Einfluss der Elektron-Loch-Wechselwirkung auf die dielektrische Funktion von ZnO, MgO und hexagonalem MgZnO

vorgelegt von Diplom-Ingenieur für Technische Physik Maciej Neumann aus Wrocław, Polen

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades *doctor rerum naturalium* (Dr. rer. nat.) genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. S. Eisebitt (Technische Universität Berlin)

1. Gutachter: Prof. Dr. N. Esser (Technische Universität Berlin)

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Goldhahn (Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg)

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21. Juli 2015

Berlin 2015 D 83

Dla Stanisławy i Eugeniusza Podrygajło

Im Rahmen der Promotion entstandene Veröffentlichungen

Referierte Artikel in Zeitschriften

- M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, M. D. Neumann, E. Speiser und N. Esser, *GaN m-plane: Atomic structure, surface bands and optical response*, Physical Review B **91**, 035302 (2015)
- M. Feneberg, S. Osterburg, M. F. Romero, B. Garke, R. Goldhahn, M. D. Neumann, N. Esser, J. Yan, J. Zeng, J. Wang und J. Li, *Optical properties of magnesium doped Al_xGa_{1-x}N (0.61 ≤ x ≤ 0.73)*, Journal of Applied Physics **116**, 143103 (2014)
- [3] M. Feneberg, S. Osterburg, K. Lange, C. Lidig, B. Garke, R. Goldhahn, E. Richter, C. Netzel, M. D. Neumann, N. Esser, S. Fritze, H. Witte, J. Bläsing, A. Dadgar und A. Krost, *Band gap renormalization and Burstein-Moss effect in silicon- and germanium-doped wurtzite GaN up to 10²⁰ cm⁻³*, Physical Review B **90**, 075203 (2014)
- [4] M. Feneberg, C. Lidig, K. Lange, R. Goldhahn, M. D. Neumann, N. Esser, O. Bierwagen, M. E. White, M. Y. Tsai und J. S. Speck, *Ordinary and extraordinary dielectric functions of rutile SnO₂ up to 20 eV*, Applied Physics Letters **104**, 231106 (2014)
- [5] M. D. Neumann, C. Cobet, H. Kaser, M. Kolbe, A. Gottwald, M. Richter und N. Esser, A synchrotron-radiation-based variable angle ellipsometer for the visible to vacuum ultraviolet spectral range, Review of Scientific Instruments 85, 055117 (2014)
- [6] M. Himmerlich, A. Eisenhardt, S. Shokhovets, S. Krischok, J. Räthel, E. Speiser, M. D. Neumann, A. Navarro-Quezada und N. Esser, *Confirmation of intrinsic electron gap states at nonpolar GaN(1100) surfaces combining photoelectron and surface optical spectroscopy*, Applied Physics Letters 104, 171602 (2014)
- [7] M. D. Neumann, C. Cobet, N. Esser, B. Laumer, T. A. Wassner, M. Eickhoff, M. Feneberg und R. Goldhahn, *Optical properties of MgZnO alloys: Excitons and exciton-phonon complexes*, Journal of Applied Physics **110**, 013520 (2011)

Patentschriften

[8] M. D. Neumann und E. Speiser, *Fresnelsche Rhombe*, Deutsches Patentund Markenamt, Patentnummer: DE 10 2013 108 321 (Tag der Anmeldung: 02.08.2013)

Eingeladene Vorträge

[9] *Variable angle VUV synchrotron ellipsometry and its application to MgZnO*, Adlershof-Seminar der Physikalisch Technischen Bundesanstalt, 2013

Beiträge zu internationalen Konferenzen

- [10] Vortrag: Influence of p-d repulsion and crystal-field on the dielectric function of MgZnO, 9th Workshop Ellipsometry, 2015
- [11] Vortrag: Impact of Zn-3d transitions on the VUV dielectric function of Mg-ZnO, European Material Research Society Fall Meeting, 2013
- [12] Vortrag: *Influence of hydrogen on the exciton dead layer of m-plane ZnO*, 10th International Conference on Optics of Surfaces and Interfaces, 2013
- [13] Vortrag: Variable angle VUV synchrotron ellipsometry with application to MgZnO, 6th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, 2013
- [14] Poster: Impact of exitons and exciton-phonon interaction on the dielectric properties of MgZnO, 7th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials, 2012
- [15] Poster: VUV-Synchrotron ellipsometer with variable incident and reflection angle, 11th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, 2012
- [16] Poster: Anisotropic dielectric function of ZnO and its temperature dependency, European Material Research Society Fall Meeting, 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung	1		
2	Eigenschaften von ZnO, MgO und hexagonalem MgZnO				
	2.1	Kristallstruktur	5		
	2.2	Bandstruktur	7		
		2.2.1 Valenzbandordnung von ZnO und hexagonalem MgO	10		
		2.2.2 Einfluss der Verzerrung auf optische Übergänge am Γ -Punkt .	12		
		2.2.3 Optische Übergänge und Auswahlregeln am Γ -Punkt	13		
3	The	eorie der linearen optischen Eigenschaften von Halbleitern	15		
	3.1	Dielektrische Funktion	15		
	3.2	Mikroskopische Theorie der dielektrischen Funktion	17		
		3.2.1 Dielektrische Funktion im Einteilchenbild	17		
		3.2.2 Einfluss der Elektron-Loch-Wechselwirkung	20		
		a) Exzitonen an der fundamentalen Bandkante	20		
		3.2.3 Einfluss der Exziton-Phonon-Wechselwirkung	24		
4	Opt	tische Untersuchungsmethoden	27		
	4.1	Spektroskopische Ellipsometrie	27		
		4.1.1 Ellipsometrische Grundgleichung und Messgrößen	27		
		4.1.2 Messprinzip der Ellipsometrie mit rotierendem Analysator	29		
		4.1.3 Aufbau des Laborellipsometers	30		
		4.1.4 Ellipsometrie mit Synchrotronstrahlung	31		
		4.1.5 Aufbau und Eigenschaften des MLS-Ellipsometers	31		
		a) Optische Eigenschaften der VUV-Polarisatoren	33		
		b) Optimierung des VUV-Kompensators	36		
		c) Eigenschaften des Strahlrohrs	42		
		d) Exemplarische Messergebnisse	44		
		4.1.6 Aufbau des BESSY-Ellipsometers	46		
		4.1.7 Probenpräparation	47		

		4.1.8 Datenanalyse	48
		a) Bestimmung der dielektrischen Funktion	48
		b) Analyse der dielektrischen Funktion	49
	4.2	Photolumineszenzspektroskopie	51
5	Opt	tische Eigenschaften von ZnO	53
	5.1	Probenherstellung und -struktur	54
	5.2	Bestimmung der dielektrischen Funktion	56
	5.3	Analyse der dielektrischen Funktion	59
		5.3.1 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante	61
		a) Vergleich mit Emissionseigenschaften	64
		5.3.2 Analyse des Transparenzbereichs	67
		5.3.3 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante bei 10 K .	69
		a) Exzitonen im Grundzustand	71
		b) Angeregte Exzitonen und Exzitonenkontinuum	74
		c) Exziton-Phonon-Komplexe	77
		5.3.4 Temperaturabhängigkeit der DF im Bereich der Bandkante.	80
		5.3.5 Die DF im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte .	86
	Zus	ammenfassung	93
6	Opt	tische Eigenschaften von MgO	95
6	Opt 6.1	tische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften	95 96
6	Opt 6.1 6.2	bische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften	95 96 96
6	Opt 6.1 6.2 6.3	Itische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion	95 96 96 96
6	Opt 6.1 6.2 6.3	bische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion 6.3.1 Analyse der Absorptionsbande bei 6.5 eV	95 96 96 96 98
6	Opt 6.1 6.2 6.3	bische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften Probeneigenschaften Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion 6.3.1 Analyse der Absorptionsbande bei 6.5 eV 6.3.2 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante	95 96 96 98 98
6	Opt 6.1 6.2 6.3	bische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften Probeneigenschaften Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion 6.3.1 Analyse der Absorptionsbande bei 6.5 eV 6.3.2 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante 6.3.3 Analyse des Transparenzbereichs	95 96 96 98 99 101
6	Opt 6.1 6.2 6.3	bische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion 6.3.1 Analyse der Absorptionsbande bei 6.5 eV 6.3.2 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante 6.3.3 Analyse des Transparenzbereichs 6.3.4 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte	95 96 96 98 99 101
6	Opt 6.1 6.2 6.3 Zusa	bische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion 6.3.1 Analyse der Absorptionsbande bei 6.5 eV 6.3.2 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante 6.3.3 Analyse des Transparenzbereichs 6.3.4 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte ammenfassung	95 96 96 98 99 101 103 107
6 7	Opt 6.1 6.2 6.3 Zusa Opt	bische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften Probeneigenschaften Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion 6.3.1 Analyse der Absorptionsbande bei 6.5 eV 6.3.2 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante 6.3.3 Analyse des Transparenzbereichs 6.3.4 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte ammenfassung tische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO	95 96 96 98 99 101 103 107 109
6 7	Opt 6.1 6.2 6.3 Zusa Opt 7.1	bische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion 6.3.1 Analyse der Absorptionsbande bei 6.5 eV 6.3.2 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante 6.3.3 Analyse des Transparenzbereichs 6.3.4 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte ammenfassung tische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO Probenherstellung und -struktur	95 96 96 98 99 101 103 107 109 110
6 7	Opt 6.1 6.2 6.3 Zusa Opt 7.1 7.2	bische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion 6.3.1 Analyse der Absorptionsbande bei 6.5 eV 6.3.2 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante 6.3.3 Analyse des Transparenzbereichs 6.3.4 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte ammenfassung tische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO Probenherstellung und -struktur Bestimmung der dielektrischen Funktion	95 96 96 98 99 101 103 107 109 110 113
6 7	Opt 6.1 6.2 6.3 Zusa 7.1 7.2 7.3	tische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion 6.3.1 Analyse der Absorptionsbande bei 6.5 eV 6.3.2 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante 6.3.3 Analyse des Transparenzbereichs 6.3.4 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte ammenfassung tische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO Probenherstellung und -struktur Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion	95 96 96 98 99 101 103 107 109 110 113 114
6 7	Opt 6.1 6.2 6.3 Zusa 7.1 7.2 7.3	Hische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion 6.3.1 Analyse der Absorptionsbande bei 6.5 eV 6.3.2 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante 6.3.3 Analyse des Transparenzbereichs 6.3.4 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte ammenfassung tische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO Probenherstellung und -struktur Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte	95 96 96 98 99 101 103 107 109 110 113 114 114
6 7	Opt 6.1 6.2 6.3 Zusa Opt 7.1 7.2 7.3	Bische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion 6.3.1 Analyse der Absorptionsbande bei 6.5 eV 6.3.2 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante 6.3.3 Analyse des Transparenzbereichs 6.3.4 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte ammenfassung tische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO Probenherstellung und -struktur Bestimmung der dielektrischen Funktion 7.3.1 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte 7.3.1 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte 7.3.2 Analyse des Transparenzbereichs	95 96 96 98 99 101 103 107 109 110 113 114 114 114
6 7	Copt 6.1 6.2 6.3 Zusa 7.1 7.2 7.3	Bische Eigenschaften von MgO Probeneigenschaften Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse der dielektrischen Funktion 6.3.1 Analyse der Absorptionsbande bei 6.5 eV 6.3.2 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante 6.3.3 Analyse des Transparenzbereichs 6.3.4 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte ammenfassung tische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO Probenherstellung und -struktur Bestimmung der dielektrischen Funktion Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte ammenfassung Transparenzbereichs Analyse der dielektrischen Funktion Probenherstellung und -struktur Bestimmung der dielektrischen Funktion 7.3.1 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte 7.3.2 Analyse des Transparenzbereichs 7.3.3 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte 7.3.3 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante	95 96 96 98 99 101 103 107 109 110 113 114 114 114 119 123

8	Zusammenfassung	137	
A	k·p-Theorie für hexagonale HalbleiterA.1 Hamiltonoperator nach Chuang und ChangA.2 $k \cdot p$ -Parameter für ZnO und wz -MgO	141 141 142	
B	Ellipsometrie mit nichtidealen optischen Komponenten B.1 Ellipsometrische Parameter	143 143	
Ał	Abbildungsverzeichnis 1		
Ta	Tabellenverzeichnis 1		
Ał	Abkürzungsverzeichnis		
Li	Literaturverzeichnis		

1 Einleitung

Zinkoxid (ZnO) zählt zur Gruppe der Halbleiter mit großer Bandlücke und ist ein vielversprechender Kandidat für optoelektronische Anwendungen im blauen und ultravioletten Spektralbereich. Durch seine Bandlücke von etwa 3.4 eV [1] kann ZnO beispielsweise als Photodetektor eingesetzt werden, der gegenüber Sonnenlicht unempfindlich ist [2]. Hochdotiert mit Aluminium wird ZnO zu einem transparenten, leitfähigen Oxid, das als Frontkontakt für Solarzellen [3] oder für Flüssigkristallbildschirme [4] verwendet werden kann. Eine Besonderheit von ZnO ist seine außergewöhnlich hohe Exzitonenbindungsenergie von etwa 60 meV [5]. Sie könnte zu effizienten Laserdoiden auf Basis von Mikrokavitäten führen [6]. Dabei ist die größte Hürde der Kommerzialisierung die nicht ausreichende Homogenität, Reproduzierbarkeit und Stabilität der *p*-leitenden Schichten. So wurden bereits erste Lumineszenzdioden vorgestellt [7–9], jedoch sind sie von einer Marktreife weit entfernt.

Eine Schlüsseltechnologie zur Herstellung optoelektronischer Bauelemente ist das Abscheiden von Schichtfolgen mit definierten Bandlücken. Damit werden Strukturen wie Quantengräben und dielektrische Spiegel realisiert. Sie ermöglichen den räumlichen Einschluss von Elektronen und Photonen, was zu effizienten Bauelementen führt. Für ZnO hat sich die Substitution von Zn durch Mg als Möglichkeit erwiesen, die Bandlücke zu höheren Energien zu verschieben [10]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Magnesiumoxid (MgO) eine kubische Kristallstruktur aufweist, ZnO jedoch eine hexagonale besitzt.

Die optischen Eigenschaften des ZnO-MgO-Materialsystems sind von fundamentaler Bedeutung für die Optoelektronik. Sie werden durch die komplexe dielektrische Funktion (DF) des Materials beschrieben, in der sich zahlreiche charakteristische Materialparameter wie die Bandlücke oder die Exzitonenbindungsenergie widerspiegeln. Dabei ist der sichtbare und ultraviolette Spektralbereich für Halbleiter mit großer Bandlücke besonders wichtig. Er wird durch Anregungen des Elektronensystems bestimmt. Somit ermöglicht die Analyse der DF den Zugang zu den elektronischen Eigenschaften des Materials. Da die DF eine Resonanzkurve des Elektronensystems darstellt, ist ihr Verhalten bei niedrigen Energien durch die Resonanzen bei höheren Energien bestimmt. Um die optischen Eigenschaften

2 Kapitel 1 Einleitung

im Transparenzbereich vollständig zu verstehen, muss die DF deshalb über einen weiten Spektralbereich bis ins ferne Ultraviolett bestimmt werden. In ZnO und Znreichen MgZnO-Mischkristallen gibt es eine DF parallel und eine DF senkrecht zur optischen Achse, da diese Materialien aufgrund ihrer hexagonalen Kristallstruktur optisch uniaxial sind.

Obwohl ZnO seit vielen Jahren Gegenstand intensiver Forschung ist [11], sind zahlreiche optische Eigenschaften noch nicht verstanden. Durch die Wechselwirkung der Exzitonen mit dem Gitter zeigt ZnO im Bereich der Bandkante sogenannte Exziton-Phonon-Komplexe [12]. Ihr Beitrag zur dielektrischen Funktion konnte noch nicht vollständig geklärt werden. Insbesondere wird dazu die dielektrische Funktion bei kryogenen Temperaturen benötigt. Sie erlaubt es, die Feinstruktur der Exziton-Phonon-Komplexe zu untersuchen.

Im Bereich der starken optischen Anisotropie oberhalb von 10 eV gibt es zwischen den veröffentlichten DF von ZnO deutliche Unterschiede. Das gilt sowohl für die experimentell bestimmten Spektren [13–17] als auch für die theoretisch bestimmten [17, 18]. Eng damit verbunden ist die Frage nach der Interpretation der Übergänge und in wie weit die Elektron-Loch-Wechselwirkung die DF beeinflussen. Zur Klärung dieser Frage werden daher Referenzspektren benötigt, die mit berechneten DF verglichen werden können.

Bei hexagonalen MgZnO-Mischkristallen beziehen sich die meisten Untersuchungen zu den optischen Eigenschaften auf Proben mit polaren Oberflächen. Bei diesen Proben ist die Sensitivität auf die optischen Eigenschaften parallel zur optischen Achse sehr gering. Durch den Fortschritt der Kristallwachstumsmethoden ist es seit Kurzem möglich MgZnO-Mischkristalle zu wachsen, die nichtpolare Oberflächen [19] besitzen. Da erst sie den Zugang zur parallelen DF ermöglichen, gibt es bisher keine vollständige Analyse der anisotropen DF für dieses Material. Das gilt insbesondere für die sich daraus ergebenden kompositionsabhängigen Materialparameter.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung und Analyse von Referenzspektren für die DF von ZnO, MgO und hexagonalen MgZnO-Mischkristallen mit geringen bis mittleren Mg-Anteilen im Bereich der Bandkante und der Interbandübergänge. Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wird die spektroskopische Ellipsometrie verwendet. Gegenüber herkömmlichen Reflexions- und Transmissionsmessungen [5, 12, 14, 15, 20, 21] ermöglicht sie die referenzfreie Bestimmung der komplexen DF. Durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung kann im Vergleich zu anderen ellipsometrischen Studien [16, 22, 23] der Spektralbereich der starken optischen Anisotropie oberhalb von 10 eV bei hoher geometrischer und spektraler Strahlqualität erfasst werden. Im Gegensatz zu vorherigen Arbeiten über ZnO [17, 24] werden die ellipsometrischen Spektren vollständig anisotrop modelliert, um die DF zu bestimmen. Insbesondere wird neben den probenspezifischen Eigenschaften die Kopplung zwischen der parallelen und der senkrechten DF aus den ellipsometrischen Spektren eliminiert. Dabei wird keine Annahme über den spektralen Verlauf der DF getroffen. Die so gewonnenen DF können als Referenzspektren angesehen werden. Sie bilden die Grundlage für die anschließende Diskussion und Analyse. Auf Basis dieser DF werden im Rahmen der theoretischen Arbeiten aus Referenz [18] die Interbandübergänge und der Einfluss der Elektron-Loch-Wechselwirkung auf die DF diskutiert.

Die quantitative Analyse der DF im Bereich der Bandlücke ist ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit. Dabei werden erstmals die anisotropen DF von MgZnO mit optischen Modellen angepasst, die Beiträge von Exzitonen, Exziton-Phonon-Komplexen und coulombverstärkten Interbandübergängen berücksichtigen. Dies ermöglicht die Bestimmung der charakteristischen Materialparameter an der Bandkante in Abhängigkeit der Mischkristallzusammensetzung. Zusätzlich werden die DF von ZnO und MgO im Bereich der Bandlücke bei kryogenen Temperaturen auf die Beiträge von Exziton-Phonon-Komplexen untersucht, um deren Feinstruktur zu bestimmen.

Zu Beginn der Arbeit werden die kristallographischen und die elektronischen Eigenschaften des Materialsystems sowie deren Besonderheiten vorgestellt (Kapitel 2). Kapitel 3 befasst sich mit der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit dem Elektronensystem eines Halbleiters. Die dargestellten Abhängigkeiten bilden die Grundlage für die Analyse der DF. In Kapitel 4 werden die Untersuchungsmethoden vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf der Beschreibung eines neu entwickelten Synchrotronellipsometers liegt. Die anschließende Diskussion der Ergebnisse unterteilt sich in drei Abschnitte: Kapitel 5 und Kapitel 6 behandeln die optischen Eigenschaften von ZnO und MgO. Kapitel 7 beschäftigt sich mit den kompositionsabhängigen optischen Eigenschaften von hexagonalem MgZnO. Der Hauptteil jedes Kapitels bildet die detaillierte Analyse der DF im Transparenzbereich, im Bereich der Bandlücke und im Bereich der hochenergetischen Übergänge. Eine Kurzzusammenfassung am Ende der Kapitel verweist auf die wesentlichen Resultate. Die Zusammenfassung bildet den Abschluss dieser Arbeit.

2 Eigenschaften von ZnO, MgO und hexagonalem MgZnO

Die optischen Eigenschaften eines Materials stehen in direktem Zusammenhang mit der Anordnung seiner Atome und der Wechselwirkung zwischen ihnen. Dabei ist im Bereich des sichtbaren Lichts und der Ultraviolettstrahlung das Verhalten des Elektronensystems maßgeblich. Um die optischen Eigenschaften des ZnO-MgO-Materialsystems analysieren zu können, behandelt dieses Kapitel ihre Kristall- und Bandstrukturen sowie deren Besonderheiten.

2.1 Kristallstruktur

ZnO ist ein II-VI-Halbleiter, der unter Normalbedingungen die Wurtzitstruktur (*wz*) ausbildet. Abbildung 2.1 (a) zeigt eine schematische Darstellung. Die Wurtzitstruktur gehört zum hexagonalen Kristallsystem und ist somit *optisch uniaxial*. Die kristallographisch ausgezeichnete Symmetrieachse wird als **c**-Achse oder als optische Achse bezeichnet; senkrecht zu dieser spannen in einem Winkel von 120° die **a**-Achsen die Basalebene auf. Die Gitterparameter betragen a = 3.2495 Å und c = 5.2069 Å [25]. Das Verhältnis $c/a \approx 1.60$ ist im Vergleich zur idealen Wurtzitstruktur verkleinert und der zellinterne Parameter $u \approx 0.38$ vergrößert. Mit einer Elektronegativitätsdifferenz von 1.8 auf der Pauling-Skala [26] liegt die Bindung im Übergangsbereich von kovalent zu ionisch, weshalb im Folgenden einfach von Atomen gesprochen wird.

MgO gehört ebenfalls zu den II-VI-Halbleitern, kristallisiert aber unter Normalbedingungen in der Steinsalzstruktur (*rs*, engl.: *rock salt*). Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.1 (b) gezeigt. Die Steinsalzstruktur gehört zum kubischen Kristallsystem und ist somit *optisch isotrop*. Der Gitterparameter beträgt a = 4.216 Å [27]. Mit einer Elektronegativitätsdifferenz von 2.1 liegt die Bindung ebenfalls im Übergangsbereich von kovalent zu ionisch.

MgZnO ist ein ternärer Halbleiter, der durch die Substitution von Zn durch Mg gebildet wird, um die optischen Eigenschaften von ZnO in Richtung MgO zu verändern. Dabei erfolgt die Angabe des Mg-Anteils im Mischkristall durch die

6 Kapitel 2 Eigenschaften von ZnO, MgO und hexagonalem MgZnO



Abbildung 2.1: Schematische Darstellungen der Wurtzit- und Steinsalzstruktur. Die Wurtzitstruktur (a) wird in der Schönflies-Notation der Raumgruppe C_{6v}^4 zugeordnet und entspricht zwei Untergittern mit hexagonal dichtester Kugelpackung, die um *uc* verschobenen sind. In der idealen Struktur beträgt $c/a = \sqrt{8/3}$ und u = 3/8. Die Steinsalzstruktur (b) entspricht zwei Untergittern mit kubisch dichtester Kugelpackung, die um eine halbe Raumdiagonale verschobenen sind. Sie wird der Raumgruppe O_h zugeordnet.

Indizierung mit dem Stoffmengenanteil *x*. Bei dem Wachstum von hexagonalem MgZnO führen die unterschiedlichen Kristallstrukturen von ZnO und MgO zu instabilen Mischphasen, die eine Phasenseparation zur Folge haben können [10, 34]. Abhängig vom Wachstumsverfahren werden zur Zeit Schichten mit Mg-Anteilen bis etwa 50 % erreicht, die ausschließlich Wurtzitstruktur besitzen [34, 36]. Für das Wachstum von MgZnO mit Steinsalzstruktur gilt ähnliches, wobei die Mg-Anteile oberhalb von etwa 50 % liegen [37].

Bei der Heteroepitaxie erfolgt das Wachstum auf Substraten, die andere Gitterparameter und Temperaturausdehnungen als die aufgewachsene Schicht besitzen. Ihre

Tabelle 2.1: Ergebnisse der linearen Anpassung der Gitterparameter von hexagonalem $Mg_xZn_{1-x}O$ aus Röntgenbeugung an Volumenkristallen und Filmen auf Al₂O₃-, Si- und ZnO-Substraten mit Mg-Anteilen bis 46 %.

Gitterparameter	lineare Anpassung	Referenz
a (Å)	$3.2495 + x(0.036 \pm 0.004)$	[10, 25, 28–32]
<i>c</i> (Å)	$5.2069 - x(0.131 \pm 0.003)$	[10, 25, 28–35]

Abschnitt 2.2 Bandstruktur 7

Gitterparameter *a* und *c* können daher von den Gleichgewichtsgitterparametern a_0 und c_0 abweichen und die Schicht verzerrt sein. Die in Kapitel 7 untersuchten *wz*-MgZnO-Proben sind durch das ZnO-Substrat entlang der drei Raumrichtungen verzerrt; eine Scherung kann vernachlässigt werden. Dabei geht die hexagonale Einheitszelle in eine orthorhombische über. Daher wird zusätzlich der Gitterparameter *p* eingeführt, der zu *a* und *c* senkrecht steht. Im unverzerrten Fall besitzt er die Länge $\sqrt{3}a$. In diesen Koordinaten ist der Verzerrungszustand der Schicht durch

$$\epsilon_a = \frac{a - a_0}{a_0} \qquad \epsilon_p = \frac{p - p_0}{p_0} \qquad \epsilon_c = \frac{c - c_0}{c_0} \qquad (2.1)$$

vollständig definiert.

Um den Einfluss der Verzerrung auf die optischen Eigenschaften der hier untersuchten wz-MgZnO-Proben zu bestimmen, werden deren Gleichgewichtsgitterparameter benötigt. In Mischkristallen folgen sie in erster Näherung einem linearen Zusammenhang zwischen den reinen Komponenten. Dies wird als Vegard'sche Regel [38] bezeichnet. Zur Zeit ist es nicht möglich, hexagonales MgO zu züchten, um die Gitterparameter von hexagonalen MgZnO-Mischkristallen zu bestimmen. Stattdessen wird die Änderung der Gitterparameter mit dem Mg-Anteil aus den experimentellen Daten der Referenzen [10, 28–35] linear angepasst; Tabelle 2.1 fasst die Ergebnisse zusammen. Das Vorzeichen zeigt, dass der Gitterparameter amit steigendem Mg-Anteil steigt, während der Gitterparameter c sinkt. Die sehr geringe Änderung des a-Gitterparameters von etwa 1 % über den gesamten Kompositionsbereich ist besonders hervorzuheben.

2.2 Bandstruktur

Die elektronische Bandstruktur eines Halbleiters beschreibt die energetische Dispersionsrelation $E(\mathbf{k})$ der Kristallelektronen in Abhängigkeit des Wellenvektors **k**. Sie entsteht aus der Aufspaltung der Energieniveaus durch die Wechselwirkung der Atome, die den makroskopischen Halbleiter bilden. Sie wird benötigt, um die optischen Spektren der hier untersuchten Halbleiter interpretieren zu können.

Eine oft genutzte Methode zur Bandstrukturberechnung ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [39]. Sie bestimmt die Energieeigenwerte des Grundzustandes, welche als Bandstruktur interpretiert werden. Bei der DFT wird das korrelierte Vielelektronensystem auf unabhängige Einelektronensysteme reduziert, die mit einem effektiven Potential wechselwirken. Der selbstkonsistente Ansatz führt in erster Näherung auf die Lokale-Dichte-Approximation (LDA) [39]. Entwicklungen höherer



8 Kapitel 2 Eigenschaften von ZnO, MgO und hexagonalem MgZnO

Abbildung 2.2: Quasiteilchenbandstruktur von ZnO aus Referenz [18, 40] aus Dichtefunktionaltheorie in GGA + $U + \Delta$ -Näherung mit schattierten Bandlücken. Der experimentelle Wert der fundamentalen Bandlücke beträgt 3.44 eV [41]. Die Symmetriebezeichnungen folgen der Koster-Notation [42] ohne Berücksichtigung des Spins nach Referenz [43].

Ordnung enthalten neben der Elektronendichte zusätzlich ihre Gradienten und werden als Generalisierte-Gradienten-Approximation (GGA) [39] bezeichnet. Bei der Berechnung kann zusätzlich eine Aufteilung in lokalisierte und delokalisierte Zustände erfolgen. Diese Methode wird als LDA+U bzw. GGA+U bezeichnet [39]. Damit wird eine bessere Beschreibung der *d*-Bänder in ZnO erreicht. Daneben gibt es Hybridmethoden wie HSE (nach J. Heyd, G. Scuseria und M. Ernzerhof), die das Vielelektronensystem teilweise als korreliertes System und teilweise als unabhängige Einelektronensysteme betrachten [39].

Bei optischen Experimenten wird das System in einen angeregten Zustand versetzt. Er weicht vom Grundzustand ab und resultiert in einer Unterschätzung der Energien bei der DFT im Vergleich zum Experiment. Im Heisenberg-Bild kann das angeregte System mit Hilfe von Green'schen Funktionen als Zustand eines Quasiteilchens dargestellt werden. Dann folgt aus der Störungstheorie erster Ordnung eine Quasiteilchenkorrektur der Energieeigenwerte des Grundzustandes. Dieser Ansatz wird $G_0 W_0$ -Näherung genannt und die korrigierten Energieeigenwerte als Quasiteilchenbandstruktur bezeichnet [46]. Diese Methode ist sehr rechenintensiv, zeigt aber deutlich bessere Übereinstimmungen zu experimentellen Ergebnissen.



Abbildung 2.3: Quasiteilchenbandstruktur von MgO aus Referenz [18, 40] aus Dichtefunktionaltheorie in GGA + $U + \Delta$ -Näherung mit schattierten Bandlücken. Der experimentelle Wert der fundamentalen Bandlücke beträgt 7.78 eV [44]. Die Symmetriebezeichnungen folgen der Koster-Notation [42] ohne Berücksichtigung des Spins nach Referenz [45].

Die Quasiteilchenkorrektur ist energieabhängig, sodass energetisch höher liegende Bänder stärker verschoben werden. Um Rechenzeit zu sparen, wird die Quasiteilchenkorrektur häufig durch einen energieunabhängigen Wert Δ approximiert. Diese Parallelverschiebung der Bänder wird als Scissors-Operator bezeichnet.

Abbildung 2.2 und Abbildung 2.3 zeigen die von Schleife *et al.* [18, 40] bestimmten Bandstrukturen von ZnO und MgO in der GGA + $U + \Delta$ -Näherung. Dabei wurden die fundamentalen Bandlücken E_G mit der HSE03 + G_0W_0 -Methode berechnet und Δ so gewählt, dass die Bandlücken beider Methoden übereinstimmen. Auf den hier betrachteten Energieskalen ist der Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Quasiteilchenbandstruktur vernachlässigbar klein und wurde daher bei der Berechnung nicht berücksichtigt [18, 40, 47]. Aus den Bandstrukturen ist deutlich erkennbar, dass es sich bei ZnO und MgO um *direkte* Halbleiter handelt. Dabei bilden die O-2*p*-Zustände die oberen Valenzbänder (VB) und die *s*-Zustände der Metallatome die unteren Leitungsbänder (LB). Im Gegensatz zu MgO besitzt ZnO Zn-3*d*-Zustände. Sie befinden sich unterhalb der VB und können mit ihnen wechselwirken.

Wie in Kapitel 3 gezeigt wird, hängen die optischen Übergänge vom Impulsma-

10 Kapitel 2 Eigenschaften von ZnO, MgO und hexagonalem MgZnO

trixelement ab. Mit Hilfe der Gruppentheorie folgt aus dem Produkt der Symmetriedarstellungen von VB und Impulsoperator, welche LB-Symmetrien zugänglich sind [48]. Tabelle 2.2 zeigt eine Zusammenstellung der optischen Übergänge für die Wurtzit- und Steinsalzstruktur.

2.2.1 Valenzbandordnung von ZnO und hexagonalem MgO

Die optischen Eigenschaften im Bereich der fundamentalen Bandlücke sind von besonderem technologischen Interesse. Sie ergeben sich aus den Übergängen zwischen den obersten VB und dem untersten LB im Bereich des Γ -Punktes. Die Anisotropie der optischen Eigenschaften bei hexagonalen Halbleitern wird durch die VB-Struktur bestimmt. Hier spalten die drei oberen VB aufgrund der anisotropen Wurtzitstruktur in ein zweifach und ein vierfach entartetes Band auf. Der Energieunterschied wird als Kristallfeldaufspaltung Δ_{cr} bezeichnet. Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung setzt eine weitere Aufspaltung ein. Sie wird Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{so} genannt. Damit ergeben sich bei Vernachlässigung der Spinorientierungen drei zweifach entartete VB. Die gruppentheoretische Betrachtung der Bandstruktur am Γ -Punkt zeigt, dass das LB Γ_7 -Symmetrie besitzt und die VB sich aus den Symmetrien $\Gamma_7 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_9$ zusammensetzen. Für gewöhnlich ergibt sich bei Wurtzithalbleitern in Richtung kleinerer Energie die VB-Ordnung Γ_9 , Γ_7 und Γ_7 . Die Aufspaltung der Bänder ist in Abbildung 2.4 verdeutlicht.

Wurtzitstruktur	Elc	Ellc	
		ЫЩС	
Γ, Δ, A	1-5, 2-5, 3-6, 4-6, 5-6	1-1, 2-2, 3-3, 4-4, 5-5, 6-6	
L, U, M	1-2, 1-4, 2-3, 3-4	1-1, 2-2, 3-3, 4-4	
H, P, K	1-3, 2-3, 3-3	1-1, 2-2, 3-3	
Steinsalzstruktur			
Γ	41+, 43	3+, 44+, 45+	
X	2 ⁻ -1 ⁺ , 2 ⁻ -5 ⁺ , 5 ⁻ -1 ⁺ ,	5-2+, 5-3+, 5-4+, 5-5+	
L	$2^{-}-1^{+}, 2^{-}-3^{+}, 3^{-}-1^{+}, 3^{-}-2^{+}, 3^{-}-3^{+}$		
K, Σ	1-1, 1-2, 1-4, 2	2-2, 2-3, 3-3, 3-4, 4-4	
Λ	$1^{-}-1^{+}, 1^{-}-3^{+}, 2$	22+, 23+, 33+	

Tabelle 2.2: Auswahlregeln für Dipolübergänge an Hochsymmetriepunkten in der Wurtzitund in der Steinsalzstruktur in Koster-Notation [42] ohne Berücksichtigung des Spins [49, 50] aus den hier betrachten Valenzbändern.



Abbildung 2.4: Aufspaltung der Zustände am Γ -Punkt und zugehörige Symmetrien für Halbleitern in Wurtzitstruktur mit und ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung sowie ursprüngliche Atomorbitale in Koster-Notation [42]. Die fundamentale Bandlücke ist grau hinterlegt.

