Physics*, **96**(**6**):3424–3428, 2004.

[64] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe, and H. Takasu. Uniaxial locked epitaxy of ZnO on the a face of sapphire. *Applied Physics Letters*, **77**(**12**):1801–1803, 2000.

[65] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, and S. Niki. Nitrogen-induced defects in ZnO:N grown on sapphire substrate by gas source MBE. *Journal of Crystal Growth*, **209**:526–531, 2000.

[66] Y. J. Kim, Y. T. Kim, H. K. Yang, J. C. Park, J. I. Han, Y. E. Lee, and H. J. Kim. Epitaxial growth of ZnO thin films on R-plane sapphire substrate by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **15**(**3**):1103–1107, 1997.

[67] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. McCready, M. H. Engelhard D. Gaspar, J. W. Rogers Jr., K. Krishnan, D. R. Gamelin, and S. A. Chambers. Epitaxial growth and properties of cobalt-doped ZnO on alpha-Al_2O_3 single-crystal substrates. *Physical Reviev B 70*, **70**:055424, 2004.

[68] J. M. Blakely and K. A. Jackson. Growth of crystal whiskers. *The Journal of Chemical Physics*, **37**(**2**):428–430, 1962.

[69] W. K. Burton, N. Cabrera, and R. C. Frank. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Royal Society of London Philosophical Transactions*, **A243**:299–358, 1951.

[70] G. W. Sears. A growth mechanism for mercury whiskers. *Acta Metallurgica*, **3**(**4**):361–366, 1955.

[71] L. Wang, H. Wada, and L. F. Allard. Synthesis and characterization of SiC whiskers. *Journal of Materials Research*, **7**(**1**):148–163, 1992.

[72] N. Cabrera and W. K. Burton. Crystal Growth and Surface Structures. *Discussion of the Faraday Society*, **5**:40–48, 1949.

[73] B. Lewis. *Crystal Growth*. Pergamon, 1980.

[74] X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R. P. H. Chang. Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, **95**(**6**):3141–3147, 2004.

[75] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *Physica Status Solidi B*, **241**(**2**):231–260, 2004.

[76] Diverse Autoren. *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, volume 41 Subvolume B. Springer-Verlag GmbH, 1999.

[77] J. Gutowski, N. Presser, and I. Broser. Acceptor-exciton complexes in ZnO: A comprehensive analysis of their electronic states by high-resolution magnetooptics and excitation spectroscopy. *Physical Review B*, **38**:9746–9758, 1988.

[78] K. Thonke, Th. Gruber, N. Teofilov, R. Schönfelder, A. Waag, and R. Sauer. Donor–acceptor pair transitions in ZnO substrate material. *Physica B: Condensed Matter*, **308-310**:945–948, 2001.

[79] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, and B. K. Meyer. Hydrogen: a relevant shallow donator in zinc oxide. *Physical Review Letters*, **88**(**4**):045504, 2002.

[80] E. V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, C. G. van de Walle, and R. Helbig. Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy. *Physical Review B*, **66**:165205, 2002.

[81] K. Thonke, N. Kerwien, A. Wysmolek, M. Potemski, A. Waag, and R.Sauer. Magneto-PL study of donors in ZnO substrates. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **719**:F2.4.1, 2002.

[82] M. Schilling, R. Helbig, and G. Pensl. Bound exciton luminescence of argon- and aluminum-implanted zinc oxide. *Journal of Luminescence*, **33**:201–212, 1985.

[83] C. Gonzales, D. Block, R. T. Cox, and A. Hervé. Magnetic resonance studies of shallow donors in zinc oxide. *Journal of Crystal Growth*, **59**(357-362), 1982.

[84] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wenisch, T. Yao, and D. C. Look. Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **77**(**23**):3761–3763, 2000.

[85] Y. W. Yang, L. D. Zhang, X. S. Peng, Z. Q. Chu, and C. H. Liang. Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties. *Jornal of Crystal Growth*, **234**:171–175, 2002.

[86] X. W. Sun and H. S. Kwok. Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, **86**(**1**):408–411, 1999.

[87] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung, and G.-C. Yi. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. *Applied Physics Letters*, **80**(**22**):4232–4234, 2002.

[88] B. K. Meyer, J. Sann, D. M. Hofmann, C. Neumann, and A. Zeuner. Shallow donors and acceptors in ZnO. *Semiconductors Science and Technology*, **20**(**4**):62–66, 2005.

[89] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, **61**:15019–15027, 2000.