Eine einfache Möglichkeit zur Bandstrukturberechnung in der Umgebung von Extrempunkten ist die $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Methode. Sie zählt zu den semiempirischen Methoden und benötigt im Gegensatz zur DFT Eingangsparameter wie die Spin-Bahn- und die Kristallfeldaufspaltung sowie die effektiven Massen der Elektronen und der Löcher. Diese Parameter werden meist aus einer Kombination von experimentellen Werten und einer Anpassung an DFT-Rechnungen bestimmt. Für die Wurtzitstruktur haben Chuang und Chang [51] einen $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Hamilton-Operator abgeleitet, der die Anisotropie, die Spin-Bahn-Wechselwirkung und den Verzerrungszustand berücksichtigt. Er ist in Anhang A angegeben und wird verwendet, um die VB-Strukturen von ZnO und hexagonalem MgO darzustellen.

Abbildung 2.5 (a) zeigt die mit der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Methode ermittelte VB-Struktur von ZnO. Seit den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts bestand eine rege Diskussion, ob ZnO die gewöhnliche VB-Ordnung (Γ_9 , Γ_7 , Γ_7) [53–55] besitzt oder eine Vertauschung der oberen beiden Bänder vorliegt (Γ_7 , Γ_9 , Γ_7) [5, 56, 57]. Letzteres wird invertierte VB-Ordnung genannt und ausführlich in Referenz [1] diskutiert. Dort werden die Argumente gegen die invertierte VB-Ordnung zusammengefasst und mit der Vielzahl der optischen Effekte in ZnO und deren Missinterpretation gegenübergestellt und entkräftet. Daher wird im Weiteren die invertierte VB-Ordnung verwendet. Sie ist eine Folge der Wechselwirkung zwischen den O-2*p*- und den naheliegenden Zn-3*d*-Bändern [57].

Aus optischen Messungen an ZnO ergeben sich für die Spin-Bahn- und die Kristallfeldaufspaltung die typischen Werte von $\Delta_{cr} \approx 41 \text{ meV}$ und $\Delta_{so} \approx -8 \text{ meV}$ [5, 12, 58]. Hier spiegelt sich die invertierte VB-Ordnung in der negativen Spin-

12 Kapitel 2 Eigenschaften von ZnO, MgO und hexagonalem MgZnO



Abbildung 2.5: Valenzbandstruktur von ZnO und hexagonalem MgO am Γ -Punkt; berechnet mit $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Methode nach Referenz [51] und Effektivmassenparameter aus Dichtefunktionaltheorie mit Quasiteilchenkorrekturen (HSE06+ G_0W_0) [52]. Für die Bandabstände wurden die in Kapitel 5 und 7 bestimmten Werte verwendet.

Bahn-Aufspaltung wider. Da die Spin-Bahn-Aufspaltung deutlich kleiner als die Kristallfeldaufspaltung ist, sind am Γ -Punkt die oberen beiden Bänder vom unteren Band abgespalten.

Abbildung 2.5 (b) zeigt die Valenzbandstruktur von hexagonalem MgO. Hierfür postulieren Schleife *et al.* [59] ebenfalls eine invertierte VB-Ordnung. Im Gegensatz zu ZnO liegt die liegt Ursache in einer positiven Spin-Bahn-Aufspaltung von 38 meV und einer stark negativen Kristallfeldaufspaltung mit -374 meV [59]. Daher sind am Γ -Punkt die unteren beiden Bänder deutlich vom oberen abgespalten. Diese Vorhersagen werden in Kapitel 7 experimentell bestätigt.

2.2.2 Einfluss der Verzerrung auf optische Übergänge am Γ-Punkt

Die optischen Eigenschaften im Bereich der fundamentalen Bandlücke werden im Wesentlichen durch die VB-Energien am Γ -Punkt bestimmt. Wird angenommen, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung isotrop ist (kubische Näherung [51]), geht der **k**•**p**-Hamiltonoperator für Wurtzithalbleiter [51] in die analytischen Gleichungen

für die LB-Energie

$$E_7^{\rm c} = \Delta_{\rm cr} + \frac{\Delta_{\rm so}}{3} + E_{\rm G} + \tau_{\epsilon}$$
(2.2a)

und die VB-Energien

$$E_{9}^{v} = \Delta_{cr} + \frac{\Delta_{so}}{3} + \theta_{\epsilon} + \lambda_{\epsilon}$$

$$E_{7\pm}^{v} = \frac{1}{2} \left(\Delta_{cr} - \frac{\Delta_{so}}{3} + \theta_{\epsilon} \right) + \lambda_{\epsilon} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\Delta_{cr} - \frac{\Delta_{so}}{3} + \theta_{\epsilon} \right)^{2} + \frac{8}{9} \Delta_{so}^{2}}$$
(2.2b)

über. Zur Unterscheidung der Γ_7 -VB wird entsprechend des Wurzelvorzeichens das höherliegende Band mit einem "+" und das tieferliegende Band mit einem "-" versehen.

In Abhängigkeit des Verzerrungszustandes ϵ_{ξ} entlang der kartesischen Koordinaten $\xi = a, p, c$ aus Abbildung 2.1 treten die Energieverschiebungen

$$\tau_{\epsilon} = a_{c}^{\parallel} \epsilon_{c} + a_{c}^{\perp} (\epsilon_{a} + \epsilon_{p})$$

$$\lambda_{\epsilon} = D_{1} \epsilon_{c} + D_{2} (\epsilon_{a} + \epsilon_{p})$$

$$\theta_{\epsilon} = D_{3} \epsilon_{c} + D_{4} (\epsilon_{a} + \epsilon_{p})$$
(2.3)

auf. Daher müssen die experimentell bestimmten Übergangsenergien um diese Verschiebungen korrigiert werden. Die materialspezifischen Proportionalitätskonstanten D_j , a_c^{\perp} und a_c^{\perp} zwischen der Verzerrung und der Energieverschiebung heißen Deformationspotentiale. Sie sind für ZnO und hexagonales MgO in Tabelle 2.3 angegeben; die Werte für die MgZnO-Mischkristalle werden linear interpoliert.

2.2.3 Optische Übergänge und Auswahlregeln am Γ-Punkt

Durch die Aufspaltung der VB-Zustände am Γ -Punkt ergeben sich im Bereich der fundamentalen Bandlücke optische Übergänge aus dem Γ_{7+}^{v} -, dem Γ_{9}^{v} - und dem

Tabelle 2.3: Deformationspotentiale von ZnO aus druckabhängiger Mehrphotonenspektroskopie [60] und von hexagonalem MgO aus Dichtefunktionaltheorie (HSE06) [52].

	$a_{\rm c}^{\parallel} - D_1$	$a_{\rm c}^{\perp} - D_2$	D_3	D_4	D_5	D_6
ZnO	-3.90	-4.13	-1.15	1.22	1.53	2.88
MgO (wz)	-1.95	-7.96	-5.87	1.97	1.93	3.03

14 Kapitel 2 Eigenschaften von ZnO, MgO und hexagonalem MgZnO

 Γ_{7-}^{v} -Zustand, die im Folgenden als *A*, *B* und *C* bezeichnet werden. In Kapitel 3 wird gezeigt, dass die optische Anisotropie aus den entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten folgt. Diese werden durch Impulsmatrixelemente der Form $|\langle \Gamma_{7}^{c} | \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{e}} | \Gamma_{v}^{v} \rangle|^{2}$ beschrieben, wobei $|\Gamma_{v}^{v} \rangle$ einen der VB-Zustände und **e** die Polarisationsrichtung des Lichts darstellen.

Diese Matrixelemente treten bei der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Methode ebenfalls auf. Dort werden die LB-Zustände durch *s*-artige Atomorbitale und die VB-Zustände durch Linearkombinationen von *p*-artigen Atomorbitalen beschrieben. Daher können die Übergangswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung auf Vielfache von $|\langle s|\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}|p_x\rangle|^2 = |\langle s|\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}|p_y\rangle|^2 = \frac{m_0}{2}E_P^{\perp}$ und $|\langle s|\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}|p_z\rangle|^2 = \frac{m_0}{2}E_P^{\perp}$ zurückgeführt werden, die ein Maß für die Kopplung zwischen den Atomorbitalen sind. Aus den Koeffizienten der Linearkombinationen folgt, wie stark jeder VB-Zustand zu einem Übergang beiträgt [51]. Diese Werte werden relative Oszillatorstärken genannt. Sie sind für die beiden ausgezeichneten Kristallrichtungen in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

Mit den VB-Energien aus Abbildung 2.5 ergibt sich beispielsweise für ZnO das Verhältnis der Oszillatorstärken für die Übergänge A, B, C in der senkrechten Polarisationsrichtung zu 0.99:1.00:0.01. Daher werden die optischen Eigenschaften von ZnO in dieser Polarisationsrichtung durch die Übergänge A und B bestimmt. Gleichsam ergibt sich in der parallelen Polarisationsrichtung das Verhältnis zu 0.01:0.00:0.09, sodass hier im Wesentlichen der Übergang C dominiert. Eine ausführliche Diskussion findet in Kapitel 5 und 7 statt.

der Brillouinzone zwischen Valenzbandzuständen $ \Gamma_v^v\rangle$ und Leitungsbandzustand $ \Gamma_7^c\rangle$ für
senkrechte und parallele Polarisationsrichtung e des Lichts aus Übergangsmatrixelementen
$ \langle \Gamma_7^c \frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{e}} \Gamma_v^v\rangle ^2 = \frac{m_0}{2}E_P^{\mathbf{e}}f^{\mathbf{e}}$ und Energien aus Gleichung (2.2) und (2.3).

Tabelle 2.4: Relative Oszillatorstärken f der optischen Übergänge A, B und C am Γ -Punkt

Übergang	$\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$	Е∥с
$A \ : \ \Gamma^{\mathrm{v}}_{7+} \leftrightarrow \Gamma^{\mathrm{c}}_{7}$	$f_A^{\perp} = \frac{1}{2} \frac{E_{7+}^{\rm v} - \lambda_{\epsilon}}{E_{7+}^{\rm v} - E_{7-}^{\rm v}}$	$f_A^{\parallel} = \frac{E_{7-}^{\mathrm{v}} - \lambda_{\epsilon}}{E_{7-}^{\mathrm{v}} - E_{7+}^{\mathrm{v}}}$
$B \ : \ \Gamma_9^{\vee} \ \leftrightarrow \Gamma_7^{\rm c}$	$f_B^{\perp} = \frac{1}{2}$	$f_B^{\parallel} = 0$
$C : \Gamma_{7-}^{v} \leftrightarrow \Gamma_7^{c}$	$f_{C}^{\perp} = \frac{1}{2} \frac{E_{7-}^{\rm v} - \lambda_{\epsilon}}{E_{7-}^{\rm v} - E_{7+}^{\rm v}}$	$f_C^{\parallel} = \frac{E_{7+}^{\mathrm{v}} - \lambda_{\epsilon}}{E_{7+}^{\mathrm{v}} - E_{7-}^{\mathrm{v}}}$

3 Theorie der linearen optischen Eigenschaften von Halbleitern

Dieses Kapitel behandelt die theoretischen Grundlagen der Ausbreitung und der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung in Halbleitern im Spektralbereich des sichtbaren Lichts und der Ultraviolettstrahlung. Zu Beginn wird die dielektrische Funktion als eine *makroskopische* Größe eingeführt, die die Lichtausbreitung beschreibt. Die weiteren Abschnitte konzentrieren sich auf die *mikroskopische* Theorie der optischen Eigenschaften des Elektronensystems. Das ermöglicht die Interpretation der in dieser Arbeit bestimmten optischen Spektren und die Verknüpfung mit charakteristischen Materialparametern. Die hier untersuchten Halbleiter sind nominell nicht dotiert. Daher wird der Einfluss von Leitfähigkeit oder von Magnetismus auf die optischen Eigenschaften vernachlässigt und die Halbleiter als reine Dielektrika aufgefasst. Im Weiteren sind die elektrischen Feldstärken der hier verwendeten Lichtquellen selbst bei Fokussierung klein gegenüber den interatomaren elektrischen Feldern. Daher werden ausschießlich die linearen optischen Eigenschaften betrachtet.

3.1 Dielektrische Funktion

Die Wechselwirkung eines Dielektrikums mit einem elektrischen Feld \mathbf{E} führt zu einer Ladungsverschiebung und der Ausbildung von Dipolen. Das dabei induzierte Dipolmoment pro Volumen wird dielektrische Polarisation \mathbf{P} genannt. Breitet sich eine elektromagnetische Welle im Dielektrikum aus, werden die induzierten Dipole zu Schwingungen angeregt und geben ihrerseits wieder Strahlung ab. Dieser Zusammenhang ergibt sich als Wellengleichung

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \ddot{\mathbf{E}} = \mu_0 \ddot{\mathbf{P}} \tag{3.1}$$

aus den *makroskopischen* Maxwell-Gleichungen. Dabei sind ε_0 und μ_0 die elektrische bzw. die magnetische Feldkonstante.

Um das Zusammenspiel des elektrischen Feldes mit den einzelnen Dipolen zu beschreiben, wird über die elektrische Flussdichte $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ die

16 Kapitel 3 Theorie der linearen optischen Eigenschaften von Halbleitern

komplexe dielektrische Funktion (DF)

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\,\varepsilon_2 \tag{3.2}$$

eingeführt. Diese Materialfunktion hängt von der Photonenenergie $\hbar\omega$ ab und ist ein Maß für die *lineare* Polarisierbarkeit des Mediums sowie für die Phasenverschiebung zwischen eingeprägter Feldstärke und induzierter Polarisation. Realund Imaginärteil der DF sind nicht voneinander unabhängig, sondern bedingen sich durch die Kausalität von Feldstärke und Polarisation. Dies kommt in den Kramers-Kronig-Beziehungen

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{s\varepsilon_2(s)}{s^2 - \omega^2} ds \quad \text{und} \quad \varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega\varepsilon_1(s)}{s^2 - \omega^2} ds \quad (3.3)$$

zum Ausdruck. Dabei kennzeichnet P den Cauchy-Hauptwert.

Aus der Wellengleichung (3.1) folgt der Zusammenhang zwischen der DF und der komplexen Brechzahl

$$N = \sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa \tag{3.4}$$

mit dem Brechungsindex *n* und dem Extinktionskoeffizient κ . Somit charakterisiert die DF die optischen Eigenschaften des Mediums. Aus der Intensität der Welle $I = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c_0 n |\mathbf{E}|^2$ ergibt sich mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$-\frac{dI}{dx} = \alpha I$$
 mit $\alpha = \frac{\omega}{c_0 n} \varepsilon_2.$ (3.5)

und der Vakuumlichtgeschwindigkeit $c_0 = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-1/2}$ der Zusammenhang mit dem Absorptionskoeffizienten α . Die Gleichung (3.5) zeigt, dass das Medium Licht absorbiert, wenn der Imaginärteil der DF von Null verschieden ist. Zusätzlich hängt der Absorptionskoeffizient vom Brechnungsindex ab, der vor allem im Bereich der Absorptionskante eine spektrale Abhängigkeit aufweist. Dieser Effekt wird in der Literatur bei der Bestimmung von Bandlücken aus Transmissionsmessungen häufig vernachlässigt.

In *anisotropen* Medien können eingeprägte Feldstärke und induzierte Polarisation verschiedene Richtungen aufweisen, was zur Doppelbrechung und zum Dichroismus führt. Daher werden die optischen Eigenschaften im Allgemeinen durch einen dielektrischen Tensor charakterisiert. Über die Erhaltung der elektromagnetischen Feldenergie kann gezeigt werden, dass der dielektrische Tensor symmetrisch und in Folge dessen diagonalisierbar ist. In uniaxialen Strukturen wie der Wurtzitstruktur gibt es zwei ausgezeichnete Richtungen. Die Wechselwirkung des Kristalls mit einem elektrischen Feld parallel zur **c**-Achse wird durch ε^{\parallel} beschrieben und parallele (oder außerordentliche) Komponente genannt. Senkrecht zur **c**-Achse ist die Wechselwirkung isotrop. Die ensprechende DF wird senkrechte (ordentliche) Komponente genannt und mit ε^{\perp} bezeichnet. Damit ergibt sich für den dielektrischen Tensor in *uniaxialen* Medien

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon^{\perp} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon^{\perp} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon^{\parallel} \end{pmatrix}.$$
 (3.6)

3.2 Mikroskopische Theorie der dielektrischen Funktion

Mikroskopisch wird die Wechselwirkung zwischen einem Dielektrikum und einer elektromagnetischen Welle durch die Absorption eines Photons beschrieben. Im hier betrachteten Spektralbereich erfolgt die Anregung eines Elektrons der Ladung -e und der Masse m_0 aus dem VB-Zustand $|v\rangle$ mit der Energie E_v in den unbesetzten LB-Zustand $|c\rangle$ mit der Energie E_c . Dann ist die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit w_{cv} zwischen $|v\rangle$ und $|c\rangle$ in erster Näherung der Störungstheorie durch *Fermis Goldene Regel* gegeben. Da die Wellenlänge der hier betrachteten Photonen groß gegenüber einer Einheitszelle ist, ergibt sich nährungsweise ein räumlich homogenes elektrisches Feld entlang des gitterperiodischen Teils der Zustände $|v\rangle$ und $|c\rangle$. Somit kann der Photonenimpuls vernachlässigt werden. Diese Annahme wird *Dipolnäherung* genannt und der Übergang als *Dipolübergang* bezeichnet.

3.2.1 Dielektrische Funktion im Einteilchenbild

Um einen Ausdruck für die DF zu erhalten, wird das Lambert-Beer'sche Gesetz (3.5) als eine Abnahme der Energiedichte der elektromagnetischen Welle pro Zeiteinheit interpretiert. Das entspricht der Absorption von Photonen der Energie $\hbar\omega$ und damit der Übergangsrate w_{cv} . Zur DF tragen alle *erlaubten* Absorptionsübergänge bei, d. h. für jeden Punkt im **k**-Raum müssen diese Permutationen der Übergänge von den VB-Zuständen in die LB-Zustände aufsummiert werden. Durch die Vielzahl der Atome im Medium sind die Punkte im **k**-Raum quasikontinuierlich verteilt, sodass die Summe in ein Integral über die Brillouin-Zone (BZ) übergeht. Mit dem Impulsmatrixelement $\mathbf{ep}_{cv} = \langle c | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | v \rangle$ und der Abkürzung $E_{cv} = E_c - E_v$





Abbildung 3.1: Komponenten des dielektrischen Tensors von ZnO im Einteilchenbild aus Dichtefunktionaltheorie in GGA+ $U+\Delta$ -Näherung für senkrechte und parallele Polarisation zur optischen Achse im Vergleich zur kombinierten Zustandsdichte aus Referenz [40, 47].

ergibt sich aus der Bandstruktur des Halbleiters mit Spinentartung

$$\varepsilon_2 = \frac{\pi e^2}{\varepsilon_0 m_0^2 \omega^2} \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{c}, \mathbf{v}} \int_{\mathrm{BZ}} |\mathbf{e} \mathbf{p}_{\mathrm{cv}}|^2 \,\delta(E_{\mathrm{cv}} - \hbar\omega) \,d\,\mathbf{k} \tag{3.7}$$

als Imaginärteil der *Einteilchen*-DF [61]. Abbildung 3.1 zeigt ZnO als Beispiel. Der Realteil der DF folgt aus Gleichung (3.3) durch eine Kramers-Kronig-Transformation.

Die Linienform der Einteilchen-DF ist im Wesentlichen durch die Energieabhängigkeit des Integrals bestimmt. Verlaufen das LB und das VB *parallel*, finden die Übergänge nicht nur in einem Punkt der BZ sondern in einem ausgedehnten *Bereich* statt. Die Aufsummierung dieser Übergänge erzeugt in der Einteilchen-DF ausgeprägte Strukturen. Die beteiligten Bereiche in der Bandstruktur werden als kritische Punkte der Bandstruktur (KPBS) bezeichnet. Wird $|\mathbf{ep}_{cv}|^2$ vernachlässigt, stellt das Integral die kombinierte Zustandsdichte (JDOS, engl.: *joint density of states*) dar. Dann führt die obige Bedingung $\nabla_{\mathbf{k}} E_{cv} = 0$ auf das Konzept der van-Hove-Singularitäten [62]. In ihrer Umgebung bildet die JDOS charakteristische Linienformen aus. Zum Beispiel zeigt sie unter der Annahme parabolischer Bandverläufe in drei Dimensionen eine wurzelförmige Abhängigkeit. In Abbildung 3.1 ist das im Bereich zwischen 5 eV und 9 eV deutlich zu erkennen.

Die Symmetrie des Halbleiters spiegelt sich in den Zuständen des Impulsmatrixelements wider. Dieses enthält den Richtungsvektor **e** des elektrischen Feldes. Daher ist der Term $|\mathbf{ep}_{cv}|^2$ der Grund für die optische Anisotropie des Halbleiters. Er wird häufig in der Form

$$|\mathbf{e}\mathbf{p}_{\rm cv}|^2 = \frac{m_0}{2} E_P^{\mathbf{e}} f_{\rm cv}^{\mathbf{e}}$$
(3.8)

dargestellt. Dabei beschreibt der Energieparameter $E_P^{\mathbf{e}}$ die Stärke der Kopplung zwischen den Zuständen $|v\rangle$ und $|c\rangle$. Die dimensionslose Größe $f_{cv}^{\mathbf{e}}$ ist die richtungsabhägige *relative Oszillatorstärke*. Sie ist ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit. Die starke Energie- und Richungsabhängigkeit von $|\mathbf{ep}_{cv}|^2$ ändert deutlich den Verlauf der Einteilchen-DF gegenüber der JDOS. Abbildung 3.1 verdeutlicht diesen Effekt.

Bei direkten Halbleitern stellt die fundamentale Bandlücke $E_{\rm G}$ den wichtigsten KPBS dar. Hier besitzt das LB ein globales Minimum und das VB ein globales Maximum. In der parabolischen Näherung beschreiben die effektiven Massen $m_{\rm e}$ und $m_{\rm h}$ die Krümmungen des LB bzw. des VB. Dann ergibt sich unter der Annahme einer *isotropen* reduzierten Masse $\mu = \frac{m_{\rm e}m_{\rm h}}{m_{\rm e}+m_{\rm h}}$ für den Imaginärteil der Einteilchen-DF

$$\varepsilon_2 = \frac{C}{(\hbar\omega)^2} \sqrt{\hbar\omega - E_G} \,\,\Theta(\hbar\omega - E_G) \tag{3.9a}$$

mit dem Faktor

$$C = \frac{(e/m_0)^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar} \sqrt{8\mu^3} |\mathbf{e}\mathbf{p}_{\rm cv}|^2$$
(3.9b)

und der Stufenfunktion Θ , die sicherstellt, dass die Absorption *oberhalb* der Bandkante einsetzt. Mit Hilfe der Anzahl negativer reduzierter Massen je Raumrichtung können die KPBS klassifiziert werden [61]. Daher stellt die fundamentale Bandlücke einen dreidimensionalen M₀-KPBS dar.

Die Gleichungen (3.9) geben den Verlauf von experimentell gewonnenen Spektren nur unzureichend wieder, da die Wechselwirkung zwischen dem generierten Elektron-Loch-Paar vernachlässigt wird. Denoch werden sie in der Literatur häufig verwendet um Bandlücken zu ermitteln.

20 Kapitel 3 Theorie der linearen optischen Eigenschaften von Halbleitern

3.2.2 Einfluss der Elektron-Loch-Wechselwirkung

Die Anregung eines Elektrons aus dem besetzten Valenzband in das unbesetzte Leitungsband erzeugt ein Elektron-Loch-Paar. Durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen beiden entstehen gebundene Zustände, die als Exzitonen bezeichnet werden, sowie Streuzustände. In Halbleitern sind die Valenzelektronen über die kovalenten Bindungen räumlich verteilt. Dadurch wird die Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch abgeschirmt und die räumliche Ausdehnung der Exzitonen erstreckt sich über mehrere Gitterkonstanten. Die Bindungsenergien liegen in der Größenordnung von 10 meV. Dieser Grenzfall wird als Wannier-Mott-Exziton bezeichnet [63, 64]. Daneben gibt es den Grenzfall starker Elektron-Loch-Wechselwirkung, der als Frenkel-Exziton bekannt ist [65]. Er tritt in stark ionischen Kristallen wie NaCl oder in Kristallen aromatischer Moleküle wie Anthracen auf und wird daher nicht weiter betrachtet. Neben diesen Zweiteilchenzuständen existieren weitere, komplexere Zustände wie Biexzitonen oder Trionen [66]. Sie entstehen im Bereich der nichtlinearen Optik und werden daher vernachlässigt.

Die Elektron-Loch-Wechselwirkung ändert das Energiespektrum des Halbleiters und damit seine optischen Eigenschaften. Die Bewegungsgleichungen der Elektron-Loch-Paare unter dem Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung führt auf die Bethe-Salpeter-Gleichung, aus der die Energieeigenwerte und die Wellenfunktionen der Elektron-Loch-Paare bestimmt werden können [67]. Dann kann die DF unter Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung analog zu Gleichung (3.7) bestimmt werden. Abbildung 3.2 zeigt die so bestimmten Komponenten des dielektrischen Tensors von ZnO. Im Vergleich zur Einteilchen-DF sind die Absorptionsbanden der Exzitonen-DF zu geringeren Energien verschoben und eine Umverteilung der Oszillatorstärken tritt auf. Dabei werden für hohe Energien die Absorptionsbanden gedämpft, während sie im Bereich der fundamentalen Bandkante verstärkt werden. Wie bei der Einteilchen-DF kann für die Exzitonen-DF in diesem Spektralbereich eine analytische Lösung bestimmt werden.

a) Exzitonen an der fundamentalen Bandkante

Aufgrund der Ausdehnung der Wannier-Mott-Exzitonen über mehrere Einheitszellen kann die Elektron-Loch-Wechselwirkung in der *Effektive-Masse-Näherung* betrachet werden. Dabei wird der Einfluss des gitterperiodischen Potentials in die effektive Masse des Elektrons m_e sowie des Lochs m_h umgerechnet und die Abschirmungseffekte des Kristallgitters durch die statische Dielektrizitätszahl ε_s berücksichtigt. Unter der Annahme *isotroper*, *nichtentarteter* und *parabolischer*



Abbildung 3.2: Imaginärteile der dielektrischen Funktion (DF) von ZnO unter Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung im Vergleich zur Einteilchen-DF ohne Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung für senkrechte (a) und parallele (b) Polarisation zur optischen Achse aus Referenz [18, 40].

Bänder ergibt sich für die Exzitonen die Schrödinger-Gleichung zweier Teilchen, die über ein kugelsymmetrisches Potential wechselwirken. Durch die Trennung von Schwerpunkt- und Relativbewegung ergeben sich ähnliche Gleichungen wie bei der Behandlung des Wasserstoffatoms. Der Schwerpunktanteil beschreibt die Bewegung des freien Exzitons mit der Masse $M = m_e + m_h$ als ebene Welle in Richtung des Wellenvektors $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$. Dabei stellen die Energie-Eigenwerte die kinetische Energie des Exzitons dar. Der Relativanteil entspricht der Bewegung eines Teilchens mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ in einem Coulomb-Potential. Daraus ergeben sich gebundene Zustände mit *diskreten* Energie-Eigenwerten und Streuzustände mit *kontinuierlichen* Energie-Eigenwerten. Bei Exzitonen werden die Streuzustände als Kontinuumzustände bezeichnet.

Die Energieniveaus des exzitonischen Zustandes ergeben sich aus der Summe des Schwerpunkt- und Relativanteils zu

$$E = \underbrace{E_{\rm G} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} - \frac{R^*}{n^2}}_{\text{gebundene Zustände}} \qquad \text{bzw.} \qquad E = \underbrace{E_{\rm G} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} + \frac{\hbar^2 \mathbf{l}^2}{2\mu}}_{\text{Kontinuumszustände}} \qquad (3.10)$$

22 Kapitel 3 Theorie der linearen optischen Eigenschaften von Halbleitern



Abbildung 3.3: Energieniveaus für Exzitonen im Bereich der fundamentalen Bandkante in Abhängigkeit vom Wellenvektor. Der Grundzustand des Kristalls ist mit $|0\rangle$ bezeichnet.

und sind in Abhängigkeit vom Wellenvektor in der Abbildung 3.3 dargestellt. Die gebundenen Zustände liegen energetisch *unterhalb* der Bandkante und werden durch die Quantenzahl $n = 1, 2, ..., \infty$ und die effektive Rydberg-Energie des Exzitons

$$R^* = \frac{\mu e^4}{32(\pi\hbar\varepsilon_0\varepsilon_s)^2} = \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\varepsilon_s^2} R \quad \text{mit} \quad R \approx 13.6 \,\text{eV}$$
(3.11)

charakterisiert. Typische Energien liegen zwischen 1 meV und 100 meV. Sie sind für viele Halbleiter in guter Übereinstimmung zu den experimentell bestimmten Exzitonen-Bindungsenergien $E_{\rm B}^{\rm X}$. Abweichungen ergeben sich häufig in (partiell) ionischen Halbleitern wie ZnO. Hier deformieren die Elektronen und Löcher lokal das Gitter. Das ändert die effektiven Massen und die statische Dielektrizitätszahl $\varepsilon_{\rm s}$, was durch das obige Modell nicht berücksichtigt wird.

Die Ionisation des Exzitons $(n \to \infty)$ stellt den Übergang in die Kontinuumzustände dar und entspricht dem Übergang des Elektrons in das Leitungsband. Die Kontinuumzustände liegen energetisch *oberhalb* der Bandkante und werden durch die kontinuierliche Quantenzahl $\mathbf{l} = \frac{m_e \mathbf{k}_e - m_h \mathbf{k}_h}{m_e + m_h}$ beschrieben. Sie ist eine reine Rechengröße und ein Maß für die Summe der kinetischen und der potentiellen Energie der Relativbewegung.

Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch erzeugt neue Zustände und ändert die Oszillatorstärke. Elliott [68] konnte die Berechnung der DF im Bereich der fundamentalen Bandkante unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung auf eine modifizierte Form der Einteilchen-DF (3.9) zurückführen.



Photonenengie $\hbar\omega$

Abbildung 3.4: Schematischer Verlauf des Imaginärteils der dielektrischen Funktion im Bereich der fundamentalen Bandkante mit und ohne Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung.

Dieses Modell für die DF wird Elliott-Modell [68] genannt und ist in Abbildung 3.4 veranschaulicht.

Für den Imaginärteil der DF unterhalb der Bandkante ergeben die diskreten Exzitonenzustände das Spektrum

$$\varepsilon_2^{\rm X} = 4\pi \sqrt{R^*} \frac{C}{(\hbar\omega)^2} \sum_n \frac{R^*}{n^3} \,\delta(\hbar\omega - E) \quad \text{mit} \quad E = E_{\rm G} - \frac{R^*}{n^2}$$
(3.12)

und der Konstante C aus Gleichung (3.9). Die Oszillatorstärke der Exzitonenserie fällt mit n^{-3} ab und geht nahe der Bandkante in ein Quasikontinuum über. Im Gegensatz zur DF ohne Coulomb-Wechselwirkung (3.9) findet beim Elliott-Modell unterhalb der Bandkante und an der Bandkante Absorption statt.

Oberhalb der Bandkante erhöhen die Kontinuumzustände die JDOS, so dass ein stetiger Übergang zwischen den diskreten und kontinuierlichen Zuständen entsteht. Dieser Sommerfeld- oder Coulomb-Verstärkungsfaktor beschreibt den Einfluss der Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch oberhalb der Bandkante. Somit ergibt sich die zu Gleichung (3.9) verwandte DF

$$\varepsilon_{2}^{\text{BB}} = \underbrace{\frac{\xi \,\mathrm{e}^{\,\xi}}{\sinh \xi}}_{\text{Sommerfeld-}} \frac{C}{(\hbar\omega)^{2}} \sqrt{\hbar\omega - E_{\mathrm{G}}} \,\Theta(\hbar\omega - E_{\mathrm{G}}) \quad \text{mit} \quad \xi^{2} = \frac{\pi^{2} R^{*}}{\hbar\omega - E_{\mathrm{G}}} \quad (3.13)$$

24 Kapitel 3 Theorie der linearen optischen Eigenschaften von Halbleitern



Abbildung 3.5: Absorptionskoeffizient von ZnO für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ in der Nähe der Bandkante bei T = 4.2 K mit Exzitonen X und Exziton-Phonon-Komplexen S aus Referenz [12].

für die coulombverstärkten Interbandübergänge. Bei Photonenenergien weit oberhalb der Bandkante geht der Sommerfeld-Faktor gegen 1 und ε_2^{BB} gegen den Verlauf ohne Berücksichtigung exzitonischer Effekte.

3.2.3 Einfluss der Exziton-Phonon-Wechselwirkung

Bei Transmissionsuntersuchungen an ZnO fanden Liang und Yoffe [12] erstmalig Satellitenbanden (S₁, S₂, S₃), die in Abständen von durchschnittlich 73 meV auf der hochenergetischen Seite der Banden (X_A, X_B) des exzitonischen Grundzustandes (n = 1) liegen (siehe Abbildung 3.5). Da die Abstände etwa der Energie der longitudinal-optischen Phononen von $\hbar\omega_{LO} = 72$ meV entsprachen, ordneten Liang und Yoffe, die Satellitenbanden der Erzeugung von Exzitonen zusammen mit Phononen zu. Diese Strukturen sind scharf begrenzte Absorptionsbanden im Gegensatz zu einem stufenförmigen Verhalten, das für Exzitonen an indirekten Übergänge beobachtet wird, wie z.B. in GaP [69]. Da bei indirekten Übergängen sich Exziton und Phonon getrennt durch den Kristall bewegen, schrieben Liang und Yoffe die Satellitenbanden der Entstehung von *gebundenen* Zuständen aus Exziton und Phonon zu. Diese bezeichneten sie als Exziton-Phonon-Komplexe (EPC: engl. *exciton-phonon complex*). Liang und Yoffe gaben selbst keine theoretische Beschreibung dieser Zustände an, sondern wiesen nur darauf hin, dass die energetische Lage der EPC nicht einfach die Summe aus Exzitonenlage und Phononenenergie sei. Es existieren theoretische Arbeiten zur Beschreibung der EPC, allerdings fehlt es an einem analytischen Ausdruck für diesen Beitrag zur DF auf Basis grundlegender Prinzipien. Daher wird auf die theoretischen Beschreibungen verzichtet.

Shokhovets *et al.* [70] griffen dieses Problem auf und entwickelten ein empirisches Modell zur Beschreibung der Beiträge der EPC zur DF. Dieses orientiert sich an der Struktur der Phononenwolke in Fröhlich-Polaronen. Mishchenko *et al.* [71] untersuchten mit Monte-Carlo-Simulationen diese Struktur und bestimmten in Abhängigkeit des Fröhlich-Parameters die relativen Anteile der Mehrphononenzustände, aus der sich die Wolke zusammensetzt. Sie fanden eine asymmetrische Verteilung der Mehrphononenzustände mit einem Ausläufer in Richtung höherer Phononenzahlen.