[90] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of Applied Physics*, **79**(**10**):7983–7990, 1996.

[91] K. Park, J.-S. Lee, M.-Y. Sung, and S. Kim. Structural and Optical Properties of ZnO Nanowires Synthesized from Ball-Milled ZnO Powders. *Japanese Journal of Applied Physics*, **41**(**12**):7317–7321, 2002.

[92] Y. Dai, Y. Zhang, Y. Q. Bai, and Z. L. Wang. Bicrystalline zinc oxide nanowires. *Chemical Physics Letters*, **375**:96–101, 2003.

[93] C. Klingshirn and H. Haug. Optical properties of highly excited direct gap semiconductors. *Physics Reports*, **70**(**5**):315–398, 1981.

[94] C. Klingshirn. The luminescence of ZnO under high one- and two-quantum excitation. *Physica Status Solidi B*, **71**(**2**):547–559, 1975.

[95] J. M. Hvam. Excitonic molecule transitions in ZnO. *Physica Status Solidi B*, **93**(**2**):581–590, 1976.

[96] H. J. Ko, Y. F. Chen, T. Yao, K. Miyajima, A. Yamamoto, and T. Goto. Biexciton emission from high-quality ZnO films grown on epitaxial GaN by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **77**(**4**):537–539, 2000.

[97] J. R. Knutson, J. M. Beechem, and L. Brand. Simultaneous analysis of multiple fluorescence decay curves: A global approach. *Chemical Physics Letters*, **102**(**9**):501–507, 1983.

[98] L. C. Andreani, F. Tassone, and F. Bassani. Radiative lifetime of free excitons in quantum wells. *Solid State Communications*, **77**(**9**):641–645, 1991.

[99] H. Priller, J. Brückner, Th. Gruber, C. Klingshirn, H. Kalt, A. Waag, H. J. Ko, and T. Yao. Comparison of linear and nonlinear optical spectra of various ZnO epitaxial layers and of bulk material obtained by different experimental techniques. *Physica Status Solidi B*, **241**(**3**):587–590, 2004.

[100] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, **287**:1019–1022, 2000.

[101] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, O. Guillen, B. Johansson, and A. Gehring. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. *Nature Materials*, **2**:673–677, 2003.

[102] N. A. Theodoropoulou, A. F. Hebard, D. P. Norton, J. D. Budai, L. A. Boatner, J. S. Lee, Z. G. Khim, Y. D. Park, M. E. Overberg, S. J. Pearton, and R. G. Wilson. Ferromagnetism in Co- and Mn-doped ZnO. *Solid-State Electronics*, **47**:2231–2235, 2003.

[103] H. Saeki, H. Tabata, and T. Kawai. Magnetic and Electric Properties of Vanadium Doped ZnO Films. *Solid State Communications*, **120**:439–443, 2001.

[104] H. D. Sun, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma. Phonon replicas in ZnO/ZnMgO multiquantum wells. *Journal of Applied Physics*, **91**(**10**):6457–6460, 2002.

[105] B. P. Zhang, N. T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki, and N. Usami. Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, **83**(**8**):1635–1637, 2003.

[106] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, **81**(**10**):1830–1832, 2002.

[107] J. Chen and T. Fujita. Ultraviolet Photoluminescence of ZnO Thin Film Prepared by Vapor Phase Growth Using a Metallic Zinc Source. *Japanese Journal of Applied Physics*, **41**:L203–L205, 2002.

[108] A. Zeuner, H. Alves, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboeck, M. Strassburg, and M. Dworzak. Optical Properties of the Nitrogen Acceptor in Epitaxial ZnO. *Physica Status Solidi B*, **234**(**3**):R7–R9, 2002.

[109] H. J. Fan, R. Scholz, M. Zacharias, U. Gosele, F. Bertram, D. Forster, and J. Christen. Local luminescence of ZnO nanowire-covered surface: A cathodoluminescence microscopy study. *Applied Physics Letters*, **86**(**2**):023113, 2005.

[110] F. Bertram, S. Srinivasan, L. Geng, F. A. Ponce, T. Riemann, and J. Christen. Microscopic correlation of redshifted luminescence and surface defects in thick $In_xGa_{1-x}N$ layers. *Applied Physics Letters*, **80**(**19**):3524–3526, 2002.

[111] Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, M. J. McDermott, M. A. Rodriguez, H. Konishi, and H. Xu. Complex and oriented ZnO nanostructures. *Nature Materials*, **2**:821–826, 2003.