Diese Phononenwolken haben Shokhovets *et al.* für Exzitonen als gebundenen Elektron-Loch-Zustand angenommen und den Beitrag der EPC zur DF in Form von Phononenrepliken der exzitonischen Beträge modelliert: Übergänge können in Exzitonen mit m = 1, 2, 3, ... Phononen erfolgen, wobei die Phononenrepliken äquidistant in Abständen ΔE energetisch oberhalb des Exzitons liegen. Es wird angenommen, dass alle optischen Phononen an der Phononenwolke beteiligt sind, so dass ΔE eine mittlere Phononenenergie darstellt. Für ZnO sollte diese damit zwischen 12 meV und 72 meV liegen [72]. Der asymmetrische Verlauf wird durch einen Faktor $f_0 b^{m-1}$ für jede Phononenreplik erzielt. f_0 dient dabei zur Skalierung des gesamten EPC-Beitrags und hat den Wert des Intensitätsverhältnisses von (m =1)-Replik zu (n = 1)-Exziton. b ist das Intensitätsverhältnis der (m+1)-Replik zur m-ten und hat die Wirkung einer Besetzungsverteilung. Damit ergibt sich für die Modellierungsfunktion der EPC-Beiträge zum Imaginärteil der DF

$$\varepsilon_2^{\text{EPC}} = f_0 \sum_m b^{m-1} \varepsilon_2^X (\hbar \omega - m \Delta E).$$
(3.14)

Es existiert noch ein von Müller *et al.* [73] angegebener Ansatz zur Beschreibung der Beiträge der EPC. Dieser geht ebenfalls von Phononenrepliken des exzitonischen Beitrags aus. Er verwendet anstatt des Faktors b^{m-1} eine Poisson-Verteilung $\frac{S^m}{m!} \exp(-S)$, wobei *S* der Huang-Rhys-Parameter [74] ist, der häufig zur Beschreibung der Intensitätsverteilungen von Phononenrepliken in Lumineszenzspektren benutzt wird.

Die exzitonischen Satellitenbanden in der Absorption treten ebenfalls in anderen Halbleitern, bevorzugt in ionischen, auf. Dazu zählen II-VI-Halbleiter wie MgO

26 Kapitel 3 Theorie der linearen optischen Eigenschaften von Halbleitern

[44], BeO [75] oder CdSe [76] und Nitridhalbleiter wie GaN [70] oder AlN [77]. Daher kann angenommen werden, dass die EPC-Beiträge in den hier untersuchten MgZnO-Mischkristallen nicht vernachlässigt werden dürfen.
4 Optische Untersuchungsmethoden

Dieses Kapitel beschreibt die verwendeten Untersuchungsmethoden. Dabei steht die spektroskopische Ellipsometrie (SE) im Vordergrund. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neu entwickeltes SE in Betrieb genommen und zur Einsatzreife gebracht [78]. Es verwendet Synchtronstrahlung als Lichtquelle und arbeitet im Bereich der vakuumultraviolett (VUV) Strahlung. Im Zuge dieser Arbeiten wurde ein optischer Phasenverzögerer für den VUV-Spektralbereich entwickelt, der eine geringe spektrale Abhängigkeit besitzt [79]. Da ein Großteil der optischen Spektren in dieser Arbeit auf Messungen mit diesem VUV-Ellipsometer basiert, werden seine Besonderheiten vorgestellt. Zum Abschluss des Kapitels wird die Photolumineszenzspektroskopie als ergänzende Methode beschrieben.

4.1 Spektroskopische Ellipsometrie

Die SE ist ein optisches Messverfahren zur Bestimmung der linearen optischen Eigenschaften von Materialien. Dabei wird ausgenutzt, dass sich der Polarisationszustand einer Lichtwelle ändert, wenn diese mit Materie wechselwirkt. Die Änderung wird durch die zwei ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ beschrieben. Aus ihnen kann auf die Eigenschaften der Probe geschlossen werden.

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Ellipsometrie erläutert und das Messprizip mit rotierendem Analysator beschrieben. Anschließend werden die verwendeten Ellipsometer vorgestellt. Da die SE eine indirekte Messmethode ist, bildet die Datenanalyse den Abschluss dieses Abschnitts.

4.1.1 Ellipsometrische Grundgleichung und Messgrößen

Trifft eine ebene elektromagnetische Welle mit dem elektrischen Feldstärkevektor \mathbf{E}_i unter dem Einfallswinkel ϕ auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen DF, wird die einfallende Welle aufgespalten in eine reflektierte Welle \mathbf{E}_r und eine transmittierte Welle \mathbf{E}_t . Im Allgemeinen unterscheiden sich die drei Anteile in der Amplitude und der Phase.

Für die Reflexion an einer Grenzfläche zwischen zwei homogenen, isotropen und halbunendlichen Medien beschreiben die Fresnel-Koeffizienten

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{\cos\phi - \sqrt{\varepsilon - \sin^2\phi}}{\cos\phi + \sqrt{\varepsilon - \sin^2\phi}}$$
(4.1a)

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{\varepsilon \cos \phi - \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \phi}}{\varepsilon \cos \phi + \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \phi}}$$
(4.1b)

die Amplituden- und Phasenänderung der Komponenten senkrecht (*s*) und parallel (*p*) zur Reflexionsebene. Bei einer Reflexion im Vakuum ist ε die DF des Reflexionsmediums; bei einer Reflexion in einem Medium A an einem Medium B ist ε das Verhältnis der DF $\varepsilon_{B}/\varepsilon_{A}$. Für die Transmission gibt es entsprechende Gleichungen.

Das Verhältnis der komplexen elektrischen Feldstärkekomponenten E_p/E_s einer elektromagnetischen Welle beschreibt dessen Polarisationszustand bis auf die absolute Amplitude und die absolute Phase. Dann folgt für *relative* Änderung des Polarisationszustandes bei der Reflexion an einem isotropen Medium

$$\frac{E_{rp}/E_{rs}}{E_{ip}/E_{is}} = \frac{r_p}{r_s} \stackrel{\text{Def.}}{=} \rho = \tan \Psi \, \mathrm{e}^{-i\Delta} \tag{4.2}$$

als Definition der ellipsometrischen Grundgleichung. Dabei beschreibt Ψ die relative Änderung des Amplitudenverhältnisses und Δ die relative Änderung der Phase. Diese beiden Größen werden als ellipsometrische Parameter bezeichnet. Sie stellen die Messgrößen der Ellipsometrie dar. Abbildung 4.1 illustriert die geometrischen Verhältnisse.

Bei der Ellipsometrie an *anisotropen* Proben liegt eine Kopplung zwischen der parallelen und der senkrechten Polarisationsrichtung vor. Daher setzt sich für beide Polarisationsrichtungen das reflektierte Licht aus beiden Feldstärkekomponenten des einfallenden Lichtes zusammen. Dann folgt aus der Definition (4.2) die Grundgleichung der generalisierten Ellipsometrie [80]. Sie enthält neben den zwei ellipsometrischen Parametern vier weitere Größen ($\Psi_{ps}, \Psi_{sp}, \Delta_{ps}$ und Δ_{sp}), die die Umkopplung zwischen paralleler und senkrechter Polarisation beschreiben. Liegen die optischen Achsen einer nicht depolarisierenden, anisotropen Probe parallel oder senkrecht zu den Normalen von Probenoberfläche und Reflexionsebene, geht die generalisierte Ellipsometrie in die gewöhnliche über. Dieser Fall liegt bei den hier untersuchten uniaxialen Proben vor, bei denen sich die optischen Achsen in den Probenoberflächen befinden.



Abbildung 4.1: Verhältnisse der elektrischen Feldstärkekomponenten E vor (i) und nach (r) der Reflexion an einem Material mit Reflexionskoeffizienten r_p und r_s . Für eine lineare Polarisation mit $\chi = 45^{\circ}$ kann Ψ in der (E_{rp}, E_{rs}) -Ebene eingezeichnet werden.

4.1.2 Messprinzip der Ellipsometrie mit rotierendem Analysator

In der vorliegenden Arbeit standen drei verschiedene Spektralellipsometer zur Verfügung. Sie arbeiten nach dem Prinzip des rotierenden Analysators [81], welches in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Dabei wird der Polarisationszustand des einfallenden Lichtes vorgegeben und das reflektierte Licht über einen rotierenden Analysator einem Detektor zugeführt. Ist das reflektierte Licht vollständig linear polarisiert, spiegelt das Detektorsignal I_D das Malus'sche Gesetz wider; ist das reflektierte Licht vollständig zirkular polarisiert, ist das Detektorsignal unabhängig vom Analysatorwinkel α . Da das reflektierte Licht im Allgemeinen elliptisch polarisiert ist, ergibt sich

$$I_{\rm D} \propto 1 + c_2 \cos 2\alpha + s_2 \sin 2\alpha \tag{4.3}$$

für das Detektorsignal, wenn der Detektor im linearen Arbeitsbereich betrieben wird. Aus einer Fourier-Analyse des Signals erhält man die Koeffizienten c_2 und s_2 . Im Rahmen des Müller-Matrixformalismus [82] ergeben sich aus diesen Koeffizienten die ellipsometrischen Parameter

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1+c_2}{1-c_2}} |\tan \chi| \quad \text{und} \quad \cos \Delta = \frac{s_2}{\sqrt{1-c_2^2}} \operatorname{sgn}\chi \quad (4.4)$$

mit dem Polarisatorazimuth χ [83].



Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau auf eines Ellipsometers mit Kompensator vor der Reflexion und rotierendem Analysator.

Bei Ellipsometern mit rotierendem Analysator erfolgt die Bestimmung der ellipsometrischen Parameter mit der höchsten Genauigkeit, wenn das Licht nach der Reflexion zirkular polarisiert ist. Dies liegt an den stark nichtlinearen Gleichungen zwischen den Fourierkoeffzienten und den ellipsometrischen Parametern [84]. Kann am Detektor zirkular polarisiertes Licht nicht durch einen geeigneten Einfallswinkel oder Polarisatorazimuth realisiert werden, wie beispielsweise im Transparenzbereich einer Probe, kann eine zusätzliche Phasendifferenz δ_C mit einem Phasenverzögerer eingebracht werden. Er wird als Kompensator oder Retarder bezeichnet. Befindet sich ein Kompensator im Strahlengang, ist Δ daher durch $\Delta + \delta_C$ zu ersetzen. Dadurch ist es möglich das Vorzeichen von Δ zu bestimmen, bzw. ob das das reflektierte Licht links- oder rechtszirkular polarisiert ist.

Die Gleichungen (4.4) gehen von idealen optischen Komponenten aus. Die Gleichungen für nichtideale Komponenten sind in Anhang B zusammengestellt.

4.1.3 Aufbau des Laborellipsometers

Für die Messungen im Spektralbereich unterhalb von 6.5 eV kommt ein kommerzielles Laborellipsometer vom Typ VASE[®] der Firma J.A. WOOLLAM CO. INC. zum Einsatz. Bei diesem Aufbau dient eine Xenon-Höchstdrucklampe als quasikontinuierliche Lichtquelle. Ihr Spektrum wird in einem Monochromator zerlegt und das Licht über eine Lichtleitfaser in einen Polarisator mit nachgeschaltetem Kompensator geführt. Anschließend fällt das polarisierte Licht auf die Probe. Es wird nach der Reflexion über einen rotierenden Analysator und einer zweiten Lichtleitfaser einem Detektor zugeführt. Ein PC mit Steuereinheit automatisiert den Messvorgang und gibt die ellipsometrischen Parameter aus. Es kann bei unterschiedlichen Einfallswinkeln gemessen werden. Die Kalibrierung erfolgt mit der Methode aus Referenz [90].

4.1.4 Ellipsometrie mit Synchrotronstrahlung

Für die Messungen im Spektralbereich oberhalb von 3 eV werden zwei nichtkommerzielle Ellipsometer für den Betrieb mit Synchrotronstrahlung verwendet. Das ist zum einen das erste Synchrotron-Ellipsometer, das Ende der 1980er Jahre entwickelt wurde [85]. Es nutzt zur Zeit die Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie (ehemals BESSY: Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung). Und zum anderen wurde das am Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e.V. neu entwickelte VUV-Ellipsometer genutzt, das im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommen, weiterentwickelt und zur Einsatzreife gebracht wurde [78]. Es verwendet als Synchrotronstrahlungsquelle den Elektronenspeicherring Metrology Light Source (MLS), welcher von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt betrieben wird.

Die Synchrotronstrahlung als Lichtquelle bietet ein breites und kontinuierliches Spektrum hoher Intensität bei geringer Strahldivergenz vom nahen Infrarot bis in den Röntgenbereich. Das ermöglicht eine hohe spektrale und räumliche Auflösung. Synchrotronstrahlung ist daher ideal zur Untersuchung der Feinstruktur elementarer Anregungen wie Exzitonen oder EPC und bietet zugleich den Zugang zu Interbandübergängen von Halbleitern mit großer Bandlücke.

Beim experimentellen Aufbau muss berücksichtigt werden, dass im Spektralbereich oberhalb von etwa 6.5 eV die in der Luft enthalten H₂O- [86, 87] und O₂-Moleküle [88, 89] beginnen Licht zu absorbieren. Daher muss sich der gesamte Ellipsometeraufbau in einer Vakuumkammer befinden und direkt mit dem Speicherring verbunden sein. Des Weiteren kann der weite Spektralbereich dazu führen, dass Strahlung der höheren Beugungsordnungen des Monochromatorgitters die experimentellen Ergebnisse beeinflusst. Dieses Falschlicht muss mit geeigneten Filtern unterdrückt werden. Außerdem führt der weite Spektralbereich zum Einsatz unterschiedlicher Polarisatoren, deren Polarisationsvermögen kleiner als 100 % ist. Diese Nichtidealitäten müssen beachet werden.

Aufgrund dieser Besonderheiten wird im Folgenden das MLS-Ellipsometer im Detail vorgestellt und die Unterschiede zum Vorgänger kurz zusammengefasst.

4.1.5 Aufbau und Eigenschaften des MLS-Ellipsometers

Abbildung 4.3 zeigt den experimentellen Aufbau des MLS-Ellipsometers. Es besteht aus einer Vakuumkammer, in die eine Plattform eingelassen ist. Auf ihr befinden sich in Strahlrichtung die Polarisator- (P) und die Kompensatorbank (C),



Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau des Vakuumultraviolett-Ellipsometers bei der Metrology Light Source mit Strahlengang (B) in rot und Hauptkomponenten in blau: Polarisator-(P) und Kompensatorbank (C), um die Strahlachse drehbarer (χ) innerer Goniometeraufbau (ϕ , Φ) mit Manipulator (y, z, θ) für die Probe (S), rotierendem Analysator (A_R), Detektor (D), Blenden zur Ausrichtung (AP) und Strahlzerhacker (TF). Die Vakuumkammer ist 1.2 m breit, 0.8 m hoch und 0.8 m tief; der Basisdruck liegt bei 5·10⁻¹⁰ mbar.

mit denen manuell unterschiedliche Polarisatoren bzw. ein optionaler Kompensator in den Strahlengang gebracht werden können. Zusätzlich befindet sich vor der Polarisatorbank ein Filterhalter (nicht gezeigt). Das Herzstück des Ellipsometers bildet der innere Goniometeraufbau. Er dient zur unabhängigen Einstellung des Einfalls- (ϕ) und des Reflexionswinkels (Φ). Auf seinem unteren Teil befindet sich der Manipulator für die Probe (S), um sie entlang ihrer Oberflächennormalen (z) und senkrecht zur Reflexionsebene (y) zu verschieben sowie in (y, z)-Ebene zu verkippen (θ). Über eine Kupferlitze ist die Probe mit einem beheizbaren Verdampferkryostaten verbunden, der Probentemperaturen zwischen 20 K und 475 K erlaubt. Am oberen Teil des Goniometeraufbaus befindet sich der Halter für die rotierenden Analysatoren (A_R) und die Detektoren (D). Da die Strahlung in der Ebene des Elektronenspeicherrings linear polarisiert ist, kann der gesamte Goniometeraufbau um die Strahlachse gedreht werden (χ), um die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes bezüglich der Reflexionsebene einzustellen. Die beweglichen Teile des Goniometeraufbaus werden durch computergesteuerte Schrittmotoren angetrieben.

Die Messung erfolgt nach dem Prinzip des rotierenden Analysators, wobei eine endliche Zahl von Analysatorwinkeln schrittweise angefahren und jeweils das statische Detektorsignal aufgenommen wird. Da aus den Winkelstellungen des Analysators und des Goniometeraufbaus (χ, ϕ, Φ) die optischen Eigenschaften der Probe bestimmt werden, erfassen Kodierer die Winkelstellungen mit einer Genauigkeit unterhalb von 0.005 arcsec. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern und Streulicht zu unterdrücken, wird ein Lock-in-Verstärker verwendet. Dazu befindet sich zwischen Polarisator (Kompensator) und Probe ein Stimmgabelstrahlzerhacker (TF, engl.: tuning fork), der die Intensität mit 500 Hz moduliert. Um zusätzliches Rauschen zu verhindern, wird zur Intensitätsmessung eine VUV-optimierte Si-Diode verwendet, die direkt mit einem UHV-kompatiblem Transimpedanzverstärker verbunden ist. Das Signal des Lock-in-Verstärkers wird mit einem Computer digital ausgelesen und liefert für jede Analysatorstellung einen zur Intensität proportionalen Wert und dessen statistische Unsicherheit. Die Fourier-Analyse des Signals erfolgt bis zur vierten Harmonischen. Aus der normierten zweiten Harmonischen werden die ellipsometrischen Parameter berechnet, wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben. Da bei einem idealen Signal nur die zweiten Harmonischen vorhanden sind, werden die übrigen normierten Harmonischen als Multiplikator für die Unsicherheit der zweiten Harmonischen verwendet. Die Kalibrierung erfolgt mit der Methode aus Referenz [90].

a) Optische Eigenschaften der VUV-Polarisatoren

Um den weiten Spektralbereich der Synchrotronstrahlung abzudecken, kommen die in Abbildung 4.4 gezeigten Polarisatoren zum Einsatz. Im Bereich unterhalb von 10 eV werden Rochon-Polarisatoren aus Magnesiumfluorid (MgF_2) benutzt. Sie basieren auf den doppelbrechenden Eigenschaften des Materials. Dabei führt die Anordnung der Prismen zu einer polarisationsabhängigen Aufteilung des Lichtstrahls in einen geradlinig verlaufenden und einen gebrochenen Anteil.

Oberhalb von etwa 10 eV gibt es keine transparenten, doppelbrechenden Materialien. Daher werden Reflexionspolarisatoren [91, 92] verwendet, bei denen das



Abbildung 4.4: Schematischen Aufbau der Polarisatoren: (a) Der Rochon-Polarisator besteht aus zwei doppelbrechenden MgF₂-Prismen mit optischen Achsen parallel bzw. senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Der polarisationsabhängige Brechzahlunterschied führt zu einer Aufspaltung in ordentlichen und außerordentlichen Strahl. (b) Der Reflexionspolarisator besteht aus einem Au-beschichtetem Glasprisma und entsprechender Gegenplatte. Jede Reflexion ($\alpha = 67.5^{\circ}$, $\beta = 45^{\circ}$) unterdrückt einen Teil der parallel zur Reflexionsebene polarisierten Komponente.

Licht nahe dem Pseudo-Brewster-Winkel reflektiert wird. Jede Reflexion unterdrückt einen Teil der parallel zur Reflexionsebene polarisierten Komponente. Bei drei Reflexionen an Au-Oberflächen unter 67.5°, 45° und 67.5° ergibt sich im Arbeitsbereich ein Optimum zwischen hoher Polarisation und hoher Transmission ohne einen Strahlversatz zu erzeugen.

Das Polarisationsvermögen der Polarisatoren ist ein wichtiger Parameter für die Qualität des VUV-Ellipsometers. Er wird bestimmt, indem in Gradsicht einmal mit und einmal ohne Eingangspolarisator die Fourierkoeffzienten gemessen werden. Unter der Annahme, dass der Polarisator und der Analysator die gleichen optischen Eigenschaften haben und keine zirkulare Polarisation erzeugen, kann das lineare Polarisationsvermögen aus den Fourierkoeffzienten berechnet werden. Da die zirkularen und depolarisierten Anteile nicht unterschieden werden können, fasst die obige Annahme sie indirekt als Depolarisation zusammen.

Abbildung 4.5 zeigt das Polarisationsvermögen und den Transmissionsgrad. Das Polarisationsvermögen des MgF₂-Polarisators variiert unterhalb von 9.5 eV nichtlinear zwischen 99.9 % und 99.96 %. Dabei ist die obere Grenze durch das Schrotrauschen der Messelektronik gegeben. Es wird durch die Kalibrierung des Ellipsometers berücksichtigt. Der untere Wert wird dem verbleibenden Streulicht zugeschrieben. Im Fall von ZnO entspricht das im Absorptionsbereich Korrekturen in der DF von $\delta \varepsilon \approx 0.006$ bzw. $\delta \Psi \approx 0.03^{\circ}$ und $\delta \Delta \approx 0.09^{\circ}$ in den ellipsometri-

Abschnitt 4.1 Spektroskopische Ellipsometrie 35



Abbildung 4.5: Polarisationsvermögen (obere Graphen) und Transmissionsgrad (untere Graphen) der Polarisatoren mit grau hinterlegten Messunsicherheiten. Das Polarisationsvermögen des 3×Au-Reflexionspolarisators wurde unterhalb von 20 eV in der Monochromatoranordnung für senkrechten Einfall (NI) bestimmt und oberhalb in der Anordnung für streifenden Einfall (GI). Für den Transmissionsgrad gilt das entsprechende. Zur Berechnung der Vergleichsspektren wurden die Daten aus Referenz [93] verwendet.

schen Parametern. Da das Polarisationsvermögen nicht unter idealen Bedingungen bestimmt wurde ($\Delta = 0$) und die Korrekturen kleiner als die typischen Messunsicherheiten sind, kann von idealen Polarisatoren ausgegangen werden. Oberhalb von 9.5 eV tritt vermehrt Absorption und Streuung an Kristalldefekten auf und die unpolarisierte Emission bzw. das unpolarisierte Streulicht kann den Detektor erreichen. Zusätzlich verkleinert sich der Ablenkwinkel des außerordentlichen Strahls, sodass er auf den Detektor treffen kann. Diese Effekte verkleinern das Polarisationsvermögen. Die Erfahrung zeigt, dass die MgF₂-Polarisatoren bis etwa 9.8 eV die Messung nicht stören.

Das Polarisationsvermögen des Reflexionspolarisators liegt im Arbeitsbereich oberhalb von 10 eV zwischen 95 % und 99 % und zeigt eine starke spektrale Abhängigkeit. Zum Vergleich wurde aus den tabellierten Brechzahlen von Gold [93] das Polarisationsvermögen berechnet und mit eingezeichnet. Der spektrale Verlauf stimmt mit dem berechneten Polarisationsvermögen überein. Im Arbeitsbereich übersteigen die gemessenen Absolutwerte die berechneten. Verglichen mit dem

MgF₂-Polarisator ist das Polarisationsvermögen des Reflexionspolarisators deutlich kleiner. Daher müssen bei ellipsometrischen Messungen die Spektren korrigiert werden. Im Fall von ZnO führt das zu Korrekturen in der DF bis zu $\delta \varepsilon \approx 0.2$ bzw. bis zu $\delta \Psi \approx 2^{\circ}$ und $\delta \Delta \approx 11^{\circ}$ in den ellipsometrischen Parametern. Der Transmissionsgrad liegt zwischen 2% und 12%. Im Spektralbereich zwischen 18 eV und 20 eV müssen aufgrund der Strahlrohreigenschaften das Gitter und der Strahlengang im Monochromator geändert werden. Im Übergangsbereich ergeben sich große Messunsicherheiten durch einen geringen Photonenfluss auf der niederenergetischen Seite und durch Falschlichtanteile auf der hochenergetischen Seite. Daher wurde dieser Bereich weggelassen.

b) Optische Eigenschaften und Optimierung des VUV-Kompensators

Bei dem Kompensator im MLS-Ellipsometer handelt es sich um zwei Fresnel'sche Rhomben, die einander gegenüber stehen. Abbildung 4.6 zeigt den schematischen Aufbau. Die Funktion des Kompensators basiert auf vier Totalreflexionen unter dem Rhombenwinkel γ . Dabei richtet sich der Winkel nach der DF des Rhombenmaterials ε und der zu erzielenden Gesamtretardierung. Der Zusammenhang ergibt sich aus den Fresnelkoeffizienten in Gleichung (4.1) zu

$$\tan\frac{\delta_s^{\mathrm{TR}}}{2} = \frac{\sqrt{\sin^2\gamma - \varepsilon^{-1}}}{\cos\gamma} \qquad \text{und} \qquad \tan\frac{\delta_p^{\mathrm{TR}}}{2} = \frac{\varepsilon\sqrt{\sin^2\gamma - \varepsilon^{-1}}}{\cos\gamma} \tag{4.5}$$

für die Phasenverschiebungen senkrecht δ_s^{TR} und parallel δ_p^{TR} zur Reflexionsebene. Im UV-Bereich findet Calciumfluorid (CaF₂) als Rhombenmaterial Verwendung, da es bis etwa 10 eV transparent ist und eine geringe spektrale Abhängigkeit der Retardierung aufweist. Um damit linear polarisiertes Licht in zirkular polarisiertes umzuwandeln ergibt sich bei einer DF von $\varepsilon = 2.1$ [94] ein Rhombenwinkel von etwa $\gamma = 73.5^{\circ}$.

Der endliche Wellenvektor des Lichtes führt in Medien zu einer räumlichen Dispersion. Daher zeigen selbst kubische Materialen wie CaF₂ aufgrund ihrer Symmetrie eine intrinsische Doppelbrechung. In der Regel kann dieser Effekt vernachlässigt werden, da er die Brechzahl um weniger als 10^{-8} ändert. Burnett *et al.* [95] fanden, dass diese Änderung bei CaF₂ im VUV-Bereich in der Größenordnung 10^{-6} liegt, wenn die Ausbreitung in der $\langle \overline{1}10 \rangle$ -Richtung erfolgt. Abbildung 4.7 zeigt die von ihnen bestimmte spektrale Abhängig des Brechzahlunterschiedes $\Delta n = n_{(110)} - n_{(001)}$ für die Polarisationen in Richtung (110) und (001). Bei der Herstellung von Kompensatoren aus CaF₂ werden diese doppelbrechenden Eigenschaften nicht beachtet. Wie weiter unten gezeigt wird, senkt die räumliche



Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau eines Kompensators bestehend aus zwei gegenüberliegenden Fresnel'schen Rhomben. Der Strahlengang erfolgt auf den gleich langen Strecken l_1 und l_2 ohne Strahlversatz. Dabei wird 45° zur Reflexionsebene linear polarsiertes Licht durch Totalreflexion zwischen l_1 und l_2 in zirkular polarsiertes Licht umgewandelt. Die Polarisationszustände sind angedeutet.

Dispersion die Retardierung zwischen 6 eV und 7 eV um mehr als 35° herab und hebt sie für höhere Energien vollständig auf. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt [79], welche die retardierenden Eigenschaften von Fresnel-Rhomben-Kompensatoren aus räumlich dispersivem Material optimiert. Diese wird im Folgenden vorgestellt.

Um den Einfluss der räumlichen Dispersion zu beschreiben, wird der dielektrische Tensor nach Potenzen von **k** entwickelt. Da die CaF₂-Struktur ein Inversionszentrum besitzt, verschwinden die **k**-linearen Terme aus Symmetriegründen. In quadratischer Näherung ergibt sich $\varepsilon_{ij} = \varepsilon \delta_{ij} + \sum_{lm} a_{ijlm} k_l k_m$, wobei aus Symmetriegründen nur a_{1111} , a_{1122} und a_{2323} von Null verschieden sind und im Verhältnis 2:-1:-1 stehen [95]. Dann folgt

$$\begin{pmatrix} \varepsilon + 2ak_x^2 - ak_y^2 - ak_z^2 & -2ak_xk_y & -2ak_xk_z \\ -2ak_xk_y & \varepsilon - ak_x^2 + 2ak_y^2 - ak_z^2 & -2ak_yk_z \\ -2ak_xk_z & -2ak_yk_z & \varepsilon - ak_x^2 - ak_y^2 + 2ak_z^2 \end{pmatrix}$$
(4.6)

für den dielektrischen Tensor mit räumlicher Dispersion. Dabei ist *a* ein zu bestimmender Parameter, der die Anisotropie des Kristalls vollständig charakterisiert.

Für die in Abbildung 4.7 dargestellte Ausbreitung entlang [$\overline{1}10$] zeigt die Diagonalisierung des dielektrischen Tensors, dass sich in der Eigenrichtung [110] für die DF $\varepsilon + \frac{3}{2}a$ ergibt und in der Eigenrichtung [001] der Wert $\varepsilon - a$ folgt. Dann resultiert für den Brechzahlunterschied der Ausdruck

$$\Delta n = n_{\langle 110\rangle} - n_{\langle 001\rangle} = \sqrt{\varepsilon + \frac{3}{2}a} - \sqrt{\varepsilon - a}, \qquad (4.7)$$



Abbildung 4.7: Brechzahlunterschied in CaF₂ bei Lichtausbreitung entlang [$\overline{110}$]-Richtung und Polarisationen in Richtung (110) und (001) aus Referenz [95] im Vergleich zu einer Anpassung nach Gleichung (4.7) mit Abhängigkeiten aus Tabelle 4.1 und 4.2.

mit dem der Anisotropieparameter *a* bestimmt werden kann. Dazu wird Δn mit der in Tabelle 4.1 angegebenen Formel für *a* angepasst; für ε wird die Sellmeier-Darstellung aus Referenz [94] verwendet (siehe Tabelle 4.2). Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 4.7 mit eingezeichnet und gibt die spektrale Abhängigkeit gut wieder. Die Formel für *a* bildet die Linienform nach und ist nicht physikalisch begründet. Mit dem dielektrischen Tensor (4.6) und den Formeln aus den Tabellen 4.1 und 4.2 kann die DF für beliebige Ausbreitungs- und Polarisationsrichungen berechnet werden.

Tabelle 4.1: Verwendete Abhängigkeit des Anisotropieparameters *a* von CaF₂ und Ergebnisse der Anpassung aus Abbildung 4.7.

Abhängigkeit	Ergebnis der Anpassung
$a = A_0 + B_0 \left(\exp \frac{C_0}{\hbar \omega} - 1 \right)^{-1}$	$A_0 = (-9.9 \pm 2.5) \cdot 10^{-10}$ $B_0 = (-4.3 \pm 1.7) \cdot 10^{-4}$ $C_0 = (45.1 \pm 3.2) \text{ eV}$

Auf die gleiche Weise wie oben folgt, dass die DF für die Ausbreitung in den $\langle 001 \rangle$ - oder den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen unabhängig von der Polarisationsrichtung sind; entlang $\langle 001 \rangle$ ergibt sich $\varepsilon - a$ sowie $\varepsilon + \frac{2}{3}a$ für $\langle 111 \rangle$. Da die DF entsprechend der Ausbreitungsrichtung Werte annimmt, die größer oder kleiner als ε sind, gibt es in den ($\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$)-Ebenen Kristallrichtungen mit gleich großen Abweichungen von ε , aber unterschiedlichen Vorzeichen. Das kann zur Kompensation der Phasenverschiebung durch die räumliche Dispersion verwendet werden.

Wenn die Abmessungen des Kompensators es zulassen, können die Kristallachsen der CaF₂-Fresnel-Rhomben so orientiert werden, dass die Phasenverschiebung aufgrund der räumlichen Dispersion entlang der Strecke l_1 die Phasenverschiebung entlang l_2 kompensiert (siehe Abbildung 4.6). Hierzu wird ein normierter Wellenvektor in Kugelkoodianten $\mathbf{k}(\theta, \phi)$ definiert, wobei der Polarwinkel θ den Winkelabstand von der [001]-Richtung beschreibt und ϕ den Azimutwinkel darstellt. Wird $\phi = -\frac{\pi}{4}$ gesetzt, beschreibt \mathbf{k} die ([001], [$\overline{1}10$])-Ebene. Dann entspricht die Richtung der senkrechten Polarisation dem Basisvektor \mathbf{e}_{ϕ} und die Richtung der parallelen Polarisation dem Basisvektor \mathbf{e}_{θ} . Aus der Diagonalisierung des dielektrischen Tensors folgt, dass nur für die oben diskutierten Fälle das System ($\mathbf{k}, \mathbf{e}_{\theta}, \mathbf{e}_{\phi}$) mit den Eigenrichtungen übereinstimmt. Daher können die DF nicht aus den Eigenwerten abgelesen werden und müssen als Durchstoßpunkte des Fresnel-Ellipsoids mit den Achsen \mathbf{e}_{θ} und \mathbf{e}_{ϕ} berechnet werden. Auf diese Weise ergibt sich für die Brechzahlen in der senkrechten Polarisationsrichtung

$$n_s = \sqrt{\varepsilon + \frac{a}{2}(3 - 5\cos^2\theta)} \tag{4.8}$$

sowie

$$n_p = \sqrt{\frac{2(\varepsilon - a)(\varepsilon + 2a) + 5a^2 \sin^4 \theta - 5a\varepsilon \sin^2 \theta}{2(\varepsilon + 2a) + 15a \sin^4 \theta - 20a \sin^2 \theta}}$$
(4.9)

Tabelle 4.2: Dielektrische Funktion von CaF₂ für den Bereich von 0.54 eV bis 8.98 eV aus Referenz [94].

Sellmeier-Gleichung	Parameter	
$\varepsilon = n^2 = 1 + \sum_{i=1}^4 \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i^2}$	$B_1 = 0.443750 B_2 = 0.444930 B_3 = 0.150134 B_4 = 8.853199$	$\begin{array}{rl} C_1 = & 0.042 \ 193 \ \mu m \\ C_2 = & 0.088 \ 800 \ \mu m \\ C_3 = & 0.111 \ 409 \ \mu m \\ C_4 = 52.462 \ 194 \ \mu m \end{array}$



Abbildung 4.8: Phasenverschiebung in CaF₂ durch räumliche Dispersion bei Lichtausbreitung in der ([001], [$\overline{110}$])-Ebene für verschiedene Photonenenergien. Die Fresnel'sche Rhombe gibt die geometrischen Verhältnisse an. Die senkrechte Polarisationsrichtung (*s*) zeigt in die Zeichenebene hinein (entlang [110]), die parallele (*p*) liegt in der Zeichenebene und ist jeweils senkrecht zu den Teilstrecken l_1 und l_2 . Erfolgt die Lichtausbreitung im Winkelabstand α und β heben sich Phasenverschiebungen entlang l_1 und l_2 auf.

in der parallelen. Aufgrund der räumlichen Dispersion ergibt sich damit

$$\delta_p^{\text{RD}} - \delta_s^{\text{RD}} = \frac{2\pi}{\lambda} \left(n_p - n_s \right) \tag{4.10}$$

für die Phasenverschiebung pro Längeneinheit. Bei $\theta = \pm \frac{\pi}{2}$ liegen die Verhältnisse aus Gleichung (4.7) vor.

Abbildung 4.8 zeigt die, durch räumliche Dispersion verursachte Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der Ausbreitungsrichtung des Lichts. Mit steigender Photonenenergie steigt die Phasenverschiebung. Bedingt durch die Kristallsymmetrie bleibt die Linienform dabei erhalten. Wie bereits diskutiert tritt in den Richtungen (110) die stärkste Phasenverschiebung auf; sie ist positiv. In den Richtungen (111) und (001) gibt es keine Phasenverschiebung; in der Umgebung der (001)-Richtungen ist sie negativ. Wird der Kristall so orientiert, dass das Licht auf der Teilstrecke l_1 im Winkelabstand $\alpha \approx 11^{\circ}$ von der [111]-Richtung durch das



Abbildung 4.9: Experimentell bestimmte Phasenverschiebung eines Fresnel-Rhomben-Kompensators aus CaF₂ im Vergleich zu theoretischen Abhängigkeiten bei Berücksichtigung der spektralen Dispersion, zusätzlicher Berücksichtigung der räumlichen Dispersion und bei optimierter Kristallausrichtung. Die Messung erfolgte mit dem MLS-Ellipsometer am Undulatorstrahlrohr der Metrology Light Source mit Monochromatoranordnung für senkrechten Einfall.

Material tritt und entlang Teilstrecke l_2 für $\beta \approx 33^\circ$ gilt, gleichen sich die Phasenverschiebungen aus. Dabei kann nur ein Winkel festgelegt werden, da durch die zu erzielende Retardierung von 90° der Winkel zwischen den Teilstrecken mit $2\gamma \approx 147^\circ$ vorgegeben ist.

Abbildung 4.9 zeigt die Gesamtretardierung, die sich für den Fresnel-Rhomben-Kompensator ergibt. Wird nur die spektrale Dispersion aus Gleichung (4.5) berücksichtigt, ergeben sich die typischen Herstellerangaben. Wird zusätzlich eine räumliche Dispersion mitberücksichtigt, ist der Kompensator stark achromatisch. Oberhalb von 7 eV ist ein solcher Kompensator schlecht bzw. nicht verwendbar. Die experimentellen Daten bestätigen dieses Verhalten. Durch die hier vorgeschlagene Kristallausrichtung wird das achromatische Verhalten optimiert. Dabei kann die Ausrichtung so gewählt werden, dass die Phasenverschiebung durch spektrale Dispersion zusätzlich minimiert wird. Die Herstellung eines Prototypen wird zur Zeit verhandelt.

c) Eigenschaften des Strahlrohrs

Das MLS-Ellipsometer verwendet als Lichtquelle das Undulatorstrahlrohr (IDB, engl.: insertion device beamline) [96] des MLS-Speicherrings. Der Undulator liefert einen Spektralbereich zwischen 1.5 eV und 285 eV bei einem Fluß von 10¹¹ Photonen/s bis 10¹³ Photonen/s. Um diesen breiten Spektralbereich abzudecken, verwendet das Strahlrohr einen Mehrfachgittermonochromator mit einem Gitter für senkrechten Einfall (NI, engl.: normal incidence) und einem Gitter für streifenden Einfall (GI, engl.: grazing incidence). Das NI-Gitter besitzt 600 Linien/mm mit einer Beschichtung aus Al und MgF₂; das GI-Gitter besitzt 1200 Linien/mm und eine Au-Beschichtung. Durch Änderung der Gitter/Spiegel-Anordnung im Monochromator kann unter UHV-Bedingungen zwischen beiden Gittern gewechselt werden. Dabei erreicht der Monochromator Auflösungen $\frac{E}{\Delta E}$ zwischen 400 und 2500 bei einer typischen Messfleckgröße auf der Probe von $1.0 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$. In Abhängigkeit von dem verwendeten Polarisator, der Reflektivität der Probe und dem Photonenfluss kann die NI-Anordnung bis etwa 20 eV für ellipsometrische Messungen verwendet werden. Die GI-Anordnung ist oberhalb von etwa 20 eV einsetzbar.

Der weite Spektralbereich kann dazu führen, dass Strahlung der höheren Beugungsordnungen des Monochromatorgitters die experimentellen Ergebnisse beeinflusst. Dieses Falschlicht muss mit geeigneten Filtern unterdrückt werden. Zwischen 5 eV und 10 eV können die absorbierenden Eigenschaften des MgF₂-Polarisators ausgenutzt werden. Für den Bereich unterhalb von 5 eV besitzt das Ellipsometer einen zusätzlichen Bandpassfilter (Schott BG24A), dessen Transparenzbereich zwischen 3 eV und 5 eV liegt. Oberhalb von 40 eV ist die Reflektivität der meisten Proben klein. Daher wird für Messungen oberhalb von 20 eV auf einen Filter verzichtet. Der Messbereich zwischen 10 eV und 20 eV ist kritisch, da das Licht der zweiten Ordnung von den Proben noch genügend reflektiert wird. Dieses Falschlicht zwischen 20 eV und 40 eV wird unterdrückt, wenn im Reflexionspolarisator die Au-beschichtete Gegenplatte durch H-termiertes Si ersetzt wird [92]. Bei Reflexionen unter 60°-30°-60° führt die geringe Reflektivität oberhalb der Plasmaresonanz von Si zu einer geringen Transmission oberhalb von 20 eV. Dazu zeigt Abbildung 4.10 (a) Messungen an GaN aus Referenz [92], die mit dem BESSY-Ellipsometer durchgeführt wurden. Der Imaginärteil der pseudo-DF ändert sich durch die Falschlichtanteile um den Faktor zwei. Abbildung 4.10 (b) zeigt vergleichbare Messungen an MgZnO, die mit dem MLS-Ellipsometer an der IDB durchgeführt wurden. Der geringe Transmissionsgrad des Au-Si-Au-Polarisators führt zu einem hohen Rauschen im Messsignal. Ohne Polarisator bleibt die Lini-

Abschnitt 4.1 Spektroskopische Ellipsometrie 43



Abbildung 4.10: Einfluss höherer Beugungsordnungen des Monochromatorgitters auf den Imaginärteil der pseudo-dielektrischen Funktion gemessen (a) am 10m-NIM-Strahlrohr bei BESSY II mit dem BESSY-Ellipsometer an einer GaN-Probe aus Referenz [92] und (b) am Undulatorstrahlrohr (IDB) der Metrology Light Source (MLS) mit Monochromatoranordnung für senkrechten Einfall (NI) mit dem MLS-Ellipsometer an einer MgZnO-Probe.

enform erhalten und das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert sich deutlich. Dies zeigt, dass die zweite Beugungsordnung des NI-Gitters ausreichend durch die MgF₂-Beschichtung unterdrückt wird. Daher kann bei ellipsometrischen Messungen am Undulatorstrahlrohr der MLS auf einen Au-Si-Au-Polarisator verzichtet werden.

Da im VUV-Bereich nichtideale Polarisatoren verwendet werden, sollte der Polarisationsgrad der Lichtquelle möglichst hoch sein. Dazu zeigt Abbildung 4.11 den linearen Polarisationsgrad des Undulatorstrahlrohrs. Er wird auf die gleiche Weise bestimmt wie das Polarisationsvermögen der Polarisatoren. In der NI-Anordnung ist der Polarisationsgrad größer als 98 %. In dem Überlappbereich der beiden Polarisatortypen unterhalb von 10 eV ergibt sich eine exzellente Übereinstimmung. Das unterstreicht die Reproduzierbarkeit der optischen Eigenschaften des Strahlrohrs. Aufgrund des hohen Polarisationsgrades und der hohen spektralen Reinheit der Strahlung, kann in der NI-Anordnung oberhalb von 10 eV ohne Eingangspolarisator gemessen werden. In der GI-Anordnung ist der Polarisationsgrad geringer; er liegt zwischen 90 % und 96 %. Das liegt an den depolarisierenden Eigen-



Abbildung 4.11: Grad der linearen Polarisation des Undulatorstrahlrohrs bei der Metrology Light Source gemessen mit dem MgF₂-Rochon-Polarisator und dem $3 \times$ Au-Reflexionspolarisator mit Monochromatoranordnung für senkrechten (NI) und streifenden Einfall (GI). Die Unsicherheiten sind grau hinterlegt.

schaften des Au-beschichteten Gitters, wenn es unter streifendem Einfall betrieben wird. Die spektrale Abhängigkeit resultiert aus den polarisationsabhängigen Reflexions- und Beugungseigenschaften der strukturierten Au-Oberfläche und etwaiger C-Verunreinigungen. Daher wird bei ellipsometrischen Messungen mit dem GI-Gitter der 3×Au-Polarisator benötigt. Da der Photonenfluss mehr als eine Größenordnung höher ist als in der NI-Anordnung, bleibt das Signal-Rausch-Verhältnis etwa konstant.

d) Exemplarische Messergebnisse

Abbildung 4.12 verdeutlicht die Qualität der Messergebnisse und den erheblich erweiterten Spektralbereich des MLS-Ellipsometers im Vergleich zum Laborellipsometer. Die Spektren beider Ellipsometer stimmen im gemeinsamen Messbereich überein. Die minimalen Abweichungen ergeben sich durch Unterschiede in der Position und der Größe der Messflecke zwischen den beiden Ellipsometern. Zusätzlich können sich *ex situ* und *in situ* verschiedene Adsorbate wie Wasser oder organische Moleküle auf der Oberfläche befinden. Die Messunsicherheiten beider



Abbildung 4.12: Messungergebnisse des MLS-Ellipsometers für die ellipsometrischen Parameter (a) tan Ψ und (c) cos Δ sowie ihrer Messunsicherheiten (b) $\pm \delta \tan \Psi$ und (d) $\pm \delta \cos \Delta$ im Vergleich zu Spektren des Laborellipsometers. Die Messung erfolgte an einer epitaktischen ZnO-Probe senkrecht zur optischen Achse unter 45°, 65° und 70° Einfallswinkel mit dem MgF₂-Rochon-Polarisator, ohne Polarisator und dem 3×Au-Reflexionspolarisator. Nichtidealitäten der optischen Komponenten sind berücksichtigt.

Ellipsometer sind vergleichbar. Die höheren Werte bei höheren Energien werden durch den kleineren Photonenfluss und der kleineren Reflektivität der Probe verursacht. Im Transparenzbereich unterhalb von 3.3 eV steigt die Messunsicherheit von $\cos \Delta$ stark an. Dies wird bei dem Laborellipsometer durch die Verwendung eines Kompensators verhindert.



Abbildung 4.13: Schematischer Aufbau des Vakuumultraviolett-Ellipsometers bei BESSY II mit Strahlengang in rot und optischen Komponenten in blau. Der Basisdruck in der Probenkammer liegt bei $1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

4.1.6 Aufbau des BESSY-Ellipsometers

Abbildung 4.13 zeigt den experimentellen Aufbau des BESSY-Ellipsometers. Er ist mit dem MLS-Ellipsometer vergleichbar und enthält die gleichen Komponenten. Daher werden im Folgenden kurz die Unterschiede erläutert. Im Gegensatz zum MLS-Ellipsometer sind beim BESSY-Ellipsometer die optischen Komponenten und die Probe in einzelnen Kammern untergebracht. Daher ist es nur möglich unter 45° und 67.5° Einfallswinkel zu messen. Ein Kompensator ist nicht vorhanden. Die Filterkammer enthält zusätzlich eine Metallblende für Dunkelstrommessungen, da die Intensitätsmessung ohne Lock-in-Verstärker erfolgt. Die Polarisatorkammer bietet Platz für die drei vorgestellten Polarisatoren. In der Hauptkammer befindet sich die zu untersuchende Probe, die mit einem Verdampferkryostaten verbunden ist und auf 10 K gekühlt werden kann. Die Analysatorkammern beinhalten die Analysatoren sowie die Si-Photodioden mit Verstärker. Die Rotation der Analysatoren erfolgt kontinuierlich bei einer Frequenz von 4.25 Hz; ihre Position wird mit Winkelkodierern erfasst. Eine ausführliche Beschreibung des Systems findet sich in Referenz [85].

Als Lichtquelle für das Ellipsometer wird ein Undulatorstrahlrohr bei BESSY II



Abbildung 4.14: Einfluss der Probenreinigung mit Isopropanol und Ethanol im Ultraschallbad auf die pseudo-dielektrische Funktion einer *c*-orientierten MgZnO-Probe gemessen mit dem BESSY-Ellipsometer am 10m-NIM-Strahlrohr bei BESSY II im Vergleich zur dielektrischen Funktion von ZnO für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ aus Kapitel 5.

verwendet. Der Monochromator des Strahlrohrs besitzt ein Gitter für senkrechten Einfall mit 600 Linien/mm und eine Fokallänge von 10 m (10m-NIM-Strahlrohr). Damit werden Auflösungen $\frac{E}{\Delta E}$ in der Größenordnung von 10⁴ erreicht.

4.1.7 Probenpräparation

Werden Proben *ex situ* aufbewahrt, können sich dünne organische Filme oder andere Verunreinigungen auf der Probenoberfläche abscheiden. Daher werden die hier untersuchten Proben vor dem Einschleusen in die Vakuumkammer etwa 2 min in Isopropanol und 2 min in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Abbildung 4.14 verdeutlicht den Einfluss dieser Probenvorbereitung an einer *c*-orientierten MgZnO-Probe, die mehrere Wochen *ex situ* aufbewahrt wurde. Die unbehandelte Probe zeigt bei 7.4 eV und 8.8 eV zwei Banden. Nach der Isopropanolbehandlung gehen sie in eine breite Bande über, dessen Linienform mit ZnO übereinstimmt. Da es sich bei einer *ex situ* aufbewahrten Probe nicht um Übergänge an Oberflächenzuständen handeln kann, wird diese Doppelstruktur einer Kontamination der Oberfläche zugeschrieben.

4.1.8 Datenanalyse

Die ellipsometrischen Parameter beschreiben, wie sich die Polarisationseigenschaften einer elektromagnetischen Welle ändern, wenn diese mit einer Probe wechselwirkt. Um auf Materialeigenschaften schließen zu können, müssen sie mit der DF des Materials verknüpft werden.

a) Bestimmung der dielektrischen Funktion

Aus den Reflexionskoeffizienten (4.1) und der ellipsometrischen Grundgleichung (4.2) lässt sich die DF eines Materials als

$$\varepsilon = \sin^2 \phi \left(1 + \tan^2 \phi \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right) \tag{4.11}$$

berechnen. Daher gelten für diese Gleichung die selben Voraussetzungen wie bei der Bestimmung der Reflexionskoeffizienten: Die Reflexion findet an einer Grenzfläche zwischen zwei homogenen, isotropen und halbunendlichen Medien statt. Daher wird dieses Modell als das Zwei-Phasen-Modell bezeichnet.

Im Allgemeinen sind diese Voraussetzungen nicht gegeben, wie beispielsweise bei einem vorhandenen Oberflächenoxid oder bei Mehrschichtsystemen. Durch Mehrfachreflexionen an den einzelnen Grenzflächen kommt es zu Interefenzerscheinungen und die *direkte* Berechnung mit Gleichung (4.11) führt auf eine *effektive* DF des gesamten Schichtsystems. Die so erhaltene DF wird pseudo-DF genannt und mit $\langle \varepsilon \rangle$ bezeichnet. Sie ist eine andere Darstellung der Messgrößen. Daher wird im Folgenden auf eine Interpretation der ellipsometrischen Parameter verzichtet.

Die Bestimmung der DF einer Schicht innerhalb eines Mehrschichtsystems erfolgt *indirekt*. Hierzu wird das Programm WVase32[®] der Firma J.A. WOOLLAM CO. INC. verwendet. Nach der Messung der ellipsometrischen Parameter wird in einem ersten Schritt ein physikalisch begründetes Schichtmodell der Probe entwickelt. Dazu wird jede Schicht durch ihre Schichtdicke und eine parameterabhängige Modell-DF [97, 98] beschrieben. Dieses parametrische Modell besteht aus einer Summe von Polynomzügen, die eine Kramers-Kronig-konsistente Darstellung der Linienform einer DF ermöglichen. Die oberste Schicht bildet ein effektives Medium (EMA) nach Bruggeman [99], dass aus der DF der darunterliegenden Schicht und der DF der umgebenen Atmosphäre besteht. Diese EMA-Schicht erfasst die Oberflächenrauheit. In einem zweiten Schritt werden aus dem Schichtmodell die ellipsometrischen Parameter mit Hilfe des Berreman-Formalismus [100, 101] berechnet. Mittels der Methode der kleinsten Quadrate werden die generierten Daten den gemessenen angenähert. Die Minimierung erfolgt mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus [102, 103]. Bei hinreichender Wiedergabe der gemessenen Daten werden in einem letzten Schritt der Real- und der Imaginärteil der gesuchten DF für jede Photonenenergie separat angepasst. Dadurch können die im Modell nicht berücksichtigten Feinheiten erfasst werden. Das Ergebnis ist ein Satz tabellarischer Werte der gesuchten DF im Messbereich sowie die einzelnen Schichtdicken innerhalb des Mehrschichtsystems. Diese Punkt-für-Punkt-Daten (PfP-Daten) sind der Ausgangspunkt für die Analyse der DF.

b) Analyse der dielektrischen Funktion

Wie in Kapitel 3 beschrieben wurde, setzt sich die DF aus Beiträgen zusammen, die unterschiedliche physikalische Ursachen besitzen. Durch eine Linienformanpassung der PfP-DF mit physikalisch begründeten Modellen kann auf die einzelnen Beiträge geschlossen werden. Dies ermöglicht eine weitergehende Interpretation der Spektren und die Bestimmung charakteristischer Materialparameter. Die verwendeten Modelle werden im Folgenden zusammengefasst.

Bei der Anpassung wird das Programmpaket GNU Octave verwendet, wobei ebenfalls der Levenberg-Marquardt-Algorithmus [102, 103] im Rahmen der Methode der kleinsten Quadrate zum Einsatz kommt.

Dispersion im Transparenzbereich Für die Analyse des Realteils der DF im Transparenzbereich wird das in Referenz [104] vorgeschlagene Modell verwendet. Es beruht auf einer Approximation des Imaginärteils der DF, sodass eine Kramers-Kronig-Transformation analytisch durchgeführt werden kann. Dabei werden die fundamentale Absorptionskante und die Interbandübergänge durch eine Rechteckfunktion zwischen E_{Θ} und E_{δ} mit der Höhe A_{Θ} dargestellt und der Beitrag aller hochenergetischen Übergänge in einer Deltafunktion bei E_{δ} mit der Amplitude A_{δ} zusammengefasst. Aus der Kramers-Kronig-Transformation (3.3) folgt für den Transparenzbereich

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} \left(\frac{A_{\Theta}}{2} \ln \frac{E_{\delta}^2 - (\hbar\omega)^2}{E_{\Theta}^2 - (\hbar\omega)^2} + \frac{A_{\delta}E_{\delta}}{E_{\delta}^2 - (\hbar\omega)^2} \right)$$
(4.12)

und mit dem Grenzfall $\hbar \omega \rightarrow 0$ die Hochfrequenzdielektrizitätszahl

$$\varepsilon_{\infty} = 1 + \frac{2}{\pi} \left(A_{\Theta} \ln \frac{E_{\delta}}{E_{\Theta}} + \frac{A_{\delta}}{E_{\delta}} \right).$$
(4.13)

Lorentz-Oszillator Die elementaren Anregungen eines Halbleiters wie Exziton oder Phonon können als Anregungen von harmonischen Oszillatoren aufgefasst werden, die ein Dipolmoment tragen. Sie werden Lorentz-Oszillatoren genannt. Aus der Bewegungsgleichung von erzwungenen Schwingungen an gedämpften harmonischen Oszillatoren folgt

$$\varepsilon^{\text{SHO}} = \varepsilon_{\text{h}} + \sum_{m} \frac{F_{m}}{E_{j}^{2} - (\hbar\omega)^{2} - i\hbar\omega\gamma_{m}}$$
(4.14)

als DF. Dabei bezeichnen E_m die Eigenenergien der Oszillatoren und γ_m ihre phänomenologischen Dämpfungskonstanten. Die Amplituden $F_m \propto |\mathbf{ep}_{cv}|^2$ sind ein Maß für die Anzahl der Oszillatoren bzw. für die Oszillatorstärke. Der Einfluss von hochenergetischen Anregungen wird in der Hintergrund-DF ε_h zusammengefasst. Mit diesem Modell werden die Tieftemperaturspektren von ZnO untersucht.

Gaußverbreitertes Elliott-Modell Zur analytischen Modellierung des Imaginärteils der DF in der Umgebung der Absorptionskante wird ein gaussverbreitertes Elliott-Modell verwendet. Der Beitrag der Exzitonen

$$\varepsilon_2^{\rm X} = \frac{C_{\rm X}}{(\hbar\omega)^2} \sum_n \frac{1}{\gamma n^3} \exp\left(-\frac{(\hbar\omega - E_{\rm X})^2}{\gamma^2}\right) \quad \text{mit} \quad E_{\rm X} = E_{\rm G} - \frac{E_{\rm B}^{\rm X}}{n^2} \quad (4.15)$$

ergibt sich durch Faltung der JDOS in Gleichung (3.12) mit einem Gauß-Profil der Halbwertsbreite $2\sqrt{\ln 2} \gamma$. Die Verbreiterung des Beitrags der Interbandübergänge ist analytisch nicht möglich. In erster Näherung ist Gleichung (3.13) in einem Bereich δE um die Absorptionskante auf der hochenergetischen Seite proportional zu $1-2\frac{\delta E}{E_G}$ und auf der niederengetischen Null. Da die Halbwertsbreite wesentlich kleiner ist als die Bandlücke, entspricht die Gleichung (3.13) im Wirkungsbereich der Verbreiterung einer Stufenfunktion. Daher ist es ausreichend, nur diese durch eine Faltung zu verbreitern. Es ergibt sich

$$\varepsilon_2^{\text{BB}} = \frac{C_{\text{BB}}}{(\hbar\omega)^2} \cdot \frac{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\hbar\omega - E_{\text{G}}}{\gamma}\right)}{1 - \exp(-2\xi)} \quad \text{mit} \quad \xi^2 = \pi^2 \left|\frac{E_{\text{B}}^{\text{X}}}{\hbar\omega - E_{\text{G}}}\right| \quad (4.16)$$

als gaussverbreiterter Beitrag der coulombverstärkten Interbandübergänge bzw. Kontinuumszustände der Exzitonen.

Exziton-Phonon-Komplexe Für die EPC wird die Gleichung aus Kapitel 3.2.3 verwendet, die zur besseren Übersicht nochmals aufgeführt ist:

$$\varepsilon_2^{\text{EPC}} = f_0 \sum_m b^{m-1} \varepsilon_2^X (\hbar \omega - m \Delta E)$$
(3.14)

Da die Intensität der Phononenrepliken exponentiell abfällt, werden Beiträge bis m = 15 betrachtet.

Hochenergetische Übergänge Wie in Abbildung 3.2 gezeigt, beeinflusst die Elektron-Loch-Wechselwirkung die DF im gesamten Spektralbereich. Sie erzeugt in der JDOS $(\hbar\omega)^2 \varepsilon_2$ diskrete Zustände und Kontinuumzustände. Die diskreten Zustände können durch lorentzverbreiterte Deltafunktionen dargestellt werden. Die Kontinuumzustände erzeugen im Wesentlichen einen breiten Untergrund. Um sie nicht modellieren zu müssen, wird der Untergrund durch mehrfache Ableitung unterdrückt. Daher werden die hochenergetischen Übergänge durch Anpassung der dritten Ableitung der JDOS mit entsprechend abgeleiteten lorentzverbreiterten Deltafunktionen analysiert. Es ergibt sich

$$\frac{d^3}{d(\hbar\omega)^3}(\hbar\omega)^2\varepsilon = \sum_m A_m \,\mathrm{e}^{i\,\phi_m}(E_m - \hbar\omega - i\,\gamma_m)^{-4} \tag{4.17}$$

mit den Amplituden A_m , den Übergangsenergien E_m und den Halbwertsbreiten $2\gamma_m$. Der Phasenfaktor e^{*i* ϕ_m} berücksichtigt Asymmetrien in der Linienform.

4.2 Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzspektroskopie ist ein optisches Messverfahren zur Untersuchung der strahlenden Übergänge in Halbleitern. Dabei erzeugt eine optische Anregung Elektronen-Loch-Paare, die durch Streuprozesse an Phononen zur LBbzw. VB-Kante relaxieren. Die anschließende Rekombination erfolgt auf unterschiedlichen Wegen wie durch Band-Band-Übergänge, aus freien Exzitonen, aus gebundenen Exzitonen oder unter Beteiligung von Phononen. Die dabei freiwerdende Strahlung wird als Lumineszenz bezeichnet und spektral analysiert.

Zur Anregung der Lumineszenz wird das Licht eines Lasers über eine Optik auf die in einem Kryostaten befindliche Probe fokussiert. Die von der Probe emittierte Strahlung wird über eine zweite Optik in einen Monochromator geleitet, spektral zerlegt und mit einem CCD-Sensor die Intensität gemessen.

Als Anregungsenergien stehen 3.81 eV eines HeCd-Lasers oder 6.41 eV eines ArF*-Exzimer-Lasers zur Verfügung. Der Monochromator besitzt ein Gitter mit 1200 Linien/mm und eine Fokallänge von 1.25 m, sodass bei 3 eV eine Auflösung unter 0.1 meV erzielt wird. Mit einem Rochon-Polarisator aus α -Bariumborat (α -BBO) kann die emittierte Strahlung auf ihre Polarisationsabhängigkeit untersucht werden.

5 Optische Eigenschaften von ZnO

Die ersten Untersuchungen an ZnO begannen in den 1940er Jahren mit Absorptionsmessungen [105, 106] an dünnen, oxidierten Zinkschichten auf Quartz. In den 1960er Jahren bestimmte Thomas [5] die Feinstruktur der Exzitonen an der Absorptionskante aus Reflexionsmessungen. Im Weiteren fanden Liang und Yoffe [12] in Absorptionsmessungen zusätzliche Strukturen im Bereich der Absorptionskante, die sie gebundenen Zuständen aus Exziton und Phonon (EPC) zuschrieben. Erst Ende der 90er Jahre extrahierten Jellison und Boatner [22] aus Ellipsometriemessungen beide Komponenten des dielektrischen Tensors im Spektralbereich zwischen 1.5 eV und 5 eV. Obwohl die Feinstruktur der Absorptionskante seit Ende der 1960er Jahre bekannt ist, werden bis in die jüngste Zeit die Übergänge an der Bandkante oft falsch gedeutet oder EPC nicht beachtet. So wurden die EPC den angeregten Zuständen der Exzitonen zugeschrieben [22] oder als Exzitonen aus verschiedenen Bändern [107–109] interpretiert.

Die Linienformanalysen der optischen Spektren lieferten fragwürdige Materialparameter oder physikalisch nicht begründetete Modellparameter. Shokhovets et al. [70, 110] modellierten als erste die EPC als eigenständige Beiträge zur DF. Dabei lag der Schwerpunkt nicht auf der Bestimmung von Übergangsenergien. Müller et al. [73] verfolgten einen ähnlichen Ansatz, bestimmten aber aus Transmissionsmessungen nur die Übergangsenergien für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ bei kryogenen Temperaturen.

Die frühen Untersuchungen der DF von ZnO im Spektralbereich oberhalb der Bandkante bis etwa 25 eV basieren auf Reflexionsmessungen [13–15], die mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen in Pseudo-DF umgerechnet werden. Die erste DF aus Ellipsometrie-Messungen oberhalb der Bandkante bestimmten Schmidt-Grund *et al.* [16, 23]. Sie war beschränkt auf den Spektralbereich unterhalb von 10 eV. Darüberhinaus zeigen diese Spektren Anzeichen für eine kontaminierte Oberfläche, wie sie in Kapitel 4.1.7 beschrieben wurde. Dies verändert die extrahierten DF deutlich und schränkt die Aussagekraft der erhaltenen Materialparameter ein. Daher bleiben ihre Ergebnisse im Folgenden unberücksichtigt. Gori *et al.* [17] bestimmten Pseudo-DF bis 32 eV aus Ellipsometrie-Messungen, aber analysierten diese nicht.

Dieses Kapitel behandelt daher die Bestimmung von Referenzspektren für die

54 Kapitel 5 Optische Eigenschaften von ZnO

DF von ZnO und die sich daraus ergebenden charakteristischen Materialparameter und Übergangsenergien im Bereich der Interbandanregungen. Zu Beginn werden die Probenstrukturen vorgestellt. Im nächsten Abschnitt folgen die Ergebnisse der spektroskopischen Ellipsometrie und die Bestimmung der DF aus den Messdaten. Abschnitt 5.3 behandelt die Analyse der DF. Zunächst wird der Bereich der fundamentalen Bandkante diskutiert, wobei erst auf den Imaginärteil eingegangen wird. Der letzte Teil konzentriert sich auf die hochenergetischen Übergänge. Nach der Bestimmung der Übergangsenergien werden im Rahmen der *ab initio* Rechnungen von Schleife *et al.* die Übergänge diskutiert.

5.1 Probenherstellung und -struktur

Für die optischen Untersuchungen an ZnO standen zwei verschiedene Proben mit [1010]-Orientierung zur Verfügung: ein Volumenkristall der Firma TOKYO DENPA und eine homoepitaktisch gewachsene Schicht aus der Arbeitsgruppe von J.-M. Chauveau von der Universität in Nizza.

Der Volumenkristall wurde im hydrothermalen Züchtungsverfahren hergestellt. Dabei werden in wässriger Lösung polykristallines ZnO-Pulver und Alkalihydroxide in einem Autoklav oberhalb des kritischen Punktes gebracht, sodass sich einkristallines ZnO an Impfkristallen absetzt [111, 112]. Die gewonnen Einkristalle werden auf Probengröße gesägt, chemisch-mechanisch poliert und anschließend bei 1100 °C für 2 h in einem Sauerstoff-Plasma ausgeheilt. In der Regel haben diese Proben mit 13" sehr schmale ω -Scans der (1010)-Banden in der Röntgendiffraktometrie (engl. *rocking curves*), sodass von einer hohen Kristallqualität auszugehen ist. Laut Herstellerangaben beträgt der spezifische Widerstand der Probe 1032 Ω cm. Aus der mittleren Mobilität bei Raumtemperatur von rund 135 cm²/Vs [112, 113], ergibt sich die sehr geringe Ladungsträgerkonzentration von 4.5 · 10¹³ cm⁻³.

Die epitaktische ZnO-Schicht wurde mit plasmaunterstützter Molekularstrahlepitaxie (PAMBE) hergestellt. Bei dieser Wachstumsmethode wird Zink in Effusionszellen bereitgestellt und der Sauerstoff in Form von Radikalen in einem Hochfrequenzsauerstoffplasma erzeugt. Es wird aufgrund der hohen Bindungsenergie des O₂-Moleküls verwendet, da die Substrattemperatur nicht ausreicht, um eine thermische Dissoziation einzuleiten. Als Substrat für die epitaktische Schicht wurde [1010]-orientiertes ZnO verwendet, auf dem ZnO in gleicher Orientierung mit wenig Stapelfehlern aufwächst. Das führt zu einer sehr hohen Kristallqualität [114, 115]. Vor dem eigentlichen Wachstum wird die Oberfläche des Substrates



Abbildung 5.1: Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen von Volumenprobe (a) und epitaktischer Schicht (b). Weiße Linien zeigen die Position der Höhenprofile (unten). R_{RMS} gibt die mittlere quadratische Abweichung der Höhe an (Rauheit). Der Pfeil zeigt in Richtung der **c**-Achse.

präpariert. Dabei wird eine thermische Behandlung in einem Sauerstoffplasma bei etwa 800 °C für 1 h durchgeführt. Es folgt die Abscheidung von einigen 10 nm ZnO und eine weitere abschließende thermische Behandlung in einem Sauerstoffplasma. Bei dem ersten Temperaturschritt können Störstellenatome (hautsächlich Al) aus dem Substrat zur Oberfläche diffundieren [116]. Die erste ZnO-Schicht minimiert eine weitere Diffusion. Danach folgt das eigentliche Wachstum der Schicht bei ca. 450 °C unter metallreichen Bedingungen. Weiterführende Angaben zum Wachstum sind in Referenz [19] zu finden. Die ZnO-Schicht hat eine Dicke von rund 1 µm und eine typische Ladungsträgerkonzentration von 10^{14} cm⁻³ oder weniger [116].

Die beiden Proben wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *atomic force microscope*) charakterisiert, um Rückschlüsse auf die Probenqualität zu gewinnen. Abbildung 5.1 zeigt die Topographie der beiden Proben im Vergleich.

56 Kapitel 5 Optische Eigenschaften von ZnO

Die Oberfläche der Volumenprobe ist unstrukturiert und isotrop. Die Rauheit von 0.3 nm entspricht etwa atomaren Stufen. Durch das Sägen auf Probengröße und das chemisch-mechanische Polieren wird die Kristallstruktur nahe der Oberfläche zerstört. Da sich trotz Ausheilung bei der obigen Rauheit keine Terrassen bilden, kann davon ausgegangen werden, dass die oberen Atomlagen eine vorwiegend amorphe Phase bilden. Die Oberfläche der epitaktischen Schicht zeigt Streifen entlang der c-Achse. Dabei variieren die Höhen der Streifen zwischen 1 nm und 10 nm; die Strukturbreiten liegen zwischen 50 nm und 100 nm. Es ist keine direkte Korrelation zu dem Gitterparameter in der Basalebene ersichtlich. Die Rauheit von 2.5 nm ist eine Größenordnung höher als die der Volumenprobe. Dabei deutet das geordnete Wachstum auf eine vorwiegend kristalline Phase nahe der Oberfläche hin.

5.2 Bestimmung der dielektrischen Funktion

Die ellipsometrischen Messungen an der Volumenprobe erfolgten im Spektralbereich von 1.2 eV bis 20 eV. Zur Bestimmung der beiden Komponenten des dielektrischen Tensors wurde jeweils senkrecht und parallel zur c-Achse gemessen. Mit dem MLS-Ellipsometer wurde der Bereich von 3 eV bis 20 eV bei 65° und 70° Einfallswinkel untersucht. Die Messungen im Bereich von 1.2 eV bis 6.5 eV führten Dr. Martin Feneberg, Christian Lidig und Karsten Lange mit dem Laborellipsometer in Magdeburg durch. Hier wurden die Winkel 60°, 65° und 70° verwendet. Zur Anpassung wurde ein uniaxiales Modell bestehend aus Substrat und Bruggeman-EMA verwendet, wie in Kapitel 4.1.8 beschrieben. Die Position und die Größe der Messflecke zwischen den beiden Ellipsometern unterscheiden sich. Zusätzlich können sich ex situ und in situ verschiedene Adsorbate wie Wasser oder organische Moleküle auf der Oberfläche befinden. Daher trägt die Rauheit der Probe unterschiedlich zu den Einzelmessungen bei. Dies spiegelt sich im Modell in der Dicke der EMA-Schicht wider. Das Gleiche gilt für die zwei unterschiedlichen Messgeometrien (Reflexionsebene senkrecht und parallel zur c-Achse) und die zwei verschiedenen Polarisatoren (MgF₂- und 3×Au-Polarisator). Daher wurden die sechs Datensätze mit getrennten Modellen angepasst. Zwischen den Modellen wurden die DF von Substrat und EMA-Schicht gekoppelt sowie die EMA-Schichtdicken unabhängig voneinander angepasst. Eine mögliche amorphe Schicht nahe der Oberfläche wurde nicht berücksichtigt. In dieser Schicht tritt verstärkt Streuung an Defekten auf, was zu einer unbekannten Verbreiterung und Dämpfung der charakteristischen Strukturen der DF führt. Beides kann für ver-



Abbildung 5.2: Real- (a) und Imaginärteil (b) der Pseudo dielektrischen Funktion $\langle \varepsilon \rangle$ der epitaktischen ZnO-Probe für 65° und 45° ($\hbar \omega > 18 \text{ eV}$) Einfallswinkel, gemessen senkrecht (rot) und parallel (blau) zur **c**-Achse sowie Anpassung mit parametrischem Modell (grau). (c) zeigt einen vergrößerten Spektralbereich.

schiedene Übergänge unterschiedlich sein. Somit ist es nicht möglich die amorphe Schicht durch eine eigene DF zu beschreiben. Allerdings sollte sie nicht wesentlich von der Volumen-DF abweichen und die Schichtdicke wenige nm nicht überschreiten. Daher wird angenommen, dass die amorphe Schicht bereits hinreichend durch die EMA beschrieben wird.