[112] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, and T. P. Russell. Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates. *Science*, **290**:2126–2129, 2000.

[113] H. Ohno. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*, **281**:951–956, 1998.

[114] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature*, **402**:787–790, 1999.

[115] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature*, **402**:790–792, 1999.

[116] Th. Gruber, M. Keim, R. Fiederling, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, and A. Waag. Electron spin manipulation using semimagnetic resonant tunneling diodes. *Applied Physics Letters*, **78**(**8**):1101–1103, 2001.

[117] D. S. Han, J. Park, K. W. Rhie, S. Kim, and J. Chang. Ferromagnetic Mn-doped GaN nanowires. *Applied Physics Letters*, **86**(**3**):032506, 2005.

[118] Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, and A. Waag. ZnMgO epilayers and ZnO-ZnMgO quantum wells for optoelectronic applications in the blue and UV spectral region. *Applied Physics Letters*, **84**(**26**):5359–5361, 2004.

[119] R. Kling, C. Kirchner, Th. Gruber, F. Reuss, and A. Waag. Analysis of ZnO and ZnMgO nanopillars grown by self-organization. *Nanotechnology*, **15**(**8**):1043–1046, 2004.

[120] W. I. Park, G. C. Yi, M. Kim, and S. J. Pennycook. Quantum Confinement Observed in ZnO/ZnMgO Nanorod Heterostructures. *Advanced Materials*, **15**(**6**):526–529, 2003.

[121] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, M. Sumiya, S. Fuke, T. Yasuda, and Y. Segawa. Double heterostructure based on ZnO and $Mg_xZn_{1-x}O$. *Materials Science Forum*, **264-268**:1463–1466, 1998.

Abbildungsverzeichnis

1.1 *Das Wurtzitgitter.* 7

1.2 *Schematische Bandstruktur von ZnO am Gamma-Punkt.* 8

1.3 *Bandlücken direkter Halbleiter als Funktion der lateralen Gitterkonstanten aus [33], [34], [35], [36].* 9

2.1 *Schematische Darstellung eines Speichermediums auf DNA-Basis.* . . 13

2.2 *Schematische Darstellung eines Lithographieprozesses.* 14

2.3 *Schematische Darstellung des VLS-Wachstumsmechanismus.* 15

2.4 *Schematische Darstellung eines binären Phasendiagrammes bei der Legierungsbildung von Katalysator und Quellmaterial beim VLS-Prozess.* 16

2.5 *Verschiedenartige mittels MOVPE in Ulm hergestellte Nanostrukturen aus ZnO.* 17

2.6 *Elektronenmikroskopische Aufnahme der ZnO-Nanodrähte zusammen mit Emissionsspektren bei Raumtemperatur. Stimulierte Emission tritt bei optischen Pumpleistungen von* $40 - 100\ kW/cm^2$ *auf.* 18

2.7 *a) Ultradünne Nanodrähte verschiedener Längen als Cantilever auf einem Siliziumchip. b)Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Nanodraht-Cantilevers (aus[59]).* 20

3.1 *Schematischer Aufbau der Aixtron AIX* 200 *RF-Anlage.* 23

3.2 *Transport- und Reaktionsprozesse während des MOVPE-Wachstums.* . 27

3.3 *Temperaturverlauf während des Wachstums der Probe Zn*170. 28

3.4 *Rasterlektronenmikroskopaufnahmen der Probe Zn*170. 28

3.5 *Bei* $1050°\,C$ *auf einem mit Gold strukturierten Saphirsubstrat gewachsene Probe.* 29

3.6 *REM-Aufnahme der Probe Zn*189 *mit* 2 *unterschiedlichen Vergrößerungen.* 30

3.7 *Nanosäulenwachstum auf diversen Substraten: a)* $(11\bar{2}0)$*-Saphir, b)* (111)*-Silizium, c)* (111)*-*$SrTiO_3$*, d)* (001)*-*$SrTiO_3$*, e)* (0001)*-ZnO* . . 31

3.8 *Schematische Darstellung des Wachstumsstarts von c-ZnO auf* $(11\bar{2}0)$*-Saphir.* 32

3.9 *a) AFM-Aufnahme einer ZnO-Schicht auf r-plane Saphir. Eine Kantenlänge entspricht dabei* 2 μm*. b) Röntgenspektrum der Probe zum Nachweis des a-achsenorientierten Wachstums.* 33