Die epitaktische Probe wurde auf die gleiche Weise von 1.2 eV bis 40 eV untersucht. Oberhalb von 18 eV wurde unter 45° Einfallswinkel gemessen. Abbildung 5.2 zeigt die erhaltenen Pseudo-DF. Zur besseren Übersicht sind nur die Daten für 45° und 65° gezeigt. Das bei der Anpassung verwendete Modell folgt dem Aufbau der Probe bestehend aus dem Substrat, der Nukleationsschicht und der zu untersuchenden Schicht sowie der zugehörigen EMA-Schicht. Versuche, die Oberflächenstruktur durch unterschiedliche EMA-Schichten [117] zu modellieren, zeigten vernachlässigbare Unterschiede. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde da-

58 Kapitel 5 Optische Eigenschaften von ZnO

her die Bruggeman-EMA verwendet. Für alle Schichten der epitaktischen Probe ist der Ausgangspunkt der Anpassung die anisotrope DF der ZnO-Volumenprobe. Im Transparenzbereich unterhalb von \sim 3 eV zeigen sich in beiden Messgeometrien Schichtdickeninterferenzen. Da die DF des ZnO-Substrates und der epitaktischen ZnO-Schicht sich nicht wesentlich unterscheiden sollten, entstehen die Schichtdickeninterferenzen durch den optischen Kontrast zur Al-reichen Grenzschicht nahe der Substratoberfläche. Daher wurde zuerst die DF der Nukleationsschicht im Transparenzbereich angepasst, um die Schichtdickeninterferenzen zu erfassen. Dabei wurde die Absorptionskante verbreitert und der Absolutwert von ε_1 verkleinert. Oberhalb der Absorptionskante ist der Absorptionskoeffizient von ZnO größer als 10⁵ cm⁻¹ und damit die Lichteindringtiefe kleiner als 100 nm. Das Substrat und die Nukleationsschicht haben dann keinen Einfluss auf die Anpassung. Als ein Beispiel für die Anpassung der Messdaten durch ein parametrisches Modell zeigt Abbildung 5.2 die Ergebnisse für die epitaktische Probe. Im gesamten Messbereich ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung, was die Gültigkeit des verwendeten Modells unterstreicht.

Für beide Proben sind die gewonnenen Schichtdicken bzw. die Spannweiten der EMA-Schichtdicke für die beiden Messgeometrien in Tabelle 5.1 zusammenge-

Tabelle 5.1: Eigenschaften der ZnO-Proben. Details zum hydrothermalen Wachstum, zur plasmaunterstützten Molekularstrahlepitaxie (PAMBE) und zum chemisch-mechanischen Polieren (CMP) finden sich in Kapitel 5.1. Rauheit der Effektiv-Medium-Approximation (EMA) aus Ellipsometrie (SE) wurde für gleiche Volumenanteile von Luft und oberster Schicht bestimmt. Rauheit aus Rasterkraftmikroskopie (AFM) gibt das quadratische Mittel der Abweichung der Höhe auf 1 μ m² Fläche an.

	Volumenprobe	epitaktische Schicht
Züchtungsverfahren	hydrothermal	PAMBE
Oberflächenbehandlung	CMP und Ausheizen	
Oberflächenorientierung	$(10\overline{1}0)$	$(10\overline{1}0)$
Schichtdicke aus SE (nm)		1152.4
EMA-Rauheit aus SE (nm)		
Reflexionsebene $\perp c$	2.3-3.2	2.1-2.6
Reflexionsebene c	2.5 - 2.8	3.4–3.8
AFM-Rauheit (nm)	0.3	2.5
Ladungsträgerdichte (cm ⁻³)	$4.5 \cdot 10^{13}$	$\leq 10^{14}$



Abbildung 5.3: Realteil (a) und Imaginärteil (b) der Komponenten des dielektrischen Tensors von ZnO (Punkt-für-Punkt-DF) für $E \perp c$ (rot) und $E \parallel c$ (blau) sowie parametrisches Modell (grau). Die durchgezogenen Linien stellen die Daten des Volumenkristalls dar und die gestrichelten Linien die Daten für die epitaktisch gewachsene Schicht. A bis E kennzeichnen die charakteristischen Strukturen.

fasst. Auffällig ist der Faktor 10 zwischen der Rauheit aus den AFM-Messungen und der EMA-Schichtdicken für die Volumenprobe. Dies stützt die Annahme einer amorphen Phase hin zur Probenoberfläche, die zu einer vergrößerten EMA-Schichtdicke führt. Die epitaktische Probe zeigt für Messungen senkrecht zur **c**-Achse kleinere Werte der EMA-Schichtdicke im Vergleich zu Messungen parallel zur **c**-Achse. Hier spiegelt sich die Strukturierung der Oberfläche wider.

5.3 Analyse der dielektrischen Funktion

Nach der Anpassung der Messdaten mit dem parametrischen Modell wurde eine Punkt-für-Punkt-Anpassung durchgeführt. Die Ergebnisse für die beiden Proben sind in Abbildung 5.3 gezeigt. Zum Vergleich ist das parametrische Modell für

60 Kapitel 5 Optische Eigenschaften von ZnO

die epitaktische Schicht mit dargestellt; das der Volumenprobe wurde zur besseren Übersicht weggelassen. Über einen weiten Spektralbereich stimmt das parametrische Modell mit der PfP-DF überein. Da ersteres kramers-kronig-konsistent ist, gilt das ebenfalls für die PfP-DF. Das unterstreicht die Qualität der Messung und der Anpassung. Im Transparenzbereich zeigt die PfP-DF vernachlässigbare Artefakte der PfP-Anpassung. Diese entstehen, wenn das Schichtmodell die Fabry-Pérot-Oszillationen nicht vollständig erfasst. Bei der vorliegenden Probe wird dies durch die DF der Nukleationsschicht verursacht. Oberhalb von 25 eV spiegelt sich das Rauschen aus der Pseudo-DF wider.

Die Linienformen der PfP-DF beider Proben stimmen im gemeinsamen Spektralbereich überein und zeigen die Reproduzierbarkeit von Messung und Anpassung. Unterschiede finden sich in den Amplituden der Interbandübergänge. Dabei zeigt ε_2 der Volumenprobe tendenziell größere Werte. In den Spektralbereichen, in denen die Eindringtiefe für Licht klein ist, beträgt der Unterschied bis zu 5 %. Dies stützt wiederum die Annahme unterschiedlicher Kristallqualitäten nahe der Oberfläche. In der amorphen Schicht werden die Exzitonen an Defekten gestreut. Die daraus resultierende Dämpfung der Übergänge in der amorphen Schicht wird durch eine erhöhte Amplitude der Volumen-DF kompensiert. Eine Modellierung der amorphen Schicht ist nicht möglich, da der Einfluss der Streuung auf die DF nicht quantitativ erfasst werden kann. Bei der epitaktischen Probe sind in diesem Spektralbereich die Wellenlängen von derselben Größenordnung wie die Strukturbreiten auf der Oberfläche. Da aber die Strukturhöhen stark schwanken, können Beugungseffekte unberücksichtig bleiben. Im Weiteren kann die Oberflächenstruktur depolarisierend wirken. Da die Strukturhöhen deutlich kleiner sind als die Wellenlängen, sollte die Depolarisation vernachlässigbar klein sein [80]. Dies kann mit Gleichung (4.4) und (4.11) abgeschätzt werden, wenn die Depolarisation als Dämpfung der Fourier-Koeffizienten aufgefasst wird. Um den Unterschied zur Volumenprobe auszugleichen, betrüge die Depolarisation mehr als 15 %, was nicht zu vernachlässigen wäre. Somit sollte die PfP-DF der epitaktischen Schicht näher an der DF von ZnO liegen als die Volumenprobe. Im Folgenden wird daher die Analyse der epitaktischen Probe im Vordergrund stehen.

Die DF kann in fünf Bereiche aufgeteilt werden, die mit den Buchstaben A bis E gekennzeichnet sind. Energetisch unterhalb von E ist das Material transparent, da $\varepsilon_2 = 0$ ist. Die Realteile zeigen normale Dispersion, d. h. ε_1 steigt mit steigender Photonenenergie an. Bei E mit rund 3.3 eV wird ε_1 maximal; ε_2 steigt durch die Übergänge in Exzitonen an der fundamentalen Bandkante sprunghaft an. Dem schließt sich ein Plateau an, das in die erste hochenergetische Struktur A bei etwa 9 eV übergeht. Unterhalb von 11 eV unterscheiden sich die senkrechte und die



Abbildung 5.4: Punkt-für-Punkt-Komponenten des dielektrischen Tensors der epitaktischen ZnO-Schicht (a) im Bereich der fundamentalen Bandkante und (b) Ausschnitt mit freien Exzitonen (FX) und Exziton-Phonon-Komplexen (EPC).

parallele Komponente nur wenig. Im Bereich B zwischen 11 eV und 15 eV tritt eine starke Anisotropie auf, die mehrere Strukturen in beiden Komponenten zeigt. Oberhalb von 15 eV ist die Anisotropie wieder schwächer. Die wenig strukturierten Schultern C gehen bei etwa 18 eV in den flachen und breiten Bereich D über. Durch die Kramers-Kronig-Beziehungen spiegelt sich der Verlauf von ε_2 in ε_1 wider. Im Bereich D nähert sich ε_1 dem Grenzwert $\varepsilon(\hbar\omega \to \infty) = 1$. Die beschriebenen Bereiche werden im Folgenden näher untersucht.

5.3.1 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante

Abbildung 5.4 zeigt die Komponenten des dielektrischen Tensors der epitaktischen ZnO-Schicht im Bereich 1.2 eV bis 5 eV sowie einen vergrößerter Bereich um die fundamentale Bandkante. Die senkrechte Komponente besitzt zwei getrennte Strukturen bei 3.32 eV und 3.39 eV sowie eine schwach ausgeprägte Schulter bei 3.46 eV. Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, tragen zur senkrechten Komponente im Wesentlichen die Übergänge A und B aus dem Γ_{7+} - bzw. dem Γ_{9} -VB bei. Der Übergang aus dem Γ_{7-} -VB hat eine vernachlässigbare Oszillatorstärke und trägt nicht zur senkrechten Komponente bei. Der Abstand zwischen dem Γ_{7+} - und dem

62 Kapitel 5 Optische Eigenschaften von ZnO

 Γ_9 -VB beträgt etwa 6 meV, weshalb die Übergänge bei Raumtemperatur nicht als getrennte Strukturen erkennbar sind. Damit handelt es sich bei der ersten Bande um die beiden freien Exzitonen FX_A und FX_B. Die zweite Bande und die Schulter liegen 70 meV bzw. 140 meV oberhalb der Exzitonen. Das entspricht etwa der einbzw. zweifachen LO-Phononen-Energie von ZnO von $E_{LO}^{ZnO} = 72 \text{ meV}$ [27]. Daher handelt es sich hier um die zu FX_{AB} gehörenden EPC. Das Plateau ergibt sich aus den coulombverstärkten Interbandübergängen.

Die Linienform der parallelen Komponente zeigt die gleiche Charakteristik wie die der senkrechten. Die drei Strukturen liegen bei 3.36 eV, 3.43 eV und 3.50 eV. Zur DF trägt im Wesentlichen der *C*-Übergang aus dem Γ_{7^-} -VB bei. Daher ist die erste Bande das freie *C*-Exziton FX_{*C*} und die wiederum 70 meV bzw. 140 meV oberhalb liegenden Strukturen die zugehörigen EPC. Diese Zuordnung erklärt die oben beschriebene Verschiebung der Absorptionskante als Energiedifferenz zwischen den Valenzbändern Γ_{7^-} und Γ_{7^+} .

Um die charakteristischen Materialparameter wie die Übergangsenergie der Exzitonen oder ihre Bindungsenergie zu bestimmen, wurde die Linienform der DF mit den Gleichungen (4.15), (4.16) und (3.14) angepasst. In der senkrechten Komponente können die Übergänge *A* und *B* bei Raumtemperatur nicht getrennt werden. Daher werden die Exzitonen und die Interbandübergänge jeweils durch einen Beitrag beschrieben; für die niederenergetischen und hochenergetischen EPC-Beiträge wird jeweils einmal die Gleichung (3.14) angesetzt. Dabei ist die Linienform der Beiträge die selbe und der hochenergetische EPC ist skaliert und energetisch verschoben, um nur zwei weitere Parameter zu erzeugen. In der parallelen Komponente wird die gleiche Modell-DF verwendet. Die Exzitonenbindungsenergie wurde zwischen beiden Modellen gekoppelt, da die Anpassung ansonsten unphysikalische Werte lieferte. Die übrigen Parameter wurden unabhängig voneinander angepasst.

Abbildung 5.5 zeigt das Ergebnis der Anpassung. Die Modell-DF gibt die experimentellen Daten sehr gut wieder. Unterhalb der Exzitonenbeiträge zeigen sich kleinere Abweichungen, da für die Verbreiterung eine reine Gauß-Funktion angenommen wurde. Sie beschreibt inhomogene Verbreiterungen. Da die Kristallqualität sehr gut ist, liegt der Grund für die inhomogene Verbreiterung nicht an der Streuung der Exzitonen an Defekten. Dieser Effekt wird durch die Wechselwirkung mit Phononen verursacht und als "motional narrowing" bezeichnet [118]: Bei hohen Temperaturen können die angeregten Phononen lokale Potentialschwankungen erzeugen. Das hat unterschiedliche Eigenfrequenzen der Exzitonen zu Folge und verursacht eine inhomogene Gauß-Verbreiterung. Bei kryogenen Temperaturen sind weniger Phononen angeregt. Dann überwiegt die Streuung an Phononen und die Verbreiterung der Exzitonen wird durch ihre Lebensdauer bestimmt. Es


Abbildung 5.5: Linienformanalyse des Imaginärteile der Punkt-für-Punkt dielektrischen Funktion der epitaktischen ZnO-Schicht im Bereich der Bandkante für (a) $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und (b) $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Die Anpassung berücksichtigt freie Exzitonen (FX), Exziton-Phonon-Komplexe (EPC) und coulombverstärkte Interbandübergänge (BB). Die Bandkantenenergien (E_G) sind mit Pfeilen markiert.

ergibt sich eine Lorentz-Verbreiterung. Dies wird an Tieftemperaturspektren in Kapitel 5.3.3 gezeigt. Bei den hier diskutierten Raumtemperaturspektren liegt eine Mischung aus homogener und inhomogener Verbreiterung vor. Dies führt auf ein Voigt-Profil, das stärkere Ausläufer zeigt. Da die Abweichungen klein sind, liegt im Wesentlichen eine inhomogene Verbreiterung vor. Daher wird auf das Voigt-Profil und die damit einhergehende nummerische Faltungsoperation verzichtet. Außerdem erhöht das die Vergleichbarkeit zu den in Kapitel 7 untersuchten Mischkristallen. Die Exzitonenbeiträge sind asymmetrisch, weil neben dem Grundzustand die angeregten Zustände berücksichtigt werden. Die EPC zeigen ebenso große Beiträge wie die Exzitonen und sind stark asymmetrisch mit einem Ausläufer in Richtung höherer Energie. Durch die Überlagerung der Beiträge von Exziton, EPC und Bandkante stimmt das Maximum des Exzitonenbeitrags nicht mit der Exzitonenenergie überein. Außerdem kann die Bandlücke aus dem Spektrum nicht einfach abgelesen werden. Dies verdeutlicht, dass EPC bei der Beschreibung der DF von ZnO weder vernachlässigt werden dürfen, noch durch rein exzitonische Beiträge dargestellt werden können.

64 Kapitel 5 Optische Eigenschaften von ZnO

Aus der Anpassung ergibt sich für die drei Exzitonen eine mittlere Exzitonenbindungsenergie von $E_{\rm B}^X = (56\pm3)$ meV. In Referenz [109] wurde der Einfluss der Elektron-Loch-Wechselwirkung oberhalb der Bandkante sowie die Beiträge der EPC vernachlässigt. Daher liegt der angegebene Wert von 61 meV höher. Im Vergleich zu den Tieftemperaturwerten von 60 meV [5, 12, 119] ist die hier gefundene Exzitonenbindungsenergie kleiner. Mit steigender Temperatur verschiebt die Bandkante zu kleineren Energien. Dadurch steigt ε_s und die effektive Rydbergenergie sinkt. Die Exzitonenbindungsenergie sollte somit kleiner werden. Aus der senkrechten Komponente ergibt sich eine mittlere Energie von (3.319 ± 0.001) eV für das A- und das B-Exziton. Die beteiligten VB sind 6 meV voneinander getrennt (siehe Kapitel 5.3.3) und das Verhältnis der Oszillatorstärken ist nahe 1. Damit kann die Position des A-Exzitons zu $E_A = (3.316 \pm 0.002)$ eV abgeschätzt werden; für das *B*-Exziton erhält man $E_B = (3.322 \pm 0.002)$ eV. Die Position des C-Exzitons ergibt sich direkt aus der Anpassung der parallelen Komponente zu $E_C = (3.355 \pm 0.001) \text{ eV}$. Mit Hilfe der Exzitonenbindungsenergie von E_B^X kann die fundamentale Bandkante zu $E_{\rm G} = (3.372 \pm 0.005)$ eV bestimmt werden. Der in Referenz [109] gefundene Wert ist etwa 10 meV kleiner. Das verdeutlicht den Einfluss der Exzitonen und EPC auf die Linienformanalyse der DF von ZnO.

a) Vergleich mit Emissionseigenschaften

Zum Abschluss dieses Abschnitts werden die Absorptions- und Emissionseigenschaften miteinander verglichen. Dazu stellt Abbildung 5.6 für beide Proben die Imaginärteile der DF ihren polarisationsabhängigen PL-Spektren gegenüber.

Die epitaktische Schicht zeigt in der PL bei senkrechter Polarisation ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) eine etwa 100 meV breite Bande mit einem Maximum bei 3.31 eV. Der Abstand zwischen Emissionsmaximum und *A*-Exziton beträgt 6 meV. Er wird häufig als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Die niederenergetische Flanke hat zwei Schultern in Abständen von 50 meV. Dabei handelt es sich um LO-Phonon-Repliken [120] der Exzitonen. Die hochenergetische Flanke ist wenig strukturiert. Im Vergleich zu senkrechter Polarisation zeigt das Emissionspektrum bei paralleler Polarisation ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) in der hochenergetischer Flanke eine Schulter; das Maximum ist 4 meV zu höheren Energien verschoben. Die hochenergetische Schulter liegt im Bereich des *C*-Exzitons und sollte daher im Wesentlichen durch dieses bestimmt sein.

Die Volumenprobe zeigt in der polarisationsabhängigen PL ein vergleichbares Verhalten. Die Breite der Banden ist mit etwa 75 meV kleiner und die Maxima sind deutlich zu kleineren Energien verschoben. Die Stokes-Verschiebung beträgt 37 meV. Außerdem stimmt die hochenergetische Schulter bei paralleler Polarisati-



Abbildung 5.6: Vergleich der Imaginärteile der dielektrischen Funktion im Bereich der fundamentalen Bandkante mit polarisationsabhängigen Photolumineszenzspektren (PL) für (a) epitaktische Schicht und (b) Volumenprobe. Abstand zwischen Emissionsmaximum und freiem *A*-Exziton ist eingezeichnet. Die PL-Spektren der parallelen Polariationsrichtung sind mit 2 multipliziert damit die Emissionmaxima übereinstimmen.

on nicht mehr mit dem C-Exziton überein. Daher können das Maximum und die Schulter nicht allein durch Exzitonen bestimmt sein.

Zur weitergehenden Interpretation der PL-Spektren wird eine Linienformanalyse ähnlich zu der in Referenz [121, 122] durchgeführt. Vernachlässigt man die Verbreiterung, kann das Emissionspektrum der Exzitonen mit δ -Funktionen angenähert werden. Aus der Zustandsdichte und der Quasigleichgewichtsverteilung der Exzitonen kann unter Beachtung der Übergangswahrscheinlichkeit bei Beteiligung von LO-Phononen die Intensität der Repliken bestimmt werden [121]. Für ein Exziton mit der Übergangsenergie E_X ergibt sich mit der LO-Phononenergie E_{LO} für die ersten beiden Repliken (m = 1, 2) die PL-Intensität

$$I_{\rm LO}^m \propto \exp\left(-\frac{E}{k_{\rm B}T}\right) E^{5/2-m} \Theta(E) \quad \text{mit} \quad E = \hbar\omega - E_X + mE_{\rm LO}$$
 (5.1)

und der Stufenfunktion Θ . Das unverbreiterte PL-Spektrum ist die Summe aus Beträgen durch Exzitonen und ihren Phononrepliken. Aus der Gleichung (5.1) folgt, dass die Repliken polynominal ansteigen und exponentiell abfallen. Dabei

66 Kapitel 5 Optische Eigenschaften von ZnO

unterscheidet sich der Einsatzpunkt vom Maximum in Abhängigkeit der Temperatur. Daher liegen die Phononrepliken in Abbildung 5.6 weniger als das Vielfache der LO-Phononenergie unterhalb der Exzitonen. Wie in Referenz [122] wird die Temperaturverbreiterung γ durch die Faltung mit einer Lorentz-Kurve

$$L(s) = \frac{\gamma/\pi}{s^2 + \gamma^2} \tag{5.2}$$

eingeführt. Um die Anzahl der freien Parameter zu verringern, wird für die LO-Phononenergie der Literaturwert $E_{1,0} = 72 \text{ meV} [27]$ verwendet und die Phononrepliken des B- und des C-Exzitons nicht berücksichtigt. Die Linienform der dritten Replik hat durch ihre geringe Intensität wenig Einfluss auf das PL-Spektrum und wird daher durch die Formel für m = 2 angenähert. Für die Übergangsenergien der Exzitonen werden die bereits bestimmten Werte verwendet (siehe Tabelle 5.2). Zusätzlich wird angenommen, dass die Intensitäten der Exzitonenemission einer Boltzmann-Verteilung mit $I_B = I_A \exp(-\frac{E_B - E_A}{k_B T})$ und $I_C = I_A \exp(-\frac{E_C - E_A}{k_B T})$ gehorchen. Im Bereich der Exzitonen wird das PL-Signal durch die Reabsorption der Photonen im Kristall abgeschwächt. Daher wird das Signal mit dem energieabhängigen Abschwächungsfaktor des Lambert-Beer'schen Gesetzes (3.5) $\exp(-\alpha l)$ multipliziert. Dabei ist α der aus der PfP-DF berechnete Absorptionskoeffiziert und *l* beschreibt eine mittelere Austrittstiefe (*engl.*: escape depth) der Photonen. Bei der Anpassung wird für beide Proben dieselbe Verbreiterung und dieselbe Austrittstiefe benutzt. Die hier verwendete Linienformanalyse ist eine grobe Abschätzung, um die gemessenen PL-Spektren interpretieren zu können.

Abbildung 5.7 zeigt das Ergebnis der Anpassung für die Summe $I_{PL}^{\perp} + I_{PL}^{\parallel}$ der Spektren aus Abbildung 5.6, d.h. für die polarisationsunabhängige PL. Neben den Intensitäten der einzelnen Beiträge ergibt sich in Übereinstimmung mit Referenz [122] für die Verbreiterung $\gamma = (23\pm1)$ meV. Die Austrittstiefe beträgt $l = (50\pm5)$ nm. Durch die Anpassung wird die Linienform der PL-Spektren beider Proben gut wiedergegeben. Für die epitaktische Schicht sind das Emissionsmaximum und ihre hochenergetische Flanke durch die Exzitonen und ihre erste Phononreplik bestimmt. Dabei ist der Beitrag der Exzitonen so groß wie der Beitrag ihrer ersten Phonon-Repliken. Im Rahmen der Linienformanalyse ergibt sich die Stokes-Verschiebung aus der Überlappung der Beiträge. Bei der Volumenprobe tragen die Exzitonen wenig zur Emission bei. Der effizientere Rekombinationskanal ist durch die erste Phononreplik gegeben. Sie bestimmt das Maximum sowie ihre Flanke und damit die deutlich größere Stokes-Verschiebung. Der Unterschied zwischen erster Replik und der Summe der Beiträge verdeutlicht den Einfluss der Reabsorption.



Abbildung 5.7: Linienformanalyse der polarisationsunabhängigen Photolumineszenzspektren der Volumenprobe (a) und der epitaktischen Schicht (b) im Bereich der freien Exzitonen (FX) und ihrer longitudinal-optischen Phononrepliken (FX-mLO). Nur für die Summe der Beiträge (rot) ist die Reabsorption miteinbezogen.

Diese Gegenüberstellung zeigt, dass die Definition der Stokes-Verschiebung als Abstand zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum sich auf verschiedene Übergänge im Kristall beziehen kann. Daher muss bei der Interpretation der Stokes-Verschiebung unterschiedlicher Proben beachtet werden, welche Übergänge miteinander verglichen werden. Die Polarisationsabhängigkeit der PL wird neben den verschiedenen Rekombinationskanälen durch die unterschiedlichen Einsatzpunkte der Absorption bestimmt. Bei Raumtemperatur und durch Streuung an Gitterfehlern können die Übergänge so stark verbreitert sein, dass sie nicht mehr getrennt werden können. Dann kann aus der Polarisationsabhängigkeit der Maxima oder ihrer hochenergetischen Schultern ohne die zugehörigen Absorptionsspektren nicht auf quantitative Abstände der Exzitonen geschlossen werden.

5.3.2 Analyse des Transparenzbereichs

Abbildung 5.8 zeigt die Realteile des dielektrischen Tensors der epitaktischen ZnO-Schicht unterhalb der Absorptionskante. Für kleine Energien liegt die parallele Komponente etwa 0.06 oberhalb der senkrechten. Aus den Kramers-Kronig-



Abbildung 5.8: Anpassung des Realteils der Punkt-für-Punkt-Daten der epitaktischen ZnO-Schicht im Transparenzbereich mit Gleichung (4.12) im Vergleich zu Messungen mit der Methode der Minimalablenkung aus [123]. Striche markieren die Exzitonenenergien (FX).

Relationen folgt, dass der Grenzfall $\varepsilon_{\infty} = \varepsilon(\hbar\omega \to 0)$ im Wesentlichen durch $\int_0^{\infty} \varepsilon_2 \omega^{-1} d\omega$ gegeben ist. Der Einfluss der Anisotropie von ε_2 für hohe Energien nimmt daher stetig ab. Somit ist die Anisotropie von ε_1 im Transparenzbereich zum größten Teil durch die unterschiedliche Plateauhöhe von ε_2 unterhalb von 7 eV bedingt (siehe Abbildung 5.3). Sie ist eine Folge des rund 10% größeren Übergangsmatrixelements der parallelen Komponente (siehe Abb. 5.4). Shokhovets [70] interpretiert dies mit der Anisotropie der Bindungslängen im Kristall und dem partiell ionischen Charakter der Bindung. Bei etwa 3.2 eV tauscht die Reihenfolge der Realteile und die senkrechte Komponente liegt oberhalb der parallelen. Der Grund ist die um 35 meV zu höheren Energien verschobene Absorptionskante der parallelen Komponente.

Zum Vergleich sind Messpunkte gezeigt, die mit der Methode der Minimalablenkung bestimmt wurden [123]. Sie stellt eine Möglichkeit dar, die Brechzahl im Transparenzbereich mit einer Unsicherheit in der Größenordnung $\pm 10^{-4}$ zu bestimmen. Die dabei verwendeten Proben wurden mit chemischer Gasphasenabscheidung gewonnen, sind aber nicht weiter spezifiziert. Für gewöhnlich zeigen solche Proben eine hohe Kristallqualität, die mit hydrothermalgezüchteten Proben vergleichbar sind [124]. Im gemeinsamen Messbereich ist die Übereinstimmung hervorragend. Die Unterschiede liegen in der Größenordnung $\pm 10^{-3}$ und zeigen die Qualität der hier bestimmten DF.

Die quantitative Beschreibung der DF mit Gleichung (4.12) ist in Abbildung 5.8 ebenfalls gezeigt. Der spektrale Verlauf der DF kann von 1 eV bis 3.25 eV wiedergegeben werden. Nahe der Absorptionskante erfasst dieses einfache Modell den stetigen Übergang von normaler zu anormaler Dispersion nicht (siehe Abbildung 5.4). Unterhalb von 1 eV entsteht die Abweichung durch die Ausläufer der Beiträge von Phononen und freien Ladungsträgern, die ε_1 zusätzlich verkleinern. Im Grenzfall $\hbar\omega \rightarrow 0$ liefert das Modell für die senkrechte bzw. parallele Komponente die Werte 3.682 ± 0.004 und 3.743 ± 0.006 . Im Rahmen der Unsicherheiten stimmt das mit den Ergebnissen aus anderen SE-Messungen an Volumenkristallen (3.68 und 3.72) [125] oder aus Infrarot-SE-Messungen an Volumenkristallen (3.70 und 3.78) [72] überein.

5.3.3 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante bei 10 K

Zur weiteren Analyse wurden beide Proben im Bereich der Bandkante bei tiefen Temperaturen gemessen — die Volumenprobe bei 10 K mit dem BESSY-Ellipsometer und die epitaktische Schicht bei 18 K mit dem MLS-Ellipsometer. Zusätzlich konnte für die Volumenprobe eine Temperaturserie aufgenommen werden. Da die PfP-DF der Volumenprobe deutlich weniger Rauschen zeigt und einen Einblick in die Temperaturabhängigkeit der DF erlaubt, wird in diesem Abschnitt die Volumenprobe im Vordergrund stehen.

	Volumenprobe	epitaktische Probe
Energie des A-Exziton E_A (eV)	$3.317 {\pm} 0.002$	$3.316 {\pm} 0.002$
Energie des <i>B</i> -Exziton E_B (eV)	$3.323 {\pm} 0.002$	$3.322 {\pm} 0.002$
Energie des C-Exziton E_C (eV)	$3.353 {\pm} 0.001$	$3.355 {\pm} 0.001$
Exzitonenbindungsenergie $E_{\rm B}^X$ (meV)	57±3	56 ± 3
fundamentale Bandlücke E_{G} (eV)	$3.374 {\pm} 0.005$	$3.372 {\pm} 0.005$
Hochfrequenzdielektrizitätszahl		
für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c} \ \varepsilon_{\infty}^{\perp}$	$3.62 {\pm} 0.01$	$3.682 {\pm} 0.004$
für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c} \ \varepsilon_{\infty}^{\parallel}$	$3.72 {\pm} 0.01$	$3.743 {\pm} 0.006$

Tabelle 5.2: Charakteristische Parameter für die Bandkante von ZnO bei T = 295 K aus Anpassung in Abbildung 5.5 und 5.8.



Abbildung 5.9: Realteil (a) und Imaginärteil (b) der Punkt-für-Punkt dielektrischen Funktion (PfP-DF) der ZnO-Volumenprobe bei 10 K für $E \perp c$ und $E \parallel c$ sowie parametrisches Modell. (c) zeigt einen vergrößerten Bereich des Imaginärteils. Pfeile markieren die Position der freien Exzitonen (FX) und der Exziton-Phonon-Komplexe (EPC).

Abbildung 5.9 zeigt die PfP-DF der Volumenprobe bei 10 K zusammen mit dem parametrischen Modell. Im Vergleich zur DF bei Raumtemperatur sind die Exzitonen in beiden Polarisationsrichtungen etwa 60 meV zu höheren Energien verschoben. In den Imaginärteilen liegen ihre Amplituden mit 22 bis 32 um eine Größenordnung höher als bei Raumtemperatur, so dass die Realteile die Null unterschreiten und longitudinale Exzitonen beobachtet werden können. Dabei zeigt das *A*-Exziton die kleinste und das *C*-Exziton die größte Amplitude. Weiterhin ermöglicht die Verbreiterung von etwa 3 meV eine Identifikation des *A*- und *B*-Exzitons in der senkrechten Komponente. In beiden Polarisationsrichtungen zeigen die Exzitonen eine leicht asymmetrische Linienform mit einem Ausläufer zu kleineren Energien. Eine vergleichbare Asymmetrie findet sich in AlN [77], Cu₂O [126] oder Graphen [127]. Diese Art von Linienform entspricht dem sogenannten Fano-Profil [128], welches durch die Wechselwirkung zwischen diskreten und kontinuierlichen Zuständen entsteht. Dazu müssen die diskreten Übergänge mit einem Kontinuum überlappen. In Cu₂O und Graphen beobachtet man die Exzitonen an M_1 -KPBS. Sie überlappen mit dem bereits eingesetzten Absorptionskontinuum. Bei ZnO und AlN sind die Exzitonen dem Absorptionskontinuum vorgelagert. Unter Beteiligung von Phononen können die diskreten Exzitonen mit dem Exzitonkontinuum wechselwirken, wobei sich das Fano-Profil ausbildet [118]. Oberhalb der Exzitonen geht in beiden Polarisationsrichtungen der Imaginärteil nahezu auf Null. Dem schließt sich ein deutlich strukturierter Kontinuumsbereich an. Die Einsatzpunkte der Kontinuumsbereiche liegen etwa 45 meV oberhalb der Exzitonen, was 3/4 der Exzitonenbindungsenergie entspricht. Daher handelt es sich hier um die ersten angeregten Exzitonenzuständen mit n = 2. Dabei sind in der senkrechten Komponente das A- und das B-Exziton voneinander trennbar. Der anschließende Bereich der coulombverstärkten Interbandübergänge ist mit den Beiträgen durch EPC überlagert. Nach diesem qualitativen Überblick der DF bei kryogener Temperatur folgt die quantitative Analyse mittels Linienformanpassung.

a) Exzitonen im Grundzustand

Abbildung 5.10 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt im Bereich der Exzitonen. Im Gegensatz zu den Raumtemperaturspektren weisen die Exzitonen im Grundzustand bei 10 K eine Lorentz-Verbreiterung auf. Das in Kapitel 5.3.1 diskutierte "motional narrowing" liegt nicht vor. Des Weiteren ist inhomogene Verbreiterung durch Streuung der Exzitonen an Defekten vernachlässigbar klein. Das unterstreicht die hohe Probenqualität. Daher wird die DF mit der Linienform der harmonischen Oszillatoren aus Gleichung (4.14) angepasst. Neben der besseren Übereinstimmung zur PfP-DF hat das den zusätzlichen Vorteil, dass die Realteile mit angepasst werden können und somit der vollständige Datensatz genutzt wird. Die Ergebnisse der Anpassung für beide Polarisationsrichtungen sind ebenfalls in Abbildung 5.10 gezeigt.

In der senkrechten Komponente finden sich Abweichungen im Bereich zwischen *A*- und *B*-Exziton. Im Vergleich zur Modell-DF wird die leichte Asymmetrie der PfP-DF ersichtlich. Sie ist für das *A*-Exziton größer, was ebenfalls eine Folge der Wechselwirkung mit Phononen ist [118]. Aus der Anpassung ergibt sich für die Übergangsenergie der Exzitonen $E_A = (3.3754 \pm 0.0002)$ eV und $E_B = (3.3811 \pm 0.0001)$ eV. Die in der Literatur angegebenen Energien für das *A*-Exziton schwanken zwischen 3.3754 eV und 3.3781 eV; für das *B*-Exziton findet man 3.3815 eV bis 3.3856 eV [5, 12, 41, 129–131].

Abweichungen in der Größenordnung 0.1 meV können durch einen Tempera-





Abbildung 5.10: Realteil (a) und Imaginärteil (b) der Punkt-für-Punkt dielektrischen Funktion (PfP-DF) der ZnO-Volumenprobe bei 10 K im Bereich der freien Exzitonen (FX) sowie Anpassung mit Lorentz-Oszillatoren für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (rot) und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (blau). Pfeile markieren die Position der transversalen (FX) und der longitudinalen (L) Exzitonen.

turunterschied hervorgerufen sein (die meisten Literaturangaben beziehen sich auf Temperaturen ≤ 5 K) oder bereits durch interne Verzerrungen der Kristalle verursacht werden. Für typische Deformationspotentiale in der Größenordnung von 1 eV entspricht dies Verzerrungen von 10^{-4} und damit Abweichungen der Gitterparameter in der Größenordnung von 10^{-4} Å. Das liegt im Bereich der Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven. Außerdem hängen die Abweichungen mit den unterschiedlichen Messmethoden zusammen. Absorptions-, Reflexions-, Photoreflexions-, Mehrphotonen- und Photolumineszenzspektroskopie spiegeln unterschiedliche optische Antworten der Probe wider. Dabei werden zumeist die Maxima der Spektren mit den Energien der optischen Übergänge gleichgesetzt. Diese Maxima sind nicht unbedingt miteinander vergleichbar: In Absorptionsspektren verschiebt sich die Lage des Absorptionsmaximums durch die Verknüpfung des Real- und Imaginärteils der DF zu höheren Energien als die Übergangsenergie. In Reflexionsspektren



Abbildung 5.11: Vergleich zwischen (a) polarisationsabhängigen Photolumineszenzspektren (PL) und (b) Punkt-für-Punkt dielektrischen Funktion der Volumenprobe im Bereich der freien Exziton (FX) und ihrer longitudinalen Moden (L). Pfeile markieren die Übergänge.

liegt der Übergang im Bereich der niederenergetischen Flanke des Reflexionsmaximums. Daher können aus den Maxima dieser Spektren die charakteristischen Übergangsenergien nicht direkt abgelesen werden. Die Spektren müssen mit optischen Modellen angepasst werden, um die Übergangsenergien zu extrahieren. Die hier gefundenen Übergangsenergien der Exzitonen stimmen mit den Werten aus hochaufgelöster Photolumineszenz- [131] und Mehrphotonenspektroskopie [41] am besten überein.

In der parallelen Komponente beschreibt die Linienform eines Lorentz-Oszillators die PfP-DF deutlich besser als in der senkrechten; eine leichte Asymmetrie ist ersichtlich. Für die Übergangsenergie ergibt sich $E_C = (3.4202\pm0.0001) \text{ eV}$, die etwa 1 meV unterhalb der Angaben aus Referenz [41, 131] liegt. Diese Abweichung ist zu groß, um durch Verzerrungen bedingt zu sein. In der Photolumineszenz überdecken sich das *C*-Exziton und das erste angeregte *A*-Exziton. Daher ist keine zuverlässige Bestimmung von E_C möglich [131].

74 Kapitel 5 Optische Eigenschaften von ZnO

Für die longitudinalen Exzitonen der Volumenprobe erhält man aus der senkrechten Komponente $E_{A_L} = (3.3774 \pm 0.0006)$ eV und $E_{B_L} = (3.3919 \pm 0.0009)$ eV; aus der parallelen folgt $E_{C_L} = (3.4314 \pm 0.0009)$ eV. Dabei wurde jeweils der Nulldurchgang des Realteils der PfP-DF angegeben, da die Modell-DF bei E_{A_L} deutlich abweicht und bei E_{B_L} und E_{C_L} der Kontinuumsbereich nicht mit einbezogen ist. Als Unsicherheit ist die Differenz zwischen PfP-DF und Modell-DF angenommen. Die Übereinstimmung zu Literaturangaben zeigt die gleichen Verhältnisse wie oben. Im Vergleich liegen E_{A_L} und E_{B_L} der epitaktischen Probe 1 meV unterhalb und E_{C_L} 1 meV oberhalb der Werte der Volumenprobe.

Abbildung 5.11 stellt die DF ihren polarisationsabhängigen PL-Spektren gegenüber. Die beiden PL-Spektren unterscheiden sich kaum in ihrem spektralen Verlauf. Dabei ist die Intensität in der senkrechten Polarisationsrichtung etwa doppelt so groß wie die der parallelen. Bis auf die longitudinale Mode des *C*-Exzitons können alle Übergänge aus der DF zugeordnet werden. Die Übergangsenergien des *A*- und des *B*-Exziton sowie ihre longitudinalen Moden stimmen im Rahmen der Ablesegenauigkeit überein. Für das *C*-Exziton ergibt sich eine Übergangsenergie von $E_C = (3.4212\pm0.0010)$ eV, was dem Wert aus anderen PL-Messungen [131] entspricht.

b) Angeregte Exzitonen und Exzitonenkontinuum

Abbildung 5.12 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt im Bereich der angeregten Exzitonen und des Exzitonenkontinuums. Im Vergleich zu den Exzitonen im Grundzustand ist die Halbwertsbreite der Zustände mit $n \ge 2$ etwa doppelt so groß $(\gtrsim 6 \text{ meV})$. Für $n \ge 2$ gibt es neben den *s*-artigen Zuständen *p*-artige, die optisch nicht angeregt werden können. Die Streuung in diese Zustände führt zu einer Verbreiterung [132]. Für die Übergänge *A*, *B* und *C* wird je ein gaussverbreitertes Elliott-Modell gewählt, das aus Exzitonen mit $n \ge 2$ und den zugehörigen Interbandübergängen besteht. Dabei haben *A* und *B* die gleiche Oszillatorstärke. Die resultierenden Modell-DF sind in Abbildung 5.12 gezeigt.

In beiden Polarisationsrichtungen sind die Exzitonen mit n = 2 von den Interbandübergängen und EPC getrennt. In diesem Bereich kann die Linienform angepasst werden. Daraus ergeben sich die Exzitonenbindungsenergien und die fundamentale Bandkante, wobei implizit die Annahme einer n^{-2} -Verteilung der diskreten Zustände gemacht wird. Die Exzitonenbindungsenergien ergeben sich zu $E_{\rm B}^{A} = (58.0 \pm 0.3) \text{ meV}, E_{\rm B}^{B} = (59.4 \pm 0.4) \text{ meV}$ und $E_{\rm B}^{C} = (55.3 \pm 0.1) \text{ meV}$. In der Literatur findet man eine Spannweite von 49 meV bis 67 meV [5, 12, 41, 130, 131]. Dabei hat das *C*-Exziton die kleinste Exzitonenbindungsenergie, wie in



Abbildung 5.12: Imaginärteil der Komponenten des dielektrischen Tensors der ZnO-Volumenprobe (Punkt-für-Punkt-DF) bei 10 K im Bereich der Exziton-Phonon-Komplexe (EPC) sowie Anpassung mit gaussverbreitertem Elliott-Modell für (a) $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und (b) $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Pfeile markieren die Position der ersten angeregten Exzitonen (FX) und der EPC (*S*,*P*). (c) und (d) zeigen die Differenz zwischen PfP-DF und Modell.

dieser Arbeit bestätigt wird. Für die fundamentale Bandkante ergibt sich $E_G = (3.4334 \pm 0.0005) \text{ eV}$. Sie ist damit zwischen 3 meV und 5 meV kleiner als die Literaturangaben [5, 12, 41, 130, 131].

Mit den Übergangs- und den Bindungsenergien der Exzitonen können die VB-Abstände bestimmt werden. Für den Abstand zwischen Γ_{7^+} und Γ_9 ergibt sich $-E_+ = E_9 - E_{7^+} = (7.1 \pm 1.0)$ meV und für den Abstand zwischen Γ_9 und Γ_{7^-} gleichsam $E_- = E_{7^-} - E_9 = (35.0 \pm 0.7)$ meV. Damit resultiert aus den Gleichungen (2.2b) für die Kristallfeldaufspaltung und für die Spin-Bahn-Aufspaltung

$$\Delta_{\rm cr} = \frac{1}{2} \Big(E_+ + E_- + \sqrt{E_+^2 - 4E_+ E_- + E_-^2} \Big)$$
(5.3a)

76 Kapitel 5 Optische Eigenschaften von ZnO

und für die Spin-Bahn-Aufspaltung

$$\Delta_{\rm so} = \frac{1}{2} \Big(E_+ + E_- - \sqrt{E_+^2 - 4E_+ E_- + E_-^2} \Big).$$
(5.3b)

Daraus folgt $\Delta_{cr} = (37.8\pm0.8) \text{ meV}$ und $\Delta_{so} = (-9.9\pm1.3) \text{ meV}$. Werden stattdessen die Abstände zwischen den Exzitonen verwendet, ergeben sich die typischen Literaturwerte [5, 12, 58] von $\Delta_{cr} = (41.5\pm0.2) \text{ meV}$ und $\Delta_{so} = (-8.1\pm0.4) \text{ meV}$.

Für die epitaktische Probe ergeben sich im Rahmen der Unsicherheit die selben Werte. Aufgrund der Datenlage erfolgte für sie keine Anpassung oberhalb der Grundzustände der Exzitonen. Die ermittelten Parameter finden sich in Tabelle 5.3.

Tabelle 5.3: Übergangsenergien von ZnO in Bereich der Bandkante aus Anpassung in Abbildung 5.10 und 5.12 im Vergleich zu Literaturwerten aus hochaufgelösten Photolumineszenzmessungen bei 2 K [131] und Mehrphotonenspektroskopie bei 1.5 K [41]. Exzitonenbindungsenergie und Bandlücke für Referenz [41, 131] sind abgeleitete Werte.

	Volumen-ZnO	epitaktisches ZnO	Ref. [131]	Ref. [41]
Ellipsometrie	bei 10 K	bei 18 K		
E_A (eV)	$3.3754 {\pm} 0.0002$	$3.3753 {\pm} 0.0001$	3.3754	3.3759
E_{A_L} (eV)	$3.3774 {\pm} 0.0006$	$3.3764 {\pm} 0.0004$	3.3774	3.3778
E_B (eV)	$3.3811 {\pm} 0.0001$	$3.3810 {\pm} 0.0001$	3.3815	3.3816
E_{B_L} (eV)	$3.3919 {\pm} 0.0009$	$3.3908 {\pm} 0.0008$	3.3917	3.3929
E_C (eV)	$3.4202 {\pm} 0.0001$	$3.4202 {\pm} 0.0001$	3.4213	3.4209
E_{C_L} (eV)	$3.4314 {\pm} 0.0009$	$3.4327 {\pm} 0.0008$	3.4323	3.4327
$E_{\rm G}$ (eV)	$3.4334 {\pm} 0.0005$		3.4383	3.4387
$\Delta_{\rm cr}$ (meV)	$37.8 {\pm} 0.8$			
Δ_{so} (meV)	-9.9 ± 1.3			
$E_{\rm B}^A$ (meV)	58.0 ± 0.3		63.0	62.4
$E_{\rm B}^{B}$ (meV)	59.4 ± 0.4		62.0	61.3
$E_{\rm B}^{\overline{C}}$ (meV)	$55.3 {\pm} 0.1$			
Photoluminesze	nz bei 10 K	bei 15 K		
E_A (eV)	$3.3753 {\pm} 0.0001$	$3.3756 {\pm} 0.0001$		
E_{A_L} (eV)	$3.3772 {\pm} 0.0001$	$3.3774 {\pm} 0.0001$		
E_B (eV)	$3.3810 {\pm} 0.0020$	$3.3820 {\pm} 0.0010$		
E_{B_L} (eV)	$3.3921 {\pm} 0.0010$	$3.3920 {\pm} 0.0010$		
E_{C} (eV)	$3.4212 {\pm} 0.0010$			

c) Exziton-Phonon-Komplexe

In beiden Polarisationsrichtungen zeigen die EPC jeweils Doppelstrukturen (als a und b bezeichnet), die in etwa Vielfache der LO-Phononenergie oberhalb der Exzitonen liegen. Der Beitrag, der um die dreifache LO-Phononenergie oberhalb der Exzitonen liegt, ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Für diesen ist die Doppelstruktur nicht erkennbar. Die Übergangsenergien der EPC und die Abstände zu den Exzitonen sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt. Sie weichen wenige meV von den Werten aus Referenz [12] ab. Die Abstände innerhalb der Doppelstruktur betragen für S_1 , S_2 und P_1 etwa 15 meV. Für P_2 ist der Abstand mit 19 meV etwas höher. Diese Energiedifferenzen korrelieren nicht mit den Abständen zwischen den Exzitonen. Daher können die Doppelstrukturen nicht durch die Aufspaltung der VB bedingt sein. Zusätzlich ist in Abbildung 5.12 die Differenz $\varepsilon_2^{\text{EPC}} = \varepsilon_2^{\text{PfP}} - \varepsilon_2^{\text{Modell}}$ zwischen der PfP-DF und der Modell-DF aus Abbildung 5.12 dargestellt. Sie stellt den Beitrag der EPC zur DF dar und verdeutlicht, dass die Linienform der EPC-Beiträge in beiden Polarisationsrichtungen sehr ähnlich ist. Neben einer energetischen Verschiebung ist in der senkrechten Polarisationsrichtung bei 3.435 eV eine weitere Schulter S_{1x} zu erkennen. Somit bildet der niederenergetische EPC in der senkrechten Polarisationsrichtung eine Dreifachstruktur. Das Modell von Shokhovets erfasst diese Feinstruktur der EPC nicht. Daher wurden ihre Beiträge bei der Modellierung der PfP-DF vernachlässigt.

Zur weiteren Analyse der EPC wird angenommen, dass die Exzitonen nicht nur mit den LO-Phononen EPC bilden, sondern dass alle optischen Phononen beteiligt sind. Dann sollte sich die Zustandsdichte der optischen Phononen DOS_{op} in den

E⊥c	Energie (eV)	Abstand zu FX _{AB} (meV)	E c	Energie (eV)	Abstand zu FX _C (meV)
S_{1x}	3.435	57			
S_{1a}	3.445	67	P_{1a}	3.485	65
S_{1b}	3.460	82	P_{1b}	3.499	79
S_{2a}	3.511	133	P_{2a}	3.549	129
S_{2b}	3.527	149	P_{2b}	3.568	148
S_3	3.601	223	P_3	3.638	218

Tabelle 5.4: Übergangsenergien der Exziton-Phonon-Komplexe bei 10 K und ihr Abstand zu den Exzitonen. Die Unsicherheit beträgt ± 5 meV. Für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ist der Abstand zum Mittelwert von FX_A und FX_B angegeben.



Abbildung 5.13: Phononendispersion (a) und Zustandsdichte (b) für ZnO aus Dichtefunktionaltheorie in lokaler Dichtenäherung [133]. Die roten Punkte zeigen mit Raman-Spektroskopie bestimmte Energien der longitudinalen (LO) und transversalen (TO) optischen Phononen sowie der E₂-Moden am Γ -Punkt [27].

EPC widerspiegeln. Diese ist in Abbildung 5.13 dargestellt und wird im Folgenden mit den Beiträgen der EPC zur DF verglichen. Nach obiger Annahme ist jedes Exziton durch eine Zustandsdichte der optischen Phononen begleitet. Diese Zustandsdichten bilden die niederenergetischen EPC (S_1 und P_1). Dabei sind durch den kleinen Abstand zwischen dem A- und dem B-Exziton die Zustandsdichten in der senkrechten Polarisationsrichtung additiv überlagert. Bei den hochenergetischen EPC-Beiträgen (S_2 und P_2) sind verschiedene Kombinationen eines Exzitons und zweier Phononen möglich. Dies wird durch die Faltung DOSop * DOSop der Zustandsdichte mit sich selbst beschrieben. Abbildung 5.14 zeigt dieses Modell im Vergleich zu den EPC-Beiträgen. In der senkrechten Polarisationsrichtung ergeben sich die drei Anteile des niederenergetischen EPC. Dabei stimmen die Abstände und die Amplituden mit dem EPC in etwa überein. In der parallelen Polarisationsrichtung ist die Übereinstimmung vergleichbar. Bei den hochenergetischen EPC ist in beiden Polarisationsrichtungen die Übereinstimmung gering. Die Einsatzpunkte der EPC werden in etwa wiedergegeben. Die hochenergetischen Flanken fallen zu steil ab und die Feinstruktur stimmt nicht überein.

Dieser Vergleich ist ein erster *Hinweis* auf die Feinstruktur der EPC. Die verwendete Zustandsdichte ist über die gesamte Brillouinzone berechnet, aber das



Abbildung 5.14: Vergleich zwischen Beiträgen von Exziton-Phonon-Komplexen (EPC) zur dielektrischen Funktion der ZnO-Volumenprobe bei 10 K aus Abbildung 5.12 und Zustandsdichte der optischen Phononen DOS_{op} aus Abbildung 5.13 sowie ihrer Faltung mit sich selbst $DOS_{op} * DOS_{op}$ für (a) $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und (b) $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Die zugehörigen Exziton sind mit *A*, *B* und *C* bezeichnet.

einfallendene Licht kann durch die Impulserhaltung nur Phononen im Bereich des Γ -Punktes anregen. Zusätzlich ist die Kopplung der Exzitonen an die unterschiedlichen Phononenmoden verschieden. Beides führt zu einem Amplitudenverhältnis, das von der Zustandsdichte abweicht. Für eine weitere Untersuchung müsste eine ähnliche spektrale Verteilungsfunktion für die Kopplung zwischen den Exzitonen und den Phononen bestimmt werden, wie sie für die Streuung von Elektronen an Phononen in Ge in Referenz [134, 135] berechnet wurde. Das ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Wie in Abbildung 5.13 bereits angedeutet, liegen die berechneten LO-Phononenergien unterhalb der experimentellen Werte. Das verschiebt den Abstand zwischen den Peaks der Doppel- und der Dreifachstruktur sowie ihre Absolutlage. Hinzu kommt, dass die Übergangsenergie der EPC nicht die Summe von Exzitonund Phononenergie sein muss, wie bereits in Referenz [12] hingewiesen. So mussten für die beste Übereinstimmung die longitudinalen Moden der Exzitonen als Nullpunkt der Zustandsdichten gewählt werden.



Abbildung 5.15: Temperaturserie der Imaginärteile der Punkt-für-Punkt dielektrischen Funktion der ZnO-Volumenprobe im Bereich der freien Exzitonen FX_A , FX_B und FX_C für (a) $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und (b) $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$.

5.3.4 Temperaturabhängigkeit der DF im Bereich der Bandkante

Abbildung 5.15 zeigt die Temperaturentwicklung der DF im Bereich der Exzitonen. Mit steigender Temperatur verschieben diese in beiden Polarisationsrichtungen zu niedrigeren Energien. Dabei nimmt die Verbreiterung zu, sodass oberhalb von etwa 100 K das *A*- und das *B*-Exziton nicht mehr getrennt werden können. Oberhalb von 250 K überwiegt die inhomogene Verbreiterung der Exzitonen. In diesem Bereich geht das Lorentz-Profil der Exzitonen in ein Gauß-Profil über. Dieser Effekt wird als "motional narrowing" bezeichnet und ist in Kapitel 5.3.1 diskutiert. Abbildung 5.16 zeigt die Temperaturentwicklung der DF im Bereich der EPC. Sie verschieben parallel mit den zugehörigen Exzitonen. Unterhalb von 200 K zeigt sich, dass die EPC eine Feinstruktur besitzen.

Zur quantitativen Analyse der Temperaturentwicklung wird das Modell aus Kapitel 5.3.3 verwendet. Es besteht aus Beiträgen durch Exzitonen und coulombverstärkten Interbandübergängen. Der Abstand zwischen dem *A*- und dem *B*-Exziton ist kleiner als zwischen dem *B*- und dem *C*-Exziton. Daher folgt aus Gleichung (5.3) mit $E_+ \ll E_-$, dass der Abstand $E_+ = \frac{2}{3}\Delta_{so}$ im Wesentlichen durch die Spin-Bahn-Aufspaltung bestimmt ist. Am Γ -Punkt sind die Valenzband-



Abbildung 5.16: Temperaturserie der Imaginärteile der Punkt-für-Punkt dielektrischen Funktion der ZnO-Volumenprobe für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (a) und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (b) im Bereich der Exziton-Phonon-Komplexe (EPC). Beiträge durch freie Exzitonen (FX) wurden zur besseren Übersicht abgeschnitten (siehe Abbildung 5.15). Spektren sind proportional zur Temperatur verschoben. Bei 295 K gilt die angegebene Skala; bei 10 K ist die 0 durch die gestrichelte Linie angedeutet.

zustände *p*-artig. Demzufolge verhält sich Δ_{so} wie die Spin-Bahn-Aufspaltung der Enegiezustände eines Elektrons im elektrostatischen Zentralfeld. Da diese nicht von der Temperatur abhängt, ist Δ_{so} in erster Näherung temperaturunabhängig. Daher wird bei der Analyse der DF der Abstand von *A*- und *B*-Exziton bei Temperaturen oberhalb von 100 K auf den Tieftemperaturwert 6 meV festgesetzt (siehe Tabelle 5.3).

Abbildung 5.17 (a) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Übergangsenergien der Exzitonen. Im Bereich zwischen 200 K und 300 K verschieben die Übergänge linear mit der Temperatur. Dabei spiegelt sich die anisotrope Temperaturverschiebung in den unterschiedlichen Gradienten wider. Im Bereich um 100 K ist die Verschiebung nichtlinear und geht für tiefere Temperaturen in ein Plateau über. Die Verschiebung zwischen 10 K und 295 K beträgt für das *A*- und das *B*-Exziton 58 meV, während das *C*-Exziton mit 67 meV deutlich stärker verschiebt. Für ZnO gibt es wenige Veröffentlichungen, die die Übergangsenergien der drei Exzitonen von kryogenen Temperaturen bis Raumtemperatur bestimmen [5, 12, 24, 136]. Für



Abbildung 5.17: (a) Temperaturentwicklung der Exzitonenübergangsenergien der ZnO-Volumenprobe aus spektroskopischer Ellipsometrie. (b) Energieniveauschema der freien Exzitonen und der zugehörigen Exzitonkontinua (grau schattiert) im Vergleich zur Phononenzustandsdichte DOS_{ph}. Die Energien der freien Exzitonen sind mit E_A , E_B und E_C bezeichnet, die entsprechenden Bindungsenergien mit E_B^A , E_B^B und E_B^C .

die Pseudo-DF wurde die unterschiedliche Temperaturverschiebung bereits beobachtet [24]. Ein Vergleich mit Reflexions- [5] oder Transmissionsmessungen [12] ist nicht sinnvoll, da in beiden Referenzen die Maxima der Spektren angegeben sind. Wie in Kapitel 5.3.3 diskutiert, weichen diese von den Übergangsenergien ab. In Referenz [136] wurden Photoreflexionsmessungen durchgeführt und die Spektren mit optischen Modellen angepasst. Die Temperaturverschiebung der Exzitonen zeigt keine Unterschiede und beträgt etwa 73 meV. Die dort gefundenen Übergangsenergien der Exzitonen weichen bei kryogenen Temperaturen weniger als 1 meV von den in dieser Arbeit gefundenen Werten ab. Bei Raumtemperatur liegen das *A*- und das *B*-Exziton mit 16 meV bzw. das *C*-Exziton mit 7 meV deutlich unterhalb der in dieser Arbeit ermittelten Werte. Im Rahmen dieser unterschiedlichen Abweichungen bestätigt die Referenz [136] die unterschiedlichen Temperaturverschiebungen.

Die Temperaturentwicklung ergibt sich aus zwei Effekten [137]. Der erste ist eine Phonon-Phonon-Wechselwirkung. Sie bewirkt eine thermische Ausdehnung des Gitters mit steigender Temperatur. Durch den steigenden Abstand zwischen den Atomen verringert sich die Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Dies verkleinert die Bandlücke. Der zweite Effekt ist eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Dabei deformieren die Phononen das Gitter. Dadurch ändert sich das Potential, in dem sich die Elektronen bewegen und damit ihre Energie. Da die Gitterdeformation von der Besetzung der Phononenmoden abhängt, ist die Energie der Elektronen temperaturabhängig. Für gewöhnlich überwiegt dieser zweite Effekt [137].

Wie oben diskutiert, sollte die Spin-Bahn-Aufspaltung unabhängig von der Temperatur sein. Somit äußert sich die anisotrope Temperaturverschiebung in einer Änderung der Kristallfeld-Aufspaltung. Es liegt nahe, die Ursache in anisotropen Wärmeausdehnungskoeffizienten zu suchen. Entlang der **c**-Achse liegen die Raumtemperaturwerte des Ausdehnungkoeffizienten für ZnO, CdS und AlN im Bereich von $(3.0\pm0.5 \text{ K})^{-1}$ und senkrecht dazu im Bereich von $(4.5\pm0.3) \text{ K}^{-1}$ [27]. Da die Wärmeausdehnung dieser Halbleiter ähnlich anisotrop ist, sollten alle eine anisotrope Temperaturverschiebung der Übergangsenergien aufweisen. Für CdS [138] oder AlN [132] wird dies nicht beobachtet. Daher ist die anisotrope Wärmeausdehnung als Ursache der anisotropen Temperaturverschiebung vernachlässigbar. Sie wird somit durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung dominiert.

Die anisotrope Temperaturverschiebung in ZnO kann mit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung interpretiert werden, wenn diese als ein Streuprozess der Exzitonen an Phononen aufgefasst wird. Die dabei beteiligten Zustände können virtuell und real sein. Für den zweiten Fall ist die Übergangswahrscheinlichkeit höher und man spricht von resonanter Streuung. Damit bei diesem Prozess ein Exziton aus dem Grundzustand in das Exzitonenkontiuum übergeht, muss das beteiligte Phonon eine Energie E_{ph} haben, die größer als die Bindungsenergie des Exzitons ist. Demnach tragen in ZnO zur resonanten Streuung des C-Exzitons die Phononen mit $E_{\rm ph}^{\parallel} \ge 55$ meV bei (siehe Tabelle 5.3 für die Exzitonenbindungsenergie). Für das A- und das B-Exziton liegt der Einsatzpunkt der resonanten Streuung oberhalb von $E_{\rm ph}^{\perp} \ge 58 \,{\rm meV}$. Im Bereich zwischen 55 meV und 58 meV liegt ein Peak in der Zustandsdichte der optischen Phononen (siehe Abbildung 5.13). Zur resonanten Streuung des C-Exzitons tragen somit mehr Phononen bei, als für das A- und das B-Exziton. Daher verschiebt die Übergangsenergie des C-Exzitons stärker mit der Temperatur. In CdS [139] und AlN [132] unterscheiden sich die Exzitonenbindungsenergien ebenfalls, aber die Phononenzustandsdichten sind in den entsprechenden Bereichen nahezu konstant [140, 141]. Daher ist in diesen Halbleitern nach obiger Interpretation die anisotrope Temperaturverschiebung vernachlässigbar. Um das vorgeschlagene Modell zu überprüfen, müsste eine nummerische Berechnung der Temperaturverschiebung nach Referenz [134, 135] durchgeführt werden. Das ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

84 Kapitel 5 Optische Eigenschaften von ZnO

Zur quantitativen Analyse wird die Temperaturverschiebung in einem störungstheoretischen Ansatz als Energiekorrektur zweiter Ordnung aufgefasst. Unter der Annahme einer dispersionslosen Phononenmode mit der mittleren Energie $k_B \Theta_{ph}$ ergibt sich mit der Bose-Einstein-Verteilung der Phononen für die Temperaturabhängigkeit der Übergangsenergie

$$E_X(T) = E_X^0 + \frac{\alpha_{\rm ph}\Theta_{\rm ph}}{\exp\left(\frac{\Theta_{\rm ph}}{T}\right) - 1}.$$
(5.4)

Diese Gleichung und ihre abgewandelteten Darstellungen werden häufig Viña-Formel genannt [142]. Dabei bezeichnet E_X^0 die Übergangsenergie bei 0 K. Für Temperaturen, die größer sind als die mittlere Gittertemperatur $\Theta_{\rm ph}$, stellt der Parameter $\alpha_{\rm ph}$ die lineare Temperaturverschiebung des Übergangs dar. Das Produkt $\alpha_{\rm ph}\Theta_{\rm ph}$ ist ein Maß für die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Eine Erweiterung der Viña-Formel ist in Referenz [143] angegeben. Sie lässt eine dispersionsbedingte Bandbreite der Phononenmode zu, die hier aber nicht weiter diskutiert werden soll.

Aus der Anpassung der Übergangsenergien der Exzitonen mit Gleichung (5.4) ergeben sich $\alpha_{ph}^{\perp} = (-0.31\pm0.02) \text{ meV/K}$ und $\alpha_{ph}^{\parallel} = (-0.44\pm0.05) \text{ meV/K}$ für die Temperaturverschiebung in der senkrechten bzw. parallelen Polarisationsrichtung sowie $\Theta_{ph}^{\perp} = (252\pm28) \text{ K}$ und $\Theta_{ph}^{\parallel} = (366\pm54) \text{ K}$ für die mittlere Gittertemperatur. Die ermittelten Parameter spiegeln die Anisotropie der Temperaturverschiebung wider. Sie weichen deutlich von den Werten aus Referenz [24] ab. Dies hängt mit der Auswertung der Pseudo-DF zusammen, da sich besonders bei kleinen Temperaturen die Peakpositionen in der Pseudo-DF von denen in der DF unterscheiden. Die angepassten Temperaturverschiebungen sind in Abbildung 5.17 (a) eingezeichnet und in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Parameter für die Temperaturverschiebung der Übergangsenergien der freien Exzitonen nach Gleichung (5.4). Für die Bandlücke bei 0 K können die Werte aus Tabelle 5.3 verwendet werden.

	$\mathbf{E} \perp 0$	$\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$		Е с	
	$\overline{\alpha_{\rm ph}~({\rm meV/K})}$	$\Theta_{\rm ph}~({\rm K})$	$\alpha_{\rm ph}~({\rm meV/K})$	$\Theta_{\rm ph}~({\rm K})$	
diese Arbeit Referenz [24]	-0.31 ± 0.02 -0.23	252±28 145	-0.44 ± 0.05 -0.34	$\begin{array}{r} 366{\pm}54\\ 234\end{array}$	



Abbildung 5.18: (a) Temperaturentwicklung der Photolumineszenz der ZnO-Volumenprobe im Bereich der fundamentalen Bandkante. Spektren sind proportional zur Temperatur verschoben. *A*, *B* und *C* kennzeichnen die Übergangsenergien der freien Exzitonen, BX die gebundenen Exzitonen und LO die ersten longitudinal-optischen Phononenrepliken. (b) Vergleich zwischen den Photolumineszenzmaxima (PL) bzw. freien Exzitonen bei niedriger Temperatur und Übergangsenergien des *A*-Exzitons aus Ellipsometrie.

Abbildung 5.18 (a) zeigt die Temperaturabhängigkeit der PL im Bereich der fundamentalen Bandkante. Bei niedrigen Temperaturen bestimmen gebundene Exzitonen die Spektren. Wie in Abbildung 5.11 gezeigt, können die Übergangsenergien der freien Exzitonen abgelesen werden. Bei mittleren Temperaturen dominieren die freien Exzitonen die Spektren, so dass die Übergangsenergien ermittelt werden können. Bei hohen Temperaturen werden die Maxima der Spektren durch die ersten LO-Phononrepliken der Exzitonen gebildet (siehe Abbildung 5.7). Abbildung 5.18 (b) zeigt den Vergleich zwischen den PL-Maxima bzw. freien Exzitonen bei niedriger Temperatur und den Übergangsenergien des *A*-Exzitons aus der SE. Bei niedrigen Temperaturen stimmen die Energien überein; es gibt keine Stokes-Verschiebung. Oberhalb von 150 K weichen sie mit steigender Temperatur stärker voneinander ab. Dies zeigt den Anstieg der Stokes-Verschiebung mit der Temperatur durch die Zunahme der Emission unter Beteiligung von Phononen.



Abbildung 5.19: Imaginärteile des dielektrischen Tensors der epitaktischen ZnO-Schicht im Bereich der hochenergetischen Interbandübergänge (a). Anpassung der dritten Ableitung des Real- und Imaginärteils der senkrechten (b) und parallelen (c) Komponente Gleichung (4.17). Die Markierungen zeigen die ermittelten Energiepositionen.

5.3.5 Die DF im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte

Zur Analyse des Spektralbereichs oberhalb der Bandkante wurde eine Linienformanalyse der dritten Ableitung nach Gleichung (4.17) durchgeführt. Die Abbildun-



Abbildung 5.20: Imaginärteile des dielektrischen Tensors der epitaktischen ZnO-Schicht im Bereich der hochenergetischen Interbandübergänge (a). Anpassung der dritten Ableitung des Real- und Imaginärteils der senkrechten (b) und parallelen (c) Komponente Gleichung (4.17). Die Markierungen zeigen die ermittelten Energiepositionen.

gen 5.19 und 5.20 zeigen das Ergebnis für die epitaktische Schicht. Zum Vergleich sind die Imaginärteile des dielektrischen Tensors mit aufgeführt. Die so bestimmten Übergangsenergien sind für beide Proben in Tabelle 5.6 zusammengestellt. Für beide Tensorkomponenten ergeben sich je 13 Übergänge. Vergleicht man die

88 Kapitel 5 Optische Eigenschaften von ZnO

senkrechte mit der parallelen Komponente, sieht man, dass die meisten Übergänge in beiden Polarisationsrichtungen auftreten. Sie sind von 1 bis 11 durchnummeriert. Stehen einem Übergang mehrere Übergänge in der anderen Komponente gegenüber, sind sie mit Buchstaben gekennzeichnet.

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, kann aus der DF nicht direkt auf Übergänge in der Bandstruktur geschlossen werden. Der Grund liegt in der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektron-Loch-Paaren, die bei den optischen Übergängen erzeugt werden. Sie verursacht eine Rotverschiebung der Absorptionsbanden über den gesamten Energiebereich sowie eine Umverteilung der Oszillatorstärken hin zu kleineren Energien. Daher ist die Zuordnung der charakteristischen Strukturen der DF zu Übergängen in der Bandstruktur nur in Kombination mit theoretischen Rechnungen möglich. Dazu wurden die experimentellen Daten mit *ab initio* berechneten DF [17, 18, 144] verglichen, die die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern berücksichtigen. Durch Schleife *et al.* [18] und

E⊥c	Volumen- probe	epitaktische Probe	E c	Volumen- probe	epitaktische Probe
1	8.87	8.89	1	8.92	8.95
2	11.12	11.14	2	11.09	11.10
3	12.40	12.43	3	12.23	12.20
4	13.88	13.86	4a	13.03	13.04
			4b	13.61	13.59
5	14.92	14.94	5	14.64	14.70
6	16.15	16.73	6 <i>a</i>	16.05	16.20
			6b		17.41
7		18.99	7		18.70
8		20.70	8		20.84
9a		23.11	9		23.24
9b		24.80			
9 <i>c</i>		26.87			
10		29.7	10		28.8
11		35.6	11		35.1

Tabelle 5.6: Energiepositionen der hochenergetischen Übergänge von ZnO durch Anpassung der dritten Ableitung der dielektrischen Funktion nach Gleichung (4.17). Alle Werte in eV; die Unsicherheit beträgt ± 0.02 eV (bzw. ± 0.5 eV für Übergang 10 und 11).