3.10 *a) Nukleationskeime bei* 950° *C, b) Wachstumsversuch bei* 400° *C; c) Wachstum von Nanosäulen bei* 400° *C nach Initialisierung bei* 950° *C.* . 34

3.11 *Schematischer Ablauf des Bildungsprozesses von ZnO-Nanosäulen.* . . 37

3.12 *Spitzen mit Stufen von ZnO-Nanosäulen.* 38

3.13 *Verschiedene Stadien beim Wachstum von ZnO-Nanosäulen.* 39

4.1 *Darstellung der Ewaldkugel (reziproker Raum) und der Streubedingung (realer Raum).* 43

4.2 *Schematische Probenkonfiguration sowie Messwinkel bei der hochauflösenden Röntgendiffraktometrie.* 44

4.3 *Mögliche Rekombinationsmechanismen in Halbleiter.* 45

4.4 *Übersichtsspektrum einer PL-Messung an ZnO-Volumenmaterial [75].* 46

4.5 *Bandkantennahe Lumineszenz eines ZnO-Substrates.* 48

5.1 2Θ-Θ- *sowie Detektorscan der ZnO Nanosäulenprobe Zn*189. 50

5.2 *Linearer Scan von Rockingkurven entlang der Diagonalen einer inhomogenen ZnO-Nanosäulenprobe.* 50

5.3 *Azimuthale* Φ*-Messung des asymmetrischen ZnO-*$(11\bar{2}4)$*-Reflexes.* . . 50

5.4 2Θ-Θ- *Messung einer Probe mit ungeordneten ZnO-Nanosäulen.* . . . 52

5.5 *Gitterpunkte verschiedenartig verspannter ZnO Schichten im reziproken Raum. Diese liegen alle auf der Relaxationsgeraden.* 53

5.6 *a), b) Hellfeldaufnahme an einem ZnO-Nanostäbchen in* (0001)*- bzw.* $(1\bar{1}00)$*-Richtung. Die Längenskala ist jeweils* 50 *nm; c) Hochauflösende Aufnahme mit einer Längenskala von* 10 *nm; d) Diffraktogramm.* . 54

5.7 *Spektrum der bandkantennahen Lumineszenz von ZnO-Nanosäulen bei* $T = 2K$*.* 56

5.8 *Lumineszenzspektrum von ZnO Nanosäulen in einem großen Energiebereich.* 56

5.9 *PL-Messungen an binären ZnO-Nanosäulen. Temperaturbereich:* T=$6 - 290$ *K.* 57

5.10 *Normierte PL-Spektren bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Eingebundenes Bild: Zeitaufgelöste PL an der energetischen Position des Hauptmaximums.* T=70 *K.* 58

5.11 *Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten der exzitonischen PL (τ_1:Kreise) und des M-Bandes (τ_2:Quadrate).* 58

6.1 *REM-Aufnahme der Spitze einer Ga-dotierten ZnO-Nanosäulenprobe. Die Längenskala ist dabei* 500 *nm.* 62

6.2 *a)PL-Spektrum von ZnO:Ga-Nanosäulen bei T=*2.1*K. b) Übersteuertes PL-Spektrum der Probe.* 63

6.3 *CL-Spektrum von ZnO:Ga-Nanosäulen bei T=*5*K, gemittelt über ein großen Bereich auf der Probe.* 64

6.4 *CL-Spektrum einer einzelnen ZnO-Nanosäule bei T=*5*K.* 65

6.5 *CL-Spektrum der Nukleationsschicht, die beim Start des Nanosäulenwachstums zunächst entsteht (T=*5*K).* 65

6.6 *REM-Aufnahmen indiumhaltiger Proben: Indiumangebot ansteigend von b)-d). a) Zn*425*: Indium von Beginn, b) Zn*427*, c) Zn*437 *d) Zn*438. 66

6.7 *Zusammengewachsene ZnO:In-Nanosäulen. Die Längenskalen sind: a)* 3.3μm *und b)* 1.67μm. 67

6.8 *Photolumineszenzmessung an der Probe Zn*438 *bei T=*2*K.* 68

6.9 *REM-Aufnahme von ZnO:V-Nanosäulen. Die Längenskalen sind a)* 1.20 μm *und b)* 667 *nm.* 69

6.10 *XPS-Spektrum einer ZnO:V-Nanosäulenprobe.* 70

6.11 *PL-Spektrum einer ZnO:V-Nanosäulenprobe.* 71

6.12 *Hysteresemessung an ZnO:V-Nanosäulen.* 72

6.13 *Temperaturabhängige Magnetisierung der ZnO:V-Nanosäulen ohne ein von außen angelegtes Feld.* 72