Gori et al. [17] erfolgte bereits ein Vergleich mit den Pseudo-DF aus Referenz [17]. Die hier bestimmten DF zeigen mit den Spektren von Schleife et al. [18] die beste Übereinstimmung. Abbildung 5.21 zeigt den Vergleich zwischen ihnen. Dazu wurden die berechneten DF um 1.1 eV zu höheren Energien verschoben. Der Grund liegt in der linearen Quasiteilchenkorrektur mit dem Scissors-Operator Δ . Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, verschiebt er alle LB um den selben Wert, anstatt sie energieabhängig zu verschieben. In Referenz [18] wurde der Scissors-Operator so gewählt, dass die Bandlücke in der $GGA + U + \Delta$ -Näherung mit der $HSE03 + G_0 W_0$ -Näherung übereinstimmt. Hier wurde die zusätzliche Verschiebung eingeführt, damit die berechneten DF oberhalb von 6 eV mit den experimentellen DF bestmöglich übereinstimmen. Im Vergleich zu den Pseudo-DF aus [17] stimmen die berechneten Amplituden und Energiepositionen erheblich besser überein. Nur die Absorptionskanten und das anschließende Plateau weichen deutlich von der experimentellen DF ab. Die DF von Gori et al. zeigt hingegen oberhalb von 10 eV eine deutlich schlechtere Übereinstimmung verglichen mit der Pseudo-DF aus [17]. Die DF aus [144] ist nur für die senkrechte Komponente mit der experimentellen DF vergleichbar. Daher werden zur Analyse der Übergänge die Rechnungen von Schleife et al. verwendet.

Im Vorfeld der Berechnung der DF unter Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung in Abbildung 5.21 bestimmten Schleife *et al.* eine Einteilchen-DF und die JDOS (siehe Abbildung 3.1). Sie fanden, dass durch die Übergangsmatrixelemente die Übergänge nicht mehr einzelnen KPBS zugeordnet werden können, sondern ganze Bereiche in der BZ an den Übergängen beteiligt sind. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern bewirkt eine Kopplung von VB und LB zwischen unterschiedlichen **k**-Punkten und erschwert die Zuordnung zusätzlich. Deshalb ordneten sie den charakteristischen Strukturen in der Exzitonen-DF Bändern in der Bandstruktur zu, die die Einteilchen-DF bilden. Im Rahmen dieser Analyse werden im Folgenden die hier bestimmten Spektren diskutiert.

In vielen Veröffentlichungen findet man den ersten hochenergetischen Übergang im Bereich um 7 eV [13, 14, 16, 23]. Die berechnete DF in Abbildung 5.21 zeigt bei 7 eV eine Struktur. Ihre kleine Amplitude deutet darauf hin, dass es sich um ein Artefakt der endlich vielen **k**-Punkte bei der Berechnung der DF handelt. Diese Struktur wird von Schleife *et al.* [18] nicht diskutiert und taucht weder in der Einteilchen-DF noch in der JDOS auf (siehe Abbildung 3.1). In der hier bestimmten DF bzw. ihrer dritten Ableitung ist dieser Übergang ebenfalls nicht zu erkennen. Das unterstreicht die Aussage in Kapitel 4.1.7, dass es sich hierbei um eine Kontamination der Oberfläche handelt.



Abbildung 5.21: Imaginärteile der Punkt-für-Punkt dielektrische Funktion (PfP-DF) der epitaktischen ZnO-Schicht im Vergleich zu berechneten DF unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung [18]. Die Abszissen sind 1.1 eV gegeneinander verschoben.

Der erste hochenergetische Übergang E_1 liegt in beiden Komponenten bei etwa 8.9 eV. Wie im Plateaubereich ist die Amplitude der parallelen Komponente etwa 10% höher als die der senkrechten. Aus dem Vergleich von Abbildung 5.21 mit Abbildung 3.2 und Abbildung 3.1 ergibt sich die entsprechende Übergangsenergie von etwa 9 eV, die mit der Bandstruktur verglichen werden kann. Diese Energiedifferenz findet man zwischen den oberen VB und den ersten beiden LB im Bereich um den *L*-Punkt und entlang *U*. Hier verlaufen VB und LB über weite Bereiche parallel. Schleife *et al.* ordnen diesem Übergang die oberen vier Valenzbänder zu [18]; sie geben die Symmetrielinie *U* als Ursprung der Bande an. Die von Gori *et al.* [17] bestimmte DF gibt in diesem Enerigebereich die experimentelle DF ähnlich gut wieder. Sie ordnen diesem Übergang ebenfalls die Symmetrielinie *U* zu. Für die parallele Komponente ergeben sich aus Tabelle 2.2 die Übergänge $U_1 \rightarrow U_1$ und $U_2 \rightarrow U_2$. Für die senkrechte Komponente sind alle vier VB möglich, wobei $U_2 \rightarrow U_1$ und $U_1 \rightarrow U_2$ etwa 9 eV entspricht. In der JDOS (Abbildung 3.1) zeigt der Übergang die Form eines M₁-kritischen Punktes.

Bei etwa 11.1 eV liegt der Übergang E_2 . Das Amplitudenverhältnis der beiden

Komponenten ist vergleichbar mit E_1 . Bereits bei diesem Übergang zeigt sich das Problem der Zuordnung. In der Bandstruktur sind Energie- und Gradientenbedingung aus Kapitel 3.2.1 entlang U und P sowie bei Γ erfüllt. In der parallelen Komponente sind aus Symmetriegründen nur die Übergänge $U_2 \rightarrow U_2(\text{Zn-4}p)$ und $P_3 \rightarrow P_3$ möglich. In der senkrechten Komponente sind $U_3 \rightarrow U_2(\text{Zn-4}p)$, $P_3 \rightarrow P_1$ und $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_3$ möglich. Da E_2 in beiden Komponenten zu sehen ist, sollte der gleiche Bereich in der Brillouinzone beteiligt sein. Daher wird der Γ -Punkt ausgeschlossen. In Kapitel 7.3.1 wird gezeigt, dass alle Übergänge mit steigendem Mg-Anteil in erster Näherung linear zu höheren Energien verschieben. Die Verschiebung von E_2 ist dabei kleiner als die von E_1 . Das kann mit Übergängen in unterschiedlichen Bereichen der Brillouinzone interpretiert werden. Daher wird E_2 der P-Linie zugeschrieben. In der berechneten DF ist der Übergang nur in der parallelen Komponente eindeutig zu identifizieren und wird von Schleife et al. nicht diskutiert. Die DF von Gori et al. [17] zeigt ein vergleichbares Amplitudenverhältnis wie bei Schleife et al. Allerdings weicht sie deutlich von der experimentellen DF ab. Gori et al. ordnen diesem Übergang die Punkte H und K zu.

Der Übergang E_3 bei 12.3 eV liegt im Bereich der starken Anisotropie. Hier hat die senkrechte Komponente eine etwa 45 % höhere Amplitude als die parallele. Die berechneten DF zeigen diese Anisotropie ebenfalls. Dem gesamten Bereich zwischen 11.5 eV und 13 eV ordnen Schleife *et al.* das dritte und vierte VB zu. Dabei ist ersteres für die Anisotropie verantwortlich. Für das dritte VB ergeben sich in der senkrechten Komponente $A_6 \rightarrow A_3(\text{Zn-}4p)$ und $K_3 \rightarrow K_1(\text{Zn-}4p)$; für das vierte sind es $A_6 \rightarrow A_3(\text{Zn-}4p)$ und $M_1 \rightarrow M_2(\text{Zn-}4p)$. Im Einklang mit der Anisotropie sind diese Übergänge in der parallelen Komponente aus Symmetriegründen verboten. Betrachtet man die Energieverschiebung mit E_1 . Entsprechend der obigen Argumentation wird der *K*-Punkt vernachlässigt. Daher wird die Anisotropie Übergängen am *A*-Punkt zugeschrieben. Für die parallele Komponente wurden keine eindeutigen Übergänge aus dem dritten und vierten VB gefunden. Allerdings verschiebt E_3^{\parallel} mit dem Mg-Anteil ebenfalls parallel zu E_1 . Daher sollten beim Übergang ähnliche Bänder und ein ähnlicher Bereich der BZ beteiligt sein.

Zwischen 13 eV und 14 eV liegt E_4 . Hier ist die Amplitude der parallelen Komponente 35 % größer als die der senkrechten. Aus der Anpassung ergeben sich zwei Übergänge in der parallelen Komponente — mit *a* und *b* bezeichnet — und ein Übergang in der senkrechten Komponente. In der berechneten DF ist der Übergang nur in der parallelen Komponente zu sehen. Schleife ordnet diese Anisotropie den oberen beiden VB zu. Eine Zuordnung über die Energie- und Gradientenbedigung ist nicht möglich. Betrachtet man die Verschiebung mit dem Mg-Anteil, verläuft



Abbildung 5.22: Quasiteilchenbandstruktur von ZnO in GGA+ $U + \Delta$ -Näherung [18, 40]. Die roten und blauen Pfeile markieren die dominanten Übergänge in der dielektrischen Funktion für Anregungen senkrecht und parallel zur optischen Achse. Die fundamentale Bandlücke ist grau hinterlegt.

 E_{4a} etwa parallel zu E_4 der senkrechten Komponente. Sie liegen etwa 0.9 eV von einander entfernt. Diese Übergänge können als zueinander gehörige Übergänge interpretiert werden. Weiterhin verlaufen beide parallel zu E_2 . Wenn man die Argumentation von oben beibehält, sollten E_4 und E_2 in einem ähnlichen Bereich zu finden sein. Ein möglicher Übergang ist dann $P_2 \rightarrow P_2(\text{Zn-}4p)$. Allerdings ist der Bandabstand mit 12.2 eV deutlich kleiner als die Übergangsenergie von 12.7 eV in der Einteilchen-DF.

Der Übergang E_5 bei 14.8 eV zeigt in beiden Komponenten vergleichbare Amplituden. Schleife *et al.* ordnen diesen Übergang nicht gesondert zu, sondern schreiben ihn dem anisotropen Bereich zu, d. h. den oberen beiden VB. Ein möglicher Kandidat ist der *L*-Punkt. Allerdings ist die Bandstruktur der oberen LB nicht vollständig gezeigt, sodass die Symmetrie am *L*-Punkt nicht bestimmt werden konnte. In der senkrechten Komponente verschiebt E_5 mit dem Mg-Anteil parallel zu E_1 und E_3 , was für den *L*-Punkt spricht. In der parallelen Komponente ist das nicht der Fall. Hier verschieben E_{4b} und E_5 parallel.

Die Übergänge oberhalb von E_5 können nicht mehr zugeordnet werden, da die Energie- und Gradientenbedingung an zahlreichen Punkten in der BZ erfüllt sind. Schleife schreibt dem Bereich um 20 eV Übergängen aus Zn-3*d*-Bändern zu, aber diskutiert sie nicht weiter. Dabei sollte es sich um die Übergänge E_8 und E_9 aus der Anpassung handeln. Da die Zn-3*d*-Bänder 7 eV unterhalb des VB-Maximums liegen, erfolgen diese Übergänge in die Zn-4*p*-Bänder. Vergleichbare Übergänge findet man in GaN [145]. Die Übergänge E_{10} und E_{11} können den energetisch tief liegenden O-2*s*-Bändern zugeschrieben werden.

Zusammenfassung

Dieses Kapitel beschäftigte sich mit der Bestimmung und der Analyse von Referenzspektren für die beiden Komponenten des dielektrischen Tensors von ZnO im Spektralbereich zwischen 1.2 eV und 40 eV bei Raumtemperatur. Zusätzlich wurde der Bereich der fundamentalen Absorptionskante für kryogene Temperaturen bis 10 K untersucht.

In der Umgebung der Absorptionskante wurde eine Linienformanalyse der Imaginärteile der DF bei Raumtemperatur für die senkrechte und die parallele Polarisation zur optischen Achse durchgeführt (Abbildung 5.5). Erstmals wurden die Beiträge von Exzitonen, coulombverstärkten Interbandübergängen und EPC berücksichtigt, um die charakteristischen Materialparameter zu gewinnen. Es ergaben sich die fundamentale Bandlücke, die Übergangsenergien der Exzitonen und ihre mittlere Bindungsenergie (Tabelle 5.2). Es konnte gezeigt werden, dass die Beiträge der EPC zur DF von der gleichen Größenordnung wie die Beiträge der Exzitonen sind. Daher müssen die EPC bei der Analyse der DF berücksichtigt werden, um zuverlässige Übergangsenergien zu erhalten. Unterschiede zu Literaturwerten wurden auf die Vernachlässigung dieser Beiträge zurückgeführt.

Im Bereich oberhalb der Absorptionskante wurden die Energien der hochenergetischen Übergänge durch eine Linienformanpassung der dritten Ableitung der JDOS mit exzitonischen Beiträgen bestimmt (Abbildung 5.19 und 5.20, Tabelle 5.6). Der Vergleich der DF mit *ab initio* Rechnungen zeigte, dass die Elektron-Loch-Wechselwirkung in ZnO bei der Berechnung der DF berücksichtigt werden muss (Abbildung 5.21). Erstmals wurde eine quantitative Übereinstimmung der experimentellen und der theoretischen Spektren gefunden. Durch die Rückführung auf die JDOS und den Vergleich mit energetischen Abständen in der Bandstruktur konnten die Übergänge in der DF bestimmten Bereichen in der Bandstruktur zugeordnet werden (Abbildung 5.22).

Bei 10 K konnte erstmals die Feinstruktur der Exzitonen und der EPC mit SE ermittelt werden (Abbildung 5.9). Die Analyse der Exzitonen im Grundzustand lieferte die Übergangsenergien ihrer transversalen und ihrer longitudinalen Moden

(Abbildung 5.10) und aus der Analyse der angeregten Exzitonen und des Exzitonenkontinuums (Abbildung 5.12) folgten die Exzitonenbindungsenergien, die fundamentale Bandlücke sowie die Spin-Bahn- und Kristallfeldaufspaltung (Tabelle 5.3). Der Vergleich mit PL-Spektren zeigte eine hervoragende Übereinstimmung der Übergangsenergien in der Absorption und der Emission (Abbildung 5.11).

Aus dem Unterschied der experimentellen DF zu einem Modell unter Berücksichtigung von Exzitonen und coulombverstärkten Interbandübergängen wurden erstmalig die Linienformen der EPC bestimmt (Abbildung 5.14). Der Vergleich mit der Phononenzustandsdichte zeigte Anhaltspunkte, dass nicht nur LO-Phononen an den EPC beteiligt sind.

Durch die Analyse der DF bei Temperaturen zwischen 10 K und Raumtemperatur konnte die Temperaturabhängigkeit der Exzitonen bestimmt werden. Es zeigte sich, dass das A- und das B-Exziton eine kleinere Temperaturverschiebung als das C-Exziton aufweisen (Abbildung 5.17). Dieser Effekt wurde mit unterschiedlichen Beiträgen der Phononen zur resonanten Streuung der Exzitonen ins Exzitonenkontinuum interpretiert.

6 Optische Eigenschaften von MgO

Die ersten Veröffentlichungen der DF von MgO oberhalb der Absorptionskante von etwa 7.5 eV basieren auf Reflexionsmessungen [15, 20, 21, 44, 45, 146], die mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen in Pseudo-DF umgerechnet wurden. Die Spektralbereiche umfassen Energien bis zu 30 eV, wobei sich die Amplituden der charakteristischen Strukturen zwischen den Referenzen um bis zu 50 % unterscheiden. Das schränkt die Aussagekraft dieser Veröffentlichungen ein. Die jüngst mit Ellipsometrie bestimmten DF sind korrigiert bezüglich der spezifischen Probeneigenschaften (insbesondere der Rauheit). Sie beschränken sich auf den Spektralbereich unterhalb von 9 eV [147, 148].

Bei der Linienformanalyse der Spektren im Bereich der Bandkante wurde bisher der Einfluss der Elektron-Loch-Wechselwirkung oberhalb der Bandkante vernachlässigt [20, 44, 146, 148] und die EPC als abgespaltene Exzitonen interpretiert [20, 146, 148]. Einzig Whited und Walker [44] deuteten ihre hochaufgelösten Tieftemperaturspektren unter Beachtung von EPC. Eine Anpassung der Linienform führten sie nicht durch.

Die theoretischen Arbeiten zur DF von MgO im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte wurden im Rahmen verschiedener Näherungen durchgeführt. Dabei blieb der Einfluss der Exzitonen unberücksichtigt [21, 45, 146]. Erst Schleife *et al.* [18] berechneten eine DF, die die Elektron-Loch-Wechselwirkung miteinbezieht. Sie verglichen ihre Ergebnisse mit der DF aus Referenz [21]. Dabei ordneten sie den charakteristischen Strukturen der DF bestimmten VB als Ursprung zu.

Dieses Kapitel behandelt daher die Bestimmung der DF von MgO und die sich daraus ergebenden charakteristischen Materialparameter und Übergangsenergien im Bereich der Interbandanregungen. Zu Beginn werden die experimentellen Bedingungen zusammengefasst. Die anschließende Analyse der DF besteht aus der Linienformanpassung im Bereich der Bandkante und der Diskussion der hochenergetischen Übergänge im Rahmen der theoretischen Arbeiten von Schleife *et al.* [18, 40].

6.1 Probeneigenschaften

Die in dieser Arbeit untersuchte MgO-Volumenprobe wurde von Prof. Martin Eickhoff (Justus-Liebig-Universität Gießen) zur Verfügung gestellt. Über sie ist nur wenig bekannt. Der Kristall wurde von CRYSTEC GMBH bezogen und durch Lichtbogenschmelzen (engl. *arc fusion*) von MgO-Pulver hergestellt [149, 150]. Dabei befinden sich im Pulver Graphitelektroden, zwischen denen ein Lichtbogen brennt. Im Bereich der Elektroden schmilzt das Pulver auf und bildet Einkristalle. Diese werden auf Probengröße gesägt und chemisch-mechanisch poliert. In der Regel zeigen solche Proben eine gute Kristallqualität mit Halbwertsbreiten der (002)-Rockingkurven von 50". Im Weiteren ist MgO hygroskopisch: Werden Spaltproben für mehrere Tage *ex situ* aufbewahrt, sinkt die Reflektivität im Bereich der fundamentalen Bandkante um mehr als 10 % und eine spektrale Verbreiterung setzt ein [20, 45]. Die hier untersuchte Probe wurde über größere Zeiträume an Luft aufbewahrt. Nahe der Oberfläche kann daher eine Diffusion von Wasser in den Kristall aufgetreten sein.

6.2 Bestimmung der dielektrischen Funktion

Die ellipsometrischen Messungen an MgO erfolgten im Spektralbereich von 0.5 eV bis 25 eV. Mit dem BESSY-Ellipsometer wurde der Bereich von 5 eV bis 25 eV untersucht. Dabei erfolgte die Messung mit dem MgF₂- und dem 3×Au-Analysator jeweils unter 67.5°. Die Messungen im Bereich von 0.5 eV bis 6.5 eV führte Dr. Martin Feneberg (Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg) mit dem Laborellipsometer durch. Hier wurden die Winkel 53° , 60° , 67° und 74° verwendet. Die Bestimmung der DF erfolgte mit einem Modell bestehend aus isotropen Substrat sowie Bruggeman-EMA für die Rauheit und ist in Kapitel 4.1.8 beschrieben.

6.3 Analyse der dielektrischen Funktion

Abbildung 6.1 zeigt das Ergebnis der Anpassung. Die DF kann in die vier Bereiche A, B, C und E aufgeteilt werden. Wenngleich sich die Kristallstruktur und das Metallatom unterscheidet, ist die Verwandtschaft zu ZnO erkennbar (siehe Abbildung 5.3): Im Imaginärteil ist die Absorptionskante E bei 7.5 eV durch Exzitonen dominiert. Ihr schließt sich der erste hochenergetische Übergang A bei 11 eV an. Dieser hat eine zu E vergleichbare Amplitude und ist asymmetrisch mit einem Ausläufer zu niedrigen Energien. Oberhalb von A zeigt ε_2 ein lokales Minimum



Abbildung 6.1: Real- und Imaginärteil der Punkt-für-Punkt dielektrischen Funktion der MgO-Probe im Vergleich zum parametrischen Modell.

und geht anschließend in das globale Maximum B bei 13 eV über. Neben der Verwandtschaft zu ZnO zeigen die Übergänge A und B die typischen Strukturen von kubischen Halbleitern mit O_h - und T_d -Symmetrie wie Si oder GaAs [61]; dort werden sie üblicherweise als E_1 und E_2 bezeichnet. Ersterer hängt mit Übergängen entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen zusammen und zeigt in der JDOS die Form eines M_1 -KPBS. Letzterer gehört zu Übergängen über große Gebiete am Rand der BZ entlang der $\langle 100 \rangle$ - und der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen [61]. Oberhalb von 13 eV folgt einem weiteren Minimum der Schulterbereich C bei 17.5 eV mit einem weiten Ausläufer zu hohen Energien. In diesem Bereich nähert sich ε_1 asymptotisch dem Grenzwert $\varepsilon(\hbar\omega \to \infty) = 1$, wobei aus dem Nulldurchgang eine Plasmafrequenz von 21.3 eV folgt.

Die hier erhaltene DF stimmt bezüglich der Amplituden im Wesentlichen mit der Referenz [15] überein. Obwohl die DF aus Referenz [15] bei 100 K bestimmt wurde, wird sie zum Vergleich herangezogen. Die Übergangsenergien sollten deshalb etwa 50 meV zu höheren Energien verschoben sein. Darüber hinaus ist sie die einzige DF, die mit spektral kontinuierlicher Synchrotronstrahlung bestimmt wurde. Andere Referenzen [20, 44, 45, 146] nutzten dagegen das Linienspektrum einer Wasserstoffgasentladungslampe. Solche Spektren sind auf wenige Stützstellen beschränkt und daher schlecht mit der hier bestimmten DF vergleichbar.

98 Kapitel 6 Optische Eigenschaften von MgO

Zum Vergleich ist das parametrische Modell in Abbildung 6.1 ebenfalls dargestellt. In den Spektralbereichen 0.5 eV bis 10 eV und 17 eV bis 25 eV stimmen die Modell-DF und die PfP-DF gut überein. Im mittleren Bereich verletzt die PfP-DF teilweise die Kramers-Kronig-Konsistenz. Dies kann auftreten, wenn die H-Passivierung des verwendeten Au-Si-Au-Polarisators degradiert ist und Strahlung höherer Ordnung nicht genügend unterdrückt wird. In diesem Bereich wird für die Unsicherheit der bestimmten PfP-DF die mittlere Abweichung zur Modell-DF angesetzt mit ± 0.25 .

6.3.1 Analyse der Absorptionsbande bei 6.5 eV

Im Transparenzbereich unterhalb der fundamentalen Absorptionskante befindet sich eine schwach ausgeprägte Bande bei 6.5 eV, die bereits in der Pseudo-DF zu erkennen ist. Ihr Ursprung ist unklar. Sie stammt jedoch nicht von einer Kontamination der Oberfläche, die eine von MgO deutlich verschiedene DF besitzt. Das kann aus Aspnes' Formel [117] für einen Film auf einem Substrat abgeschätzt werden. Dazu wird die DF eines einzelnen Oszillators an drei Punkten approximiert: An der Resonanzenergie sei $\varepsilon_{\text{Film}} = 1 + i \, \delta_{\text{Im}}$ und ihrer Umgebung $\varepsilon_{\text{Film}} = 1 \pm \delta_{\text{Re}}$ ("+" energetisch unterhalb der Resonanz, "–" oberhalb). Aus der zweidimensionalen Taylor-Entwicklung $\langle \varepsilon \rangle \propto 1 + \frac{4\pi d}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_{\text{Sub}}} (i \, \delta_{\text{Re}} - \delta_{\text{Im}})$ folgt, dass sich der Realteil der Absorptionsbande eines Films im Imaginärteil der Pseudo-DF widerspiegelt und der Imaginärteil der Absorptionsbande im Realteil der Pseudo-DF einen negativen Beitrag erzeugt. Durch das verwendete Modell spiegelte sich dies in der bestimmten DF wider. Daher kann die Absorptionsbande nicht von einem Film stammen. Falls es sich um Defekte handelt, kann mit der Thomas-Reiche-Kuhn-Summenregel [151–153] $\frac{2}{\pi}\int \varepsilon_2 \omega d\omega = ne^2/\varepsilon_0 m_0$ eine Defektdichte abgeschätzt werden. Im Bereich der Eindringtiefe von rund 300 nm ergibt sich bei einem Elektron pro Atom eine sehr hohe Defektdichte in der Größenordnung von $n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Farbzentren durch fehlende Anionen im Gitter können ausgeschlossen werden, da diese bei etwa 5 eV absorbieren [154]. Die Probe wurde über größere Zeiträume an Luft aufbewahrt. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften kann daher nahe der Oberfläche eine Bildung von Hydraten oder Aquakomplexen aufgetreten sein. Das kann mit der Absorptionsbande in Zusammenhang stehen. Aus der obigen Abschätzung folgt, dass es sich nicht um einen einfachen Film aus Wasser oder Eis handeln kann. Zudem liegen die Absorptionsbanden von Wasser und Eis oberhalb von 8 eV [155].


Abbildung 6.2: Linienformanalyse des Imaginärteils der Punkt-für-Punkt dielektrischen Funktion der MgO-Probe im Bereich der fundamentalen Bandkante bei 295 K (a) und bei 20 K (b). Die Anpassung berücksichtigt freie Exzitonen (FX), Exziton-Phonon-Komplexe (EPC) und coulombverstärkte Interbandübergänge (BB). Die Bandlücke E_G ist durch Pfeile markiert.

6.3.2 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante

Am Γ -Punkt spaltet das dreifach entartete VB durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung auf. Es ergeben sich das zweifach entartete VB der leichten (LH) und schweren (HH) Löcher mit Γ_8^- -Symmetrie und das nicht entartete VB der abgespaltenen Löcher (SO) mit Γ_6^- -Symmetrie. Dabei liegt das Γ_6^- -VB $\Delta_{SO} = 22$ meV [44] unterhalb der Γ_8^- -VB. Unabhängig von der Polarisation des Lichtes sind aus den drei VB optische Übergänge ins Γ_6^+ -LB möglich. Die relative Oszillatorstärke beträgt jeweils 1/3.

Abbildung 6.2 (a) zeigt den Imaginärteil der DF aus Abbildung 6.1 im Bereich der fundamentalen Bandkante. Die Absorptionskante zeigt bei 7.61 eV einen Peak und bei 7.68 eV eine schwach ausgeprägte Schulter mit anschließendem Plateau. Eine vergleichbare Linienform zeigt ZnO (siehe Kapitel 5.3.1), sodass hier von coulombverstärkten Interbandübergängen, ihren vorgelagerten Exzitonen und

100 Kapitel 6 **Optische Eigenschaften von MgO**

Übergängen in EPC auszugehen ist. Der Abstand von 70 meV zwischen Peak und Schulter ist deutlich größer als die Spin-Bahn-Aufspaltung von 22 meV. Daher setzt sich der Peak aus den Exzitonen der drei VB zusammen und es handelt sich bei der Schulter nicht um das Exziton des abgespaltenen VB, was in Referenz [148] angenommen wurde. Das Amplitudenverhältnis von Schulter zu Peak beträgt etwa 1:1. Da die Intensität des *n*-ten angeregten Exzitonenzustandes mit n^{-3} abnimmt, kann die Schulter nicht ausschließlich von angeregten Exzitonenzuständen stammen. Ein deutlicheres Bild ergibt sich bei T = 20 K in Abbildung 6.2 (b). Oberhalb des Exzitonen-Beitrags bei 7.67 eV befinden sich in Abständen von etwa 80 meV drei Satellitenbanden. Der Abstand ist vergleichbar mit der LO-Phononenenergie von MgO von $E_{LO} = 89$ meV [27] und bestätigt die Vermutung, dass es sich hier um Übergänge in EPC handelt. Bei dieser Temperatur können die HH/LH- und SO-Exzitonen nicht einzeln aufgelöst werden. Daher ist anzunehmen, dass die Probeneigenschaften nahe der Oberfläche durch die hygroskopischen Eigenschaften verändert wurden [20, 45].

Zur weiteren Analyse wurde eine Linienformanpassung der PfP-DF mit den Gleichungen (4.15), (4.16) und (3.14) durchgeführt. Da die Übergänge $\Gamma_8^- \to \Gamma_6^+$ und $\Gamma_6^- \to \Gamma_6^+$ nicht voneinander trennbar sind, werden die Exzitonen durch einen einzelnen Exzitonenbeitrag berücksichtigt; für die EPC und die Interbandübergänge gilt das Entsprechende. Da die DF bei 295 K wenig Struktur zeigt, erfolgte die Anpassung der Spektren für 20 K und 295 K gleichzeitig. Dabei waren die Exzitonenbindungsenergie und die mittlere Phononenergie der EPC zwischen beiden Temperaturen gekoppelt, um die Anzahl der freien Parameter zu reduzieren. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Modell-DF gibt die experimentellen Daten sehr gut wieder. Wie bei ZnO zeigen sich kleinere Abweichungen unterhalb der Exzitonenbeiträge durch das Verwenden einer Gauß-Verbreiterung (siehe Kapitel 5.3.1). Bei 295 K ergibt sich für die drei Exzitonen eine mittlere Energie von (7.596 ± 0.002) eV. Aus dem Verhältnis der Oszillatorstärken und der Spin-Bahn-Aufspaltung aus [44] folgt für die Übergangsenergie der Exzitonen des HH- und LH-VB $E_{\text{HH/LH}}^{295 \text{ K}} = (7.589 \pm 0.002) \text{ eV}$ in Übereinstimmung zu Referenz [148]. Für das Exziton des abgespaltenen SO-VB ergibt sich in gleicher Weise $E_{SO}^{295 \text{ K}} = (7.611 \pm 0.002) \text{ eV}$. Aufgrund einer anderen Linienformanalyse der DF in Referenz [148] fehlt ein Vergleichswert. Mit Hilfe der gefundenen Exzitonenbindungsenergie $E_{\rm B}^X = (79 \pm 4)$ meV kann die fundamentale Bandkante zu $E_G^{295 \text{ K}} = (7.668 \pm 0.006) \text{ eV}$ bestimmt werden. In Referenz [148] wurde der Einfluss der Elektron-Loch-Wechselwirkung oberhalb der Bandkante sowie die Beiträge der EPC vernachlässigt. Daher liegen die angegebenen Werte mit 85 meV und 7.674 eV höher als die hier ermittelten. Das Verhältnis von EPC- zu Exziton-Beitrag liegt mit 0.90 ± 0.16 ähnlich hoch wie bei ZnO und zeigt, dass bei der Analyse der DF die EPC-Beiträge nicht vernachlässigt werden dürfen. Im Gegensatz zu ZnO entspricht die mittlere Phononenergie $\Delta E = (88\pm2)$ meV der Energie des LO-Phonons von MgO ($E_{\rm LO} = 89$ meV).

Auf die oben beschriebene Weise können die charakteristischen Übergangsenergien bei 20 K bestimmt werden. Im Vergleich zu 295 K sind sie um 74 meV zu höheren Energien verschoben und in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Literaturwerte liegen nochmals 30 meV [44] höher. Da in Referenz [44] frisch gespaltene Proben verwendet wurden, könnte die Probenqualität nahe der Oberfläche ein Grund für diesen Unterschied sein. Eine Energieverschiebung durch Oberflächendegradierung wird in den Referenzen [20, 45] nicht erwähnt. Bei Volumenproben ist die wachstumsbedingte Kristalldeformation und die damit einhergehende Energieverschiebung vernachlässigbar. Im Gegensatz zu ZnO zeigt die MgO-Probe bei kryogenen Temperaturen keine Lorentz-Verbreiterung. Das deutet auf eine inhomogene Streuung der Exzitonen an Kristalldefekten hin.

6.3.3 Analyse des Transparenzbereichs

Zum Abschluss dieses Abschnitts wird der Transparenzbereich diskutiert. Dazu stellt Abbildung 6.3 den Realteil der DF von MgO unterhalb der Absorptionskante dar. Zwischen 5 eV und 6 eV zeigt sich eine Abweichung von der normalen Dispersion durch die bereits oben diskutierte Absorptionsbande. Sie ist bei 295 K deutlicher ausgeprägt als bei 20 K. Letzteres Spektrum wurde mit dem BESSY-Ellipsometer bestimmt, welches im Transparenzbereich ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis besitzt. Zum Vergleich sind Messpunkte gezeigt, die mit der Methode der Minimalablenkung bestimmt wurden und eine Unsicherheit in der

		295 K	20 K
Energie des HH/LH-Exziton $E_{\rm HH/LH}$	(eV)	$7.589 {\pm} 0.002$	$7.663 {\pm} 0.001$
Energie des SO-Exziton E_{SO}	(eV)	7.611 ± 0.002	$7.685 {\pm} 0.001$
Exzitonenbindungsenergie E_B^X	(meV)	79:	± 4
fundamentale Bandlücke $E_{\rm G}$	(eV)	$7.668 {\pm} 0.006$	$7.742 {\pm} 0.005$
Hochfrequenzdielektrizitätszahl ε_{∞}		$2.96 {\pm} 0.02$	$2.95 {\pm} 0.25$

Tabelle 6.1: Charakteristische Parameter f

 Gaus den Anpassungen in Abbildung 6.2 und 6.3.



Abbildung 6.3: Anpassung des Realteils der Punkt-für-Punkt-Daten der MgO-Probe im Transparenzbereich mit Gleichung (4.12) im Vergleich zu Messungen mit der Methode der Minimalablenkung aus Referenz [156]. (b) zeigt einen Ausschnitt im Bereich der Referenz. Exzitonenpositionen sind durch senkrechte Striche markiert.

Größenordnung $\pm 10^{-4}$ zeigen [156]. Die Referenzdaten liegen im Mittel 0.02 unterhalb der hier bestimmten DF, wie in Abbildung 6.3 (b) zu sehen ist. Dieser Wert entspricht der Kramers-Kronig-Transformierten der Absorptionsbande für den Grenzfall $\hbar\omega \rightarrow 0$ und ist ein Maß für die zusätzliche Polarisierbarkeit. Die Anpassung der DF mit Gleichung (4.12) ist in Abbildung 6.3 ebenfalls gezeigt. Auf Grund der starken Korrelation zwischen Energie E_{δ} und Amplitude A_{δ} wurde E_{δ} nicht angepasst, sondern der Nulldurchgang von ε_1 aus Abbildung 6.1 bzw. die Plasmafrequenz $E_{\delta} = 21.3$ eV verwendet. Der spektrale Verlauf der DF wird von 1.5 eV bis 7.5 eV durch

$$\varepsilon_1^{295\,\mathrm{K}} = 1 + 0.94 \ln \frac{453.69 - (\hbar\omega)^2}{57.72 - (\hbar\omega)^2} + \frac{6.97}{453.69 - (\hbar\omega)^2} \pm 0.02$$

wiedergegeben. Die oben bestimmte Abweichung von den Referenzdaten wurde als maximale Unsicherheit angesetzt. Unterhalb von 1.5 eV entsteht die Abweichung durch die Ausläufer der Phononenbeiträge, die ε_1 zusätzlich verkleinert. Im Grenzfall $\hbar \omega \rightarrow 0$ liefert das Modell $\varepsilon_{\infty}^{295 \text{ K}} = 2.96 \pm 0.02$ und stimmt im Rahmen der Unsicherheit mit dem Literaturwert 2.944 [27] überein. Die entsprechende



Abbildung 6.4: Imaginärteil der Punkt-für-Punkt dielektrischen Funktion von MgO im Bereich der hochenergetischen Interbandübergänge (a) und Anpassung der dritten Ableitung des Real- und Imaginärteils nach Gleichung (4.17) (b). Die Markierungen zeigen die ermittelten Energiepositionen.