6.14 *MFM-Messung an einer nicht magnetisierten ZnO:V-Nanosäulenprobe: a) Topographie; b) Phasensignal. Eine Kantenlänge entspricht dabei* 2μm. 73

6.15 *MFM-Messung an einer vertikal magnetisierten ZnO:V-Nanosäulenprobe: a) Topographie; b) Phasensignal. Eine Kantenlänge entspricht dabei* 2μm. 74

7.1 *REM-Aufnahme von ZnMgO-Nanosäulen gewachsen bei T =* 700$^\circ C$. *Die Längenskala beträgt* 600 *nm.* 75

7.2 *XPS-Spektren zweier ZnMgO-Nanosäulenproben mit unterschiedlichem Magnesiumgehalt.* 75

7.3 *EDX-Spektren am Anwachspunkt und am Ende einer magnesiumhaltigen ZnMgO-Nanosäule.* 77

7.4 *PL-Spektren zweier $Zn_{1-x}Mg_xO$-Nanosäulenproben mit $x = 0.05$ und $x = 0.09$, direkt nach dem Wachstum und ausgeheizt.*

78

7.5 *REM-Aufnahme von ZnMgO-Nanosäulen, die bei $1050°C$ für 30 Minuten ausgeheizt wurden.* 79

7.6 *REM-Aufnahme der Strukturen nach einem Ausheizschritt bei $1100°C$ für 120 Minuten.* 79

7.7 *PL-Spektren der wie gewachsenen und bei $850°C$ ausgeheizten ZnMgO-Nanosäulenproben.*

80

7.8 *PL-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizter Probenstücke.*

80

8.1 *Schematische Darstellung einer GaN-ZnO-Nanosäule, sowie die gewachsene Probe.* 86

Tabellenverzeichnis

3.1 *Eigenschaften der eingesetzten Precursor für die Herstellung der ZnO-Nanostrukturen aus [60], [61].* 26

3.2 *Optimale Prozessparameter für die Epitaxie von ZnO-Nanosäulen mittels MOVPE.* 35

4.1 *Auftretende (D^0,X)-Übergänge in ZnO und deren chemische Zuordnung.* 47

6.1 *Einfluss des Indiumeinbaus auf Halbwertsbreite der* (0002)*-Rockingkurve der ZnO:In-Nanosäulen.* 68

7.1 *Magnesiumkonzentrationen von ZnMgO-Nanosäulen mittels XPS.* . . 76

7.2 *Magnesiumkonzentrationen von ZnMgO-Nanosäulen mittels PL.* . . . 78

7.3 *Einfluss des Ausheizens auf die Struktur und Halbwertsbreite der* (0002)*-Rockingkurve der ZnMgO-Nanosäulen.* 81

Publikationen

- E. Müller, P. Kruse, D. Gerthsen, M. Schowalter, A. Rosenauer, D. Lamoen, R. Kling, and A. Waag. *Measurement of the mean inner potential of ZnO nanorods by transmission electron holography.* Applied Physics Letters **86(15)**:154108 (2005).

- W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, Y. Zhang, S. S. Mao, R. Kling, C. Kirchner, and A. Waag. *Pressure-dependent photoluminescence study of ZnO nanowires.* Applied Physics Letters **86(15)**:153117 (2005).

- H. Priller, R. Hauschild, J. Zeller, C. Klingshirn, H. Kalt, R. Kling, F. Reuss, Ch. Kirchner, and A. Waag. *Temperature-dependent luminescence dynamics in ZnO nanorods.* Journal of Luminescence **112(1-4)**:173-176 (2005).

- F. Reuss, C. Kirchner, Th. Gruber, R. Kling, S. Maschek, W. Limmer, A. Waag, and P. Ziemann. *Optical investigations on the annealing behavior of gallium- and nitrogen-implanted ZnO.* Journal of Applied Physics **95(7)**:3385-3390 (2004).

- Th. Gruber, G. M. Prinz, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, W. Limmer, and A. Waag. *Influences of biaxial strains on the vibrational and exciton energies in ZnO.* Journal of Applied Physics **96(1)**:289-293 (2004).

- Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, and A. Waag. *ZnMgO epilayers and ZnO-ZnMgO quantum wells for optoelectronic applications in the blue and UV spectral region.* Applied Physics Letters **84(26)**:5359-5361 (2004).

- R. Kling, C. Kirchner, Th. Gruber, F. Reuss, and A. Waag. *Analysis of ZnO and ZnMgO nanopillars grown by self-organization.* Nanotechnology **15**:1043-1046 (2004).

- A. Waag, Th. Gruber, K. Thonke, R. Sauer, R. Kling, C. Kirchner, and H. Ress. *ZnO metal–organic vapor phase epitaxy: present state and prospective applications.* Journal of Alloys and Compounds **371(1-2)**:77-81 (2004).

- Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, F. Bertram, D. Forster, J. Christen, and M. Schreck. *Optical and structural analysis of ZnCdO layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy.* Applied Physics Letters **83(16)**:3290-3292 (2003).

- A. Koeder, S. Frank, W. Schoch, R. Kling, M. Oettinger, V. Avrutin, W. Limmer, R. Sauer, and A. Waag. *Ferromagnetic GaMnAs for spintronic devices.* Proceedings SPIE International Society of Optical Engineering **5023**: 469-471 (2003).

- R. Kling, A. Koeder, W. Schoch, S. Frank, M. Oettinger, W. Limmer, R. Sauer, and A. Waag. *Influence of nitrogen incorporation on structural, electronic and magnetic properties of* $Ga_{1-x}Mn_xAs$. Solid State Communications **124**: 207-210 (2002).

- A. Waag, R. Kling, A. Koeder, S. Frank, M. Oettinger, W. Schoch, W. Limmer, and R. Sauer. *Epitaxy and characterization of GaMn(N)As for spin electronics.* Physica E **13**:593-596 (2002).

- W. Limmer, M. Glunk, W. Schoch, A. Koeder, R. Kling, R. Sauer, and A. Waag. *Micro-Raman scattering study of* $Ga_{1-x}Mn_xAs$. Physica E **13**:589-582 (2002).

Vorträge

- R. Kling, C. Kirchner, Th. Gruber, F. Reuss, A. Bakin, H. Wehmann, and A. Waag. *BINARY, DOPED AND TERNARY ZNO NANOPILLARS*. SOXESS ZnO Workshop 2004, 27.10-30.10.2004, Caernarfon (Wales).
- R. Kling, C. Kirchner, Th. Gruber, F. Reuss, A. Bakin, H. Wehmann, and A. Waag *ANALYSIS OF BINARY, DOPED AND TERNARY ZNO NANOPILLARS*. 3rd International Workshop on ZnO and Related Materials, 05.10-08.10.2004, Sendai (Japan).
- R. Kling, C. Kirchner, Th. Gruber, F. Reuss, A. Bakin, H. H. Wehmann, and A. Waag. *Growth and characterization of ZnO-based nanopillars*. IVC-16/ICSS-12/NANO-8/AIV-17-Conference, 28.06-02.07.2004, Venedig (Italien).
- R. Kling, C. Kirchner, Th. Gruber, F. Reuss, and A. Waag. *ZNO-BASED NANOPILLARS*. SOXESS ZnO Workshop 2003, 05.09.-08.09.2003, Autrans (Frankreich).

Danksagung

Zum Schluss noch ein herzliches Dankeschön an alle, die mich während meiner Doktorarbeit in unterschiedlichster Weise unterstützt haben. Dies sind:

- Mein „Chef" und Doktorvater Prof. Dr. Andreas Waag, der mir eine spannende Aufgabenstellung anvertraute. Durch seine engagierte Betreuung, die oftmals über den Inhalt der Arbeit hinausging, machte die Arbeit stets Spaß und Freude. Er hatte immer ein offenes Ohr und viel Geduld bei Fragen und Problemen jedweder Art. Auch bei auftretenden Rückschlägen in meinem Forscherdrang konnte er mich durch eine Vielzahl neuer Ideen und Anregungen stets wieder motivieren. Zudem eröffnete er mir die Möglichkeit, meine Forschungsergebnisse auf zahlreichen nationalen und internationalen Konferenzen zu präsentieren, wie z.B. in Venedig, dem „Hawaii" Europas. Aufgrund seiner offenen und kollegialen Art auch bei außeruniversitären Aktivitäten, werde ich stets mit Freuden an die Zeit meiner Arbeit in seinem Team zurückdenken.

- Prof. Dr. Rolf Sauer, in dessen Abteilung ich meine Arbeit anfertigen durfte. Ohne die in der Abteilung und im Reinraum zugängliche Infrastruktur wäre es nicht möglich gewesen, eine solche Arbeit anzufertigen.

- Prof. Dr. Hartmut Jex, der sich ohne zu Zögern dazu bereit erklärte, sich die Zeit zu nehmen, das Zweitgutachten der Arbeit zu übernehmen.

- Die ZnO-Truppe, insbesondere Dr. Christoph Kirchner, der es wie kein zweiter versteht die MOVPE-Anlage, mit der die Strukturen gewachsen wurden, zu betreiben und ebenfalls bei Fragen stets eine Antwort parat hatte. In diesem Atemzug möchte ich auch die anderen 2 Mitglieder des ZnO-Teams nennen: Meinen ehemaligen Bürokollegen Dr. Thomas Gruber und Frank Reuss. Neben der Zusammenarbeit auf dem wissenschaftlichen Sektor, war es stets eine Freude die beiden beim wöchentlichen Badmintondoppel zu besiegen.

- Die hausinterene Konkurrenz des Spintronik-Teams. Dies sind vor allem Dr. Wladimir Schoch, der geduldig meine Arbeit Korrektur gelesen hat und mir kompetente Verbesserungsvorschläge zutrug. Auch Achim Köder und Sybille Frank waren stets bereit mich durch eine Kaffeepause von der Arbeit abzuhalten.

- Alle übrigen Mitglieder der Abteilung Halbleiterphysik, speziell Dr. Wolfgang Limmer und Priv.-Doz. Dr. Klaus Thonke. Desweiteren alle Diplomanden, Doktoranden und wissenschaftlichen Mitarbeiter, die während meiner Zeit hier beschäftigt waren und mir auch immer mit Rat und Tat beiseite standen.

- Meine „Käsekundschaft", das Techniker-Team mit Kurt Schwarz und Nicole Rothenhöfer aus Ulm, sowie Manfred Karsten aus Braunschweig.

- Die Sekretärin und „guten Seele" der Abteilung Petra Silber, die immer für die prompte und zuverlässige Abwicklung sämtlicher Formalitäten sorgte.

- Die Mitglieder des Institutes für Halbleitertechnik in Braunschweig, vor allem Dr. Andrey Bakin, Dr.-Ing. Hergo-Heinrich Wehmann, Augustin Che Mofor und Abdel-Hamid El Shaer die mir stets freundlich und hilfreich zur Seite standen.

Die Forschergruppen, welche sich mit der Untersuchung meiner Strukturen beschäftigten:

- Die Abteilung Festkörperphysik von Prof. Dr. Paul Ziemann aus Ulm. Hier wurden SQUID-Untersuchungen durchgeführt.

- Die Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse von Prof. Dr. Rolf-Jürgen Behm, speziell Dr. Jun Cai, der die XPS-Untersuchungen anfertigte.

- Die Gruppen um Prof. Dr. Dagmar Gerthsen, Prof. Dr. Claus Klingshirn sowie Prof. Dr. Heinz Kalt aus Karlsruhe. Dort wurden von Erich Müller TEM-Untersuchungen, sowie von Heiko Priller und Robert Hausschild Hochanregungsphotolumineszenzuntersuchungen durchgeführt.

- Die Gruppe um Prof. Dr. Jürgen Christen aus Magdeburg, speziell Dr. Frank Bertram, der die Kathodolumineszenzmessungen durchführte.

- Die Mitarbeiter der physikalisch technischen Bundesanstalt in Braunschweig. Hier wurden SQUID-, TEM- und MFM-Untersuchungen durchgeführt.

- Die Mitarbeiter des Palo Alto Research Centers, speziell Dr. Peter Kiesel für die Durchführung von PL- und Hall-Messungen.

Und nicht zu letzt:

- Meine Familie und speziell mein Vater, die mich immer in bester Weise unterstützt haben und mir so ein sorgenfreies Studium ermöglichten. Dort fand ich immer den notwendigen Rückhalt.

Lebenslauf

Rainer Kling

- **30.07.1974**
  Geboren in Ochsenhausen
- **08/1981 - 07/1985**
  Grundschule Rot an der Rot
- **08/1985 - 06/1994**
  Gymnasium Ochsenhausen, Abschluss mit der allg. Hochschulreife
- **08/1994 - 07/1995**
  Feldjägerdienst in Stetten a.k.M./Ulm
- **10/1995 - 11/2001**
  Physikstudium, Universität Ulm, Vertiefungsrichtung Halbleiterphysik, Abschluss als Diplom-Physiker
- **11/2000 - 11/2001**
  Diplomarbeit in der Abt. Halbleiterphysik Universität Ulm, Titel: *Herstellung und Charakterisierung manganhaltiger III-V-Halbleiter*
- **12/2001 - 01/2005**
  Promotion in der Abt. Halbleiterphysik, Universität Ulm, Thema: *Herstellung und Charakterisierung von ZnO basierenden Nanostrukturen*

Ulm, 27. Juni 2005

(Rainer Kling)

Summary and conclusion

The goal of this thesis was the successful growth and characterization of ZnO-based nanopillars by means of metalorganic vapor-phase epitaxy (MOVPE). For this purpose ZnO was chosen as the material system, because it is very interesting for optoelectronic devices in the blue and UV spectral range due to its large band gap of 3.37 eV at room temperature and its high exciton binding energy of 60 meV. Another important aspect of the material is that it can easily be grown in a variety of different nanostructures. A particular advantage of ZnO nanostructures in comparison with e.g. nanostructures made of GaAs is that surface oxidation obviously plays no role and there is no need to protect the surface to retain optical recombination properties.

The fabrication of the nanopillars was done by a self-organized „bottom-up" approach by means of MOVPE. This epitaxial technique offers a lot of advantages im comparison with the very common growth following the VLS-mechanism. First no metallic catalyst is used which could diffuse into the semiconductor and alter the material in a way that is not intended. MOVPE also offers a good control concerning growth parameters and it is suitable to grow doped an ternary nanopillars.

To grow the nanopillars, the first step was to find adequate growth parameters for the anisotropic one-dimensional growth. These were found to be:

- Group VI-Precursor: N_2O
- Substrate : a-plane sapphire
- Growth-Temperature: 950°C
- VI:II-flux-ratio: 60
- Reactor pressure: 200 mbar

With this set of parameters it was possible to grow high quality binary ZnO nanopillars with very uniform diameters of about 50 nm and lengths of up to 5 μm. Structural analysis of the material was done using HRXRD. It could be confirmed that the pillars show hexagonal symmetry, that they grow unstrained and c-axis oriented. The full width of half maximum of the (0002) rocking curves was found to be about 600 arcsec, a very small value. All this results confirm the excellent structural properties of the nanopillars.
To get insight in the optical properties of the samples low-temperature photoluminescence measurements were used. The spectra were dominated by the recombination

of donor-bound excitons with again very narrow full width of half maximum of under 0.4 meV and no deep level emission was detected. As no shift in the position of the spectral lines in comparison with ZnO bulk material occurred, the absence of stress could again be confirmed. So the optical quality was also excellent.

On the base of the binary material, the next step was to grow doped nanostructures. For this purpose indium and gallium were used. By introducing this dopants either the shape of the nanopillars could be changed and also the optical characteristics. The diameters could be increased and in the case of indium it could even be managed that the pillars grow together resulting in a layer structure. Such a layer with underlying pillars may be used as flexible substrate for the growth of ZnO layers to get rid of strain-related problems.
In the PL-spectra of gallium doped ZnO-nanopillars the so called I_8-line was the dominating feature, in the case of indium-doping the I_9-line had the highest intensity. This is in agreement with reports of other groups and confirms their results. So the spectral feature in the donor-bound exciton region of the PL-spectra could clearly be identified to originate from excitons bound to gallium and indium.

The next step was the fabrication of vanadium doped ZnO:V-nanopillars for future applications in spintronic devices. The material was successfully grown and showed a ferromagnetic phase up to room-temperature. This was confirmed by SQUID and MFM-measurements.

Finally as first step towards vertical band-gap engineering, ternary ZnMgO-nanopillars were grown. By alloying ZnO with magnesium the band-gap could be driven further towards the UV-spectral range. A maximum shift of the band edge of 160 meV was achieved, which corresponds to a magnesium concentration of about 9%. Nevertheless this shift in PL only occurred in post-growth annealed samples. This effect has to be investigated more carefully in the future for a better understanding.

So it can be concluded, that it is possible to grow high quality ZnO-nanopillars by MOVPE. A theoretical growth model was also developed for the growth mechanism of these structures by MOVPE. The properties of the binary structures can be significantly changed by doping the material with indium and gallium. Ferromagnetic ZnO:V-nanopillars can also be grown for future spintronic devices and last but not least it is possible to get a shift of the band gap by alloying the material with magnesium.