Anpassung für das Spektrum bei 20 K ist etwa 70 meV zu höheren Energien verschoben und liefert $\varepsilon_{\infty}^{20 \text{ K}} = 2.95 \pm 0.25$. Die hohe Unsicherheit resultiert aus dem kleinen Spektralbereich bei der Anpassung.

6.3.4 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte

Zur Bestimmung der Übergangsenergien oberhalb der Bandkante wurde eine Linienformanalyse der dritten Ableitung nach Gleichung (4.17) durchgeführt. Es wurden nur exzitonische Beträge verwendet und die Phase während der Anpassung konstant gehalten. Abbildung 6.4 zeigt das Ergebnis der Anpassung. Es ergeben sich 11 Übergänge; die Benennung erfolgt nach steigendem Index. Auf Grund der eingeschränkten Kramers-Kronig-Konsistenz der PfP-DF im Bereich zwischen 10 eV und 17 eV könnten die Übergänge mit kleiner Oszillatorstärke durch die Punkt-für-Punkt-Anpassung verfälscht sein. Daher sind sie als gestrichene Größen



Abbildung 6.5: (a) Imaginärteile der Punkt-für-Punkt-DF (PfP-DF) der MgO-Probe und berechneten DF mit Exzitonen. (b) Imaginärteil der berechneten DF ohne Exzitonen im Vergleich zur kombinierten Zustandsdichte (JDOS). Die Rechnungen stammen aus Referenz [18, 40]. Die Abszissen sind 0.6 eV gegeneinander verschoben.

markiert. In Referenz [15] sind diese Übergänge deutlich erkennbar bzw. zeigen dieselbe Linienform und sind somit kein Artefakt der PfP-Anpassung.

Abbildung 6.5 (a) zeigt die PfP-DF im Vergleich zu der von Schleife *et al.* berechneten DF unter Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung. Das berechnete Spektrum wurde um 0.5 eV zu höheren Energien verschoben, damit die Übergänge E_0 , E_1 und E_2 mit dem Experiment zusammenfallen. Im Spektralbereich bis 15 eV stimmt die Theorie hervorragend mit dem Experiment überein. Daher ist die Abweichung durch die eingeschränkte Kramers-Kronig-Konsistenz und die hygroskopischen Eigenschaften für die Übergänge mit großer Oszillatorstärke vernachlässigbar. Oberhalb von 15 eV sind die Übergänge in der berechneten DF gegenüber dem Experiment unterschiedlich stark verschoben. Hier macht sich der Einfluss der Quasiteilchenkorrektur mit dem Scissors-Operator bemerkbar [18]. Dieser verschiebt alle LB um denselben Wert zu höheren Energien. Für höher liegende Bänder sollte die Verschiebung aber größer sein als für Bänder nahe der Bandkante.

Für eine weitergehende Beschreibung der hochenergetischen Übergänge als von Schleife *et al.* angegeben, werden im Folgenden den Strukturen aus der PfP-DF Übergänge in der Bandstruktur zugeordnet. Dazu zeigt Abbildung 6.5 (b) die berechnete DF ohne Elektron-Loch-Wechselwirkung im Vergleich zur JDOS. Die Abszissen der beiden Teilabbildungen sind gegeneinander verschoben, um die Rotverschiebung durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung auszugleichen. Die Übergänge in der experimentellen DF können dann Strukturen in der JDOS direkt zugeordnet werden. Diese können wiederum Übergängen in der Bandstruktur zugeordnet werden. Die gestrichenen Übergänge E'_1, E'_2, E''_2 und E'''_2 werden nicht diskutiert, da sie in den berechneten Spektren nicht zugeordnet werden können. Abbildung 6.6 zeigt die so bestimmten Übergänge.

Der erste hochenergetische Übergang E_1 liegt bei (11.05 ± 0.02) eV in Übereinstimmung zu den Literaturwerten von 10.5 eV bis 11.1 eV [15, 21, 146]. In der JDOS ist er verknüpft mit der Struktur bei 11.5 eV. Sie zeigt die Form eines M_1 -KPBS. In der Bandstruktur besitzt nur der Bereich um den *L*-Punkt die entsprechende Energiedifferenz zwischen VB und LB. Symmetriebetrachtungen zeigen, dass Übergänge für $L_3^- \rightarrow L_1^+$ und $\Lambda_3^- \rightarrow \Lambda_1^+$ erlaubt sind. Schleife *et al.* ordnen diesem Übergang die oberen beiden VB als Ursprung zu [18]. Das ist im Einklang mit obiger Interpretation. Daher handelt es sich hier um den typischen E_1 -Übergang, der in anderen kubischen Halbleitern beobachtet wird [61]. Die theoretischen Betrachtungen in Referenz [45] kommen zum selben Schluss.

Der Übergang E_2 befindet sich am Maximum des Imaginärteils der DF und liegt bei (13.32±0.02) eV. Der Literatur entnimmt man 13.2 eV bis 13.5 eV [15, 21, 146] für E_2 . In der JDOS kann er eindeutig der Struktur bei 14.0 eV zugeordnet werden. Die entsprechende Energiedifferenz in der Bandstruktur liegt an den Randbereichen der BZ am X- und K-Punkt. Die möglichen Übergänge ergeben sich zu $X_5^- \rightarrow X_1^+$ und $K_2 \rightarrow K_1$. Das ist in Übereinstimmung mit Schleife *et al.*, die dem Übergang das oberste VB zuordnen. Dies passt mit den Angaben $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$ und $\Delta_5^- \rightarrow \Delta_1^+$ aus Referenz [45] zusammen. Daher handelt es hier um den typischen E_2 -Übergang kubischer Halbleiter [61].

Die Übergänge E_3 und E_4 bilden die nächste Struktur im Imaginärteil der DF. Sie liegen mit (16.98±0.10) eV und (17.46±0.10) eV dicht beieinander. In der Referenz [146] sind sie mit 16.8 eV und17.3 eV angegeben; aus Referenz [15] entnimmt man 17.1 eV und 17.6 eV. Hier ist die Zuordnung zu Strukturen in der JDOS nicht mehr eindeutig, da die berechnete DF gegenüber der experimentellen verschoben ist. Außerdem verändert die Elektron-Loch-Wechselwirkung neben

106 Kapitel 6 **Optische Eigenschaften von MgO**

einer Rotverschiebung die Oszillatorstärken deutlich. Diese Übergänge werden von Schleife *et al.* nicht diskutiert. Der Abstand zwischen E_3 und E_4 beträgt sowohl hier als auch in den Referenzen [15, 146] jeweils 0.5 eV. Daher wird angenommen, dass es sich bei E_3 und E_4 um eine Doppelstruktur handelt. Die Übergänge sollten dann durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung ähnlich beeinflusst werden, Sie sollten in der JDOS eine Doppelstruktur mit ähnlicher Aufspaltung zeigen und aus nah beieinander liegenden Bändern im selben Bereich der BZ stammen. In der JDOS entspricht das der Doppelstruktur bei 16.5 eV und 17.0 eV. Im Rahmen der Unsicherheit liegen in der Bandstruktur nur am X-Punkt die entsprechenden energetischen Bedingungen vor. Eine Symmetriebetrachtung erlaubt $X_2^- \rightarrow X_4^+$ für den Übergang E_3 und $X_2^- \rightarrow X_1^+$ für den Übergang E_4 . Hierzu gibt es in der Literatur keine vergleichbare Angaben.

Der Übergang E_5 liegt bei (18.35±0.26) eV und kann in der JDOS eindeutig der Struktur bei 17.8 eV zugeordnet werden. Schleife *et al.* ordnen dem Übergang das zweite und dritte VB zu. Die Energie- und Symmetriebetrachtungen ergeben als mögliche Übergänge $K_1 \rightarrow K_4$, $K_4 \rightarrow K_1$ und $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$.

Der Übergang E_6 liegt bei (19.19 \pm 0.05) eV und ist im Vergleich zu den benachbarten Übergängen E_5 und E_7 weniger gegen die berechnete DF verschoben.

Tabelle 6.2: Energien der hochenergetischen Übergänge von MgO aus Linienformanpassung in Abbildung 6.4 und zugeordnete Übergänge in der Bandstruktur. Die Vergleichswerte sind aus der dielektrischen Funktion für T = 100 K abgelesene Peak-Werte mit Unsicherheit ± 100 meV. Die geschätzte Temperaturverschiebung beträgt 50 meV.

Übergang	diese Arbeit	Referenz [15]	zugeordneter Übergang
E_1 (eV)	$11.05 {\pm} 0.02$	11.1	$L_3^- \to L_1^+, \Lambda_3^- \to \Lambda_1^+$
E_1' (eV)	$12.01 {\pm} 0.02$		
E_2 (eV)	$13.32 {\pm} 0.02$	13.5	$X_5^- \to X_1^+, K_2 \to K_1$
E'_2 (eV)	$14.04 {\pm} 0.02$	14.3	
$E_2^{\overline{\prime\prime}}$ (eV)	$14.75 {\pm} 0.16$	15.0	
$E_2^{\overline{\prime\prime\prime\prime}}$ (eV)	$15.50 {\pm} 0.19$		
$\overline{E_3}$ (eV)	$16.98 {\pm} 0.10$	17.1	$X_2^- \rightarrow X_4^+$
E_4 (eV)	$17.46 {\pm} 0.10$	17.6	$\tilde{X_2^-} \rightarrow X_1^+$
E_5 (eV)	$18.35 {\pm} 0.26$	18.5	$K_1 \to K_4, \tilde{K_4} \to K_1, \Sigma_4 \to \Sigma_1$
<i>E</i> ₆ (eV)	$19.19 {\pm} 0.05$	19.3	$\Gamma_4^- \to \Gamma_5^+$
E_7 (eV)	$20.89 {\pm} 0.16$	21.0	



Abbildung 6.6: Quasiteilchenbandstruktur von MgO aus Referenz [40]. Die Leitungsbänder sind um den Scissors-Operator $\Delta = 2.99 \text{ eV}$ nach oben verschoben [18]. Die Pfeile und Symmetrieangaben in Koster-Notation [42] zeigen, welche Übergänge die charakteristischen Strukturen in der dielektrischen Funktion bilden. Die Bandlücken sind grau hinterlegt.

Das deutet darauf hin, dass die beteiligen Bänder weniger durch die Quasiteilchenkorrekturen verschoben werden. Das ist im Bereich der nahe VB- oder LB-Kante der Fall. In der JDOS kann der Übergang der Energie 19.5 eV zugeordnet werden. Die passende Energiedifferenz in der Bandstruktur liegt am Γ -Punkt. Hier ist $\Gamma_4^- \rightarrow \Gamma_5^+$ möglich und konsistent mit der Annahme eines Übergangs nahe der Bandkante. In der Literatur wird der Übergang vom obersten VB ins in zweite LB am Γ -Punkt häufig mit E'_0 bezeichnet [61].

Der Übergang E_7 bei (20.89±0.16) eV kann in der JDOS der Struktur bei 20.5 eV zugeordnet werden. Die Bandstruktur ist nur bis 20 eV vorhanden. Folglich könnten Übergänge bereits außerhalb dieses Bereiches liegen, sodass keine eindeutige Aussage getroffen werden kann. Mögliche Kandidaten für die Übergänge wären zum Beispiel $\Gamma_4^- \rightarrow \Gamma_3^+$ oder $W_5 \rightarrow W_5$.

Zusammenfassung

Dieses Kapitel beschäftigte sich mit der Bestimmung und der Analyse von Referenzspektren der DF von MgO im Spektralbereich zwischen 0.5 eV bis 25 eV bei

108 Kapitel 6 **Optische Eigenschaften von MgO**

Raumtemperatur. Zusätzlich wurde der Bereich der fundamentalen Absorptionskante bei 20 K untersucht.

In der Umgebung der Absorptionskante wurde eine Linienformanalyse des Imaginärteils der DF bei Raumtemperatur und bei 20 K durchgeführt (Abbildung 6.2). Erstmals wurden die Beiträge von Exzitonen, coulombverstärkten Interbandübergängen und EPC berücksichtigt, um die charakteristischen Materialparameter zu gewinnen. Es ergaben sich die fundamentale Bandlücke, die Übergangsenergien der Exzitonen und ihre mittlere Bindungsenergie (Tabelle 6.1). Es konnte gezeigt werden, dass die Beiträge der EPC zur DF von der gleichen Größenordnung wie die Beiträge der Exzitonen sind. Daher müssen die EPC bei der Analyse der DF berücksichtigt werden, um zuverlässige Übergangsenergien zu erhalten. Im Gegensatz zu ZnO zeigte der Beitrag der EPC vorrangig die Beteiligung von LO-Phononen

Im Bereich oberhalb der Absorptionskante wurden die Energien der hochenergetischen Übergänge durch Linienformanpassung der dritten Ableitung der JDOS mit exzitonischen Beiträgen bestimmt (Abbildung 6.4, Tabelle 6.2). Der Vergleich der DF mit *ab initio* Rechnungen zeigte, dass die Elektron-Loch-Wechselwirkung in MgO bei der Berechnung der DF berücksichtigt werden muss (Abbildung 6.5). Erstmalig wurde eine quantitative Übereinstimmung der experimentellen und der theoretischen Spektren gefunden. Durch die Rückführung auf die JDOS und den Vergleich mit Abständen in der Bandstruktur konnten die Übergänge in der DF Bereichen in der Bandstruktur zugeordnet werden (Abbildung 6.6).

7 Optische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO

Ohtomo et al. schlugen MgZnO als ternäres Materialsystem vor, um mit ZnO Halbleiterquantenstrukturen zu realisieren [10]. Sie zeigten mit Transmissionsmessungen an [0001]-orientierten Proben, dass die Absorptionskante mit steigendem Mg-Anteil zu höheren Energien verschiebt. Schmidt-Grund et al. lieferten die ersten DF für dieses Materialsystem im Spektralbereich zwischen 1.2 eV und 9.5 eV für Mg-Anteile bis 53 % [23, 109]. Um die charakteristischen Materialparameter zu extrahieren, passten sie die ermittelten DF mit einer Modell-DF an. Dabei berücksichtigten sie nicht den Einfluss der Elektron-Loch-Wechselwirkung oberhalb der Bandkante und interpretierten die EPC-Beiträge als Exzitonen. Wie Ohtomo et al. waren Schmidt-Grund et al. auf [0001]-orientierte Proben beschränkt. Daher konnten sie oberhalb der fundamentalen Bandkante nur die senkrechte Komponente des dielektrischen Tensors zuverlässig bestimmen. Diese Spektren zeigen Anzeichen für eine kontaminierte Oberfläche, wie sie in Kapitel 4.1.7 beschrieben wurde. Dies verändert die extrahierten DF deutlich, was die Aussagekraft der erhaltenen Materialparameter einschränkt. Müller et al. berücksichtigten die EPC bei der Interpretation der optischen Eigenschaften und der Bestimmung der Materialparameter [73]. Sie ermittelten aus Transmissionsmessungen die Übergangsenergien für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ bei kryogenen Temperaturen. Daher existiert bisher kein vollständiges Bild des dielektrischen Tensors von wz-MgZnO und den sich daraus ergebenen Materialparametern.

Chauveau *et al.* gelang es erstmals nichtpolare *wz*-MgZnO-Proben zu wachsen [19]. Das eröffnete die Möglichkeit, die optischen Eigenschaften parallel zur optischen Achse zu studieren. Jedoch lag das Interesse von Chauveau *et al.* sowie anderer Züchter auf der Untersuchung von Quantenstrukturen [19, 115, 157] oder galt nicht der Bestimmung der Polarisationsabhängigkeit der optischen Eigenschaften [158, 159].

Im Spektralbereich oberhalb von 10 eV gibt es nur *ab initio* Rechnungen von Schleife *et al.* [160]. Sie bestimmten den dielektrischen Tensor unter Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung für verschiedene Mg-Anteile.

110 Kapitel 7 Optische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO

Dieses Kapitel behandelt daher die Bestimmung der DF von *wz*-MgZnO senkrecht und parallel zur optischen Achse und die sich daraus ergebenen charakteristischen Materialparameter und Übergangsenergien im Bereich der Interbandanregungen. Zu Beginn werden die Probeneigenschaften vorgestellt und die experimentellen Bedingungen zusammengefasst. Die anschließende Diskussion besteht aus einem Vergleich der hochenergetischen Übergänge der DF mit den theoretischen Arbeiten von Schleife *et al.* und einer Analyse der DF im Bereich der Bandkante.

7.1 Probenherstellung und -struktur

Für die optischen Untersuchungen an *wz*-MgZnO stand eine Probenserie mit nichtpolaren Oberflächen zur Verfügung. Sie wurden mit PAMBE von der Arbeitsgruppe von J.-M. Chauveau gewachsen. Dabei wird die Oberfläche eines [1010]orientierten ZnO-Substrates durch das Abscheiden eines 10 nm dicken ZnO-Films vorbereitet. Anschließend wird die *wz*-MgZnO-Schicht mit [1010]-Orientierung gewachsen. Die in Kapitel 5 untersuchte epitaktische ZnO-Probe gehört zu dieser Serie. Weiterführende Angaben finden sich daher in Kapitel 5.1. Die Mg-Anteile der Filme wurden vom Züchter mit energiedispersiver Röntgenanalyse und PL bestimmt. Sie betragen 8 %, 13 %, 19 %, 25 % und 45 % bei einer Unsicherheit

Tabelle 7.1: Schichtdicken der *wz*-MgZnO-Filme *d*_{MgZnO} und mittlere Schichtdicken der Effektiv-Medium-Approximation *d*_{EMA} senkrecht/parallel zur **c**-Achse aus Ellipsometrie (Unsicherheit < ± 0.1 nm); Rauheit aus Rasterkraftmikroskopie *R*_{RMS} (quadratisches Mittel der Abweichung der Höhe auf 1 µm² Fläche); mit Röntgenbeugung vom Züchter bestimmte Gitterparameter in Oberfläche (*c* parallel und *a* senkrecht zur **c**-Achse) sowie *p* in Wachstumsrichtung (Unsicherheit ± 0.001 Å). Die Unsicherheit der Mg-Anteile ist < ± 2 %.

Probe	d _{MgZnO} (nm)	d _{EMA} (nm)	R _{RMS} (nm)	a (Å)	р (Å)	с (Å)
ZnO [25]				3.2495	5.6283	5.2069
ZnO	1152.4	2.4/3.6	2.5			
wz-Mg0.08Zn0.92O	674.0	2.3/2.5	1.2	$\sim ZnO$	5.6274	$\sim ZnO$
wz-Mg _{0.13} Zn _{0.87} O	751.5	3.1/3.5	1.4	$\sim ZnO$	5.6264	$\sim ZnO$
wz-Mg _{0.19} Zn _{0.81} O	239.2	2.2/2.5	0.6	~ZnO	5.6234	~ZnO
wz-Mg _{0.25} Zn _{0.75} O	601.8	2.3/2.6	1.0	3.2557	5.6241	5.1935
wz-Mg _{0.45} Zn _{0.55} O	169.7	2.5/3.2				

Abschnitt 7.1 Probenherstellung und -struktur 111



Abbildung 7.1: Diffraktogramm (a) und Rasterkraftmikroskopaufnahme (b) der *wz*-MgZnO-Probe mit 25 % Mg-Anteil sowie Höhenprofil (c) an der Position der weißen Linie. Das Diffraktogramm wurde vom Züchter gemessen.

kleiner als 2 %. Die Schichtdicken variieren zwischen 170 nm und 750 nm. Die Ladungsträgerkonzentration liegt bei 10^{14} cm⁻³ oder weniger.

Vom Züchter durchgeführte Untersuchungen mit Röntgenbeugung zeigen keine Anzeichen für kubische Einschlüsse, wie am Beispiel der Probe mit 25 % Mg-Anteil in Abbildung 7.1 (a) zu sehen ist. Bis auf die Probe mit dem höchsten Mg-Anteil wurden zusätzlich die Gitterparameter in der Oberfläche und entlang der Wachstumsrichtung bestimmt (siehe Tabelle 7.1). Die Oberflächen der *wz*-MgZnO-Proben sind vergleichbar mit der ZnO-Probe aus Kapitel 5.1. Dazu zeigt Abbildung 7.1 (b) die Topographie am Beispiel der Probe mit 25 % Mg-Anteil. Alle Proben zeigen diese Steifen entlang der **c**-Achse mit unterschiedlichen Breiten, Höhen und Längen. Die Rauheiten sind etwa proportional zu den Schichtdicken und kleiner als 1.4 nm.

Der Verzerrungszustand des Kristalls verändert die charakteristischen Übergangsenergien und muss bei der Bestimmung der Materialparameter berücksichtigt werden. Daher wird in einem ersten Schritt die Verzerrung in der Oberfläche und entlang der Wachstumsrichtung bestimmt. Abbildung 7.2 (a) und (c) zeigen die mit XRD bestimmten Gitterparameter *a* und *c*. Zum Vergleich sind die Gleichgewichtswerte von ZnO und *wz*-MgZnO mit eingezeichnet. Wird ein Film auf einem



112 Kapitel 7 Optische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO

Abbildung 7.2: Gitterparameter *a* (a), *c* (c) und *p* (d) der *wz*-MgZnO-Proben aus Röntgenbeugung (XRD) im Vergleich zu Gleichgewichtswerten von ZnO und *wz*-MgZnO aus Tabelle 2.1 mit $p = \sqrt{3}a$ und geometrische Verhältnisse (b). Die geschätzten Gitterparameter nehmen pseudomorphes Wachstum an. Die Unsicherheit entspricht der Symbolgröße.

Substrat abgeschieden, können sich die Gitterparameter des Films dem Substrat anpassen. Man spricht von einem pseudomorphen Wachstum. Das ist für die Proben mit 8 %, 13 % und 19 % Mg-Anteil der Fall. Für sie sind die Gitterparameter in der Oberfläche nicht vom ZnO-Substrat unterscheidbar. Ihre Einheitszelle ist entlang *a* kompressiv verzerrt und entlang *c* tensil.

Mit der Verzerrung des Kristalls ist eine Speicherung von potentieller Energie verbunden. Diese Verspannung kann durch die Änderung der Morphologie abgebaut werden. Beispiele sind das Aufrauen der Oberfläche, der Übergang von zweizu dreidimensionalem Wachstum oder die Segregation von Legierungsbestandteilen. Der dominante Prozess des Spannungsabbaus findet über Gitterversetzungen statt [161]. Dabei relaxieren die Gitterparameter in Richtung ihrer Gleichgewichtswerte. So ist die Probe mit 25 % Mg-Anteil teilweise relaxiert. Bei dem Wachstum von *m*-MgZnO auf *m*-ZnO setzt eine Relaxation bei Schichtdicken zwischen 500 nm und 700 nm ein [116]. Die Probe mit dem höchsten Mg-Anteil besitzt eine Schichtdicke von 170 nm. Somit ist davon auszugehen, dass sie pseudomorph aufgewachsen ist und die Gitterparameter von ZnO angenommen hat.

Die *p*-Gitterparameter der Filme liegen unterhalb des Gleichgewichtswertes für *wz*-MgZnO. Die Verzerrungen sind somit negativ. Die Schätzwerte für die Probe mit 45 % Mg-Anteil ergeben sich durch den spannungfreien Zustand ($\sigma_p = 0$) entlang *p* aus dem Hook'schen Gesetz $\epsilon_p = -(C_{12}\epsilon_a + C_{13}\epsilon_c)/C_{11}$ (siehe Anhang A) mit den Elastizitätskoeffizienten aus Tabelle A.3 und der Definitionen (2.1). Tabelle 7.2 fasst die erhaltenen Verzerrungen der *wz*-MgZnO-Filme zusammen.

7.2 Bestimmung der dielektrischen Funktion

Die ellipsometrischen Messungen an den *wz*-MgZnO-Proben erfolgten unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie in Kapitel 5.2 im Spektralbereich von 1.2 eV bis 20 eV. Zur Auswertung der Spektren wurde das Schichtmodell der epitaktischen ZnO-Probe (ohne EMA-Schicht) als Templat angesetzt, auf dem sich der *wz*-MgZnO-Film und eine abschließende EMA-Schicht befindet. Bei der Anpassung wurden die DF des *wz*-MgZnO-Films, dessen Schichtdicke und die Dicke der EMA-Schicht variiert. Die gewonnenen Schichtdicken sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt.

Unabhängig von der AFM-Rauheit betragen die mittleren Dicken der EMA-Schichten zwischen 2.2 nm und 3.5 nm. Wie bei der epitaktischen ZnO-Probe zei-

Probe	ϵ_a (%)	ϵ_p (%)	ϵ_c (%)
wz-Mg _{0.08} Zn _{0.92} O	-0.09 ± 0.03	$-0.10 {\pm} 0.03$	$0.20 {\pm} 0.02$
wz-Mg _{0.13} Zn _{0.87} O	-0.14 ± 0.05	$-0.18 {\pm} 0.05$	$0.33 {\pm} 0.04$
wz-Mg _{0.19} Zn _{0.81} O	-0.21 ± 0.08	$-0.30 {\pm} 0.08$	$0.48 {\pm} 0.06$
<i>wz</i> -Mg _{0.25} Zn _{0.75} O	-0.09 ± 0.10	-0.35 ± 0.10	$0.37 {\pm} 0.08$
wz-Mg _{0.45} Zn _{0.55} O	$-0.50 {\pm} 0.18$	$-0.58 {\pm} 0.18$	$1.15 {\pm} 0.14$

Tabelle 7.2: Verzerrungen der *wz*-MgZnO-Filme in der Oberfläche, parallel (ϵ_c) und senkrecht (ϵ_a) zur **c**-Achse sowie in Wachstumsrichtung (ϵ_p).

114 Kapitel 7 Optische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO

gen sie für Messungen senkrecht zur **c**-Achse kleinere Werte als für Messungen parallel zur **c**-Achse und spiegeln die Strukturierung der Oberfläche wider.

7.3 Analyse der dielektrischen Funktion

Die Analyse der *wz*-MgZnO-Proben erfolgt analog zu den ZnO-Proben aus Kapitel 5.3. Im Transparenzbereich wird das Dispersionsmodell (4.12) verwendet. Im Bereich der fundamentalen Bandkante erfolgt eine Linienformanpassung mit Exzitonen (4.15), coulombverstärkten Interbandübergängen (4.16), und EPC (3.14). Im VUV-Bereich wird eine Anpassung der dritten Ableitung der DF nach Gleichung (4.17) durchgeführt. Im Vergleich zu ZnO treten in der DF von *wz*-MgZnO bis 45 % Mg-Anteil keine neuen Strukturen auf. Daher steht in diesem Abschnitt nicht die Analyse der einzelnen Spektren im Vordergrund, sondern die Entwicklung der charakteristischen Strukturen der DF und der zugehörigen Übergangsenergien mit dem Mg-Anteil. Im Unterschied zu Kapitel 5.3 beginnt dieser Abschnitt mit der Diskussion der hochenergetischen Übergänge und einer Übersicht der Entwicklung mit dem Mg-Anteil. Im Anschluss wird der Bereich der fundamentalen Bandkante behandelt.

7.3.1 Analyse im Bereich der hochenergetischen kritischen Punkte

Abbildung 7.3 zeigt die Komponenten des dielektrischen Tensors in Abhängigkeit vom Mg-Anteil. Mit steigendem Mg-Anteil verschieben die Strukturen in beiden Komponenten zu höheren Energien. Dabei ändert sich die Linienform zwischen der Absorptionskante und dem Übergang E_3 in beiden Komponenten wenig: Die Plateauhöhe zwischen E_0 und E_1 bleibt erhalten. In der senkrechten Komponente ändern sich die Amplituden der Übergänge E_1^{\perp} und E_2^{\perp} wenig, während die Amplitude von E_3^{\perp} um 30 % kleiner wird. In der parallelen Komponenten verkleinern sich die Amplituden der entsprechenden Übergänge um 10 %.

Der Übergang E_4 zeigt die stärkste Abhängigkeit vom Mg-Anteil: In der senkrechten Komponente geht er in die hochenergetische Schulter des Übergangs E_3^{\perp} über. In der parallelen Komponente handelt es sich bei E_4^{\parallel} um eine Doppelstruktur. Die Amplituden beider Übergänge nehmen um mehr als 50 % ab, so dass E_{4a}^{\parallel} bei einem Mg-Anteil von 45 % nicht mehr identifiziert werden kann.

Die Übergänge E_5 und E_6 zeigen in beiden Komponenten eine vergleichbare Entwicklung mit dem Mg-Anteil: Die Amplitude von E_5 wird kleiner, die von E_6 bleibt etwa konstant. In der parallelen Komponente können die beiden Übergänge bei 45 % Mg-Anteil nicht mehr unterschieden werden.



Abbildung 7.3: Imaginäreteile des dielektrischen Tensors (Punkt-für-Punkt Daten) der *wz*-MgZnO-Schichten für Mg-Anteile *x* von 0 % bis 45 % für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (a) und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (b). Die Spektren sind proportional zum Mg-Anteil gegeneinander verschoben. Die Pfeile verdeutlichen die Verschiebung der Übergänge mit dem Mg-Anteil. Die Spektren für *x* = 0 sind aus Abbildung 5.21.

Abbildung 7.4 zeigt die Entwicklung der Übergangsenergien in Abhängigkeit vom Mg-Anteil. Bis 45 % Mg-Anteil verschieben die Übergänge in erster Näherung linear mit steigendem Mg-Anteil zu höheren Energien. Aus den Anpassungen mit

$$E_{m,MgZnO}^{\xi} = (1-x)E_{m,ZnO}^{\xi} + xE_{m,MgO}^{\xi} \quad \text{mit} \quad m = 1, 2, \dots; \ \xi = \bot, \parallel (7.1)$$

wird deutlich, dass diese Verschiebung teilweise parallel erfolgt. Es ergeben sich drei Gruppen von Übergängen, die durch die Stärke der Verschiebung mit dem Mg-Anteil definiert sind. So gehören die Übergänge E_1 , E_3 und E_5^{\perp} in die erste Gruppe, E_2 , E_{4a}^{\parallel} , E_4^{\perp} und E_6 in die zweite sowie E_{4b}^{\parallel} und E_5^{\parallel} in die dritte. In Tabelle 7.3 sind die Parameter der linearen Anpassungen zusammengestellt. Die extrapolierten Übergangsenergien für hexagonales MgO können direkt abgelesen werden.

Die Bandstruktur eines Kristalls ergibt sich aus der Wechselwirkung der atomen Wellenfunktionen. Sie werden an jedem Punkt der BZ in Abhängigkeit von der Symmetriegruppe unterschiedlich stark gemischt. Die Übergangsenergien sind



Abbildung 7.4: Verschiebung der Übergangsenergien mit dem Mg-Anteil für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (rot) und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (blau). Die Punkte sind der Analyse der dritten Ableitung der dielektrischen Funktion nach Gleichung (4.17) entnommen. Die Geraden stellen ihre linearen Anpassungen mit Gleichung (7.1) dar. Gleiche Linienarten (durchgezogen, gestrichelt oder gepunktet) weisen auf ähnliche Steigungen hin.

deshalb wesentlich durch die Symmetriepunkte bzw. -linien bestimmt, an denen die Übergänge stattfinden. Daher wird angenommen, dass die Übergänge, die parallel mit dem Mg-Anteil verschieben, in ähnlichen Bereichen der BZ zu finden sind. Diese Annahme wurde in Kapitel 5.3.5 verwendet um die Übergänge in ZnO Punkten in der BZ zuzuordnen.

Abbildung 7.5 zeigt den Vergleich zwischen der PfP-DF der MgZnO-Probe mit 45 % Mg-Anteil und einer berechneten DF (für 46 % Mg-Anteil) aus Referenz [160, 162]. Wie bei ZnO in Abbildung 5.21 sind die Abszissen um 1.1 eV ge-

geneinander verschoben, um den verwendeten Scissors-Operator auszugleichen (siehe Kapitel 5.3.5). In beiden Komponenten gibt die berechnete DF die Linienform der experimentellen DF wieder. Die Übergangsenergien und die Amplituden der berechneten Strukturen unterscheiden sich um weniger als 10%. Die größte Abweichung liegt im Bereich der Absorptionskante und ist ein Resultat der Quasiteilchenkorrektur mit dem Scissors-Operator. Dieser Effekt wurde bereits in Kapitel 5.3.5 diskutiert.

In der senkrechten Komponente können die selben Übergänge wie bei ZnO (siehe Abbildung 5.21) zugeordnet werden. Die schwachen Übergänge E_2^{\perp} und E_4^{\perp} sind in der berechneten DF nicht zu erkennen. Ein Grund könnte die begrenzte Anzahl der verwendeten **k**-Punkte sein. Wie bei ZnO liegt der Übergang E_3^{\perp} in der berechneten DF 0.5 eV unterhalb der experimentellen DF. Das ist eine Folge der Quasiteilchenkorrektur mit dem Scissors-Operator. Für die Übergänge E_5^{\perp} und E_6^{\perp} ist diese Verschiebung ebenfalls zu erkennen. In der parallelen Komponente stimmt die berechnete DF im Bereich des Übergangs E_3^{\parallel} besser mit der experimentellen DF überein; die Übergänge E_{4b}^{\parallel} und $E_{5,6a}^{\parallel}$ sind gegenüber den berechneten Strukturen zu höheren Energien verschoben. In der experimentellen DF und der berechneten DF sind die beiden Übergänge E_{4a}^{\parallel} und E_{6b}^{\parallel} nicht zu erkennen. Dieser Vergleich verdeutlicht die hohe Qualität der hier ermittelten DF sowie die hohe Qualität der berechneten Spektren. Die Abweichungen sind im wesentlichen der vereinfachten Quasiteilchenkorrektur geschuldet und könnten durch eine höhere Rechenleistung kompensiert werden.

Zum Abschluss dieses Abschnitts werden die extrapolierten Übergangsenergien für hexagonales MgO aus Tabelle 7.3 diskutiert. Dazu zeigt Abbildung 7.6 die

E⊥c	$E_{\rm ZnO}^{\perp}$ (eV)	E_{wz-MgO}^{\perp} (eV)	E c	$E_{\rm ZnO}^{\parallel}$ (eV)	E_{wz-MgO}^{\parallel} (eV)
1	$8.93 {\pm} 0.03$	$10.65 {\pm} 0.09$	1	$8.88 {\pm} 0.04$	$10.60 {\pm} 0.15$
2	11.11 ± 0.02	$11.78 {\pm} 0.05$	2	11.09 ± 0.02	$11.64 {\pm} 0.04$
3	$12.38 {\pm} 0.03$	$13.55 {\pm} 0.10$	3	12.20 ± 0.02	$13.27 {\pm} 0.06$
4	$13.93 {\pm} 0.05$	$14.23 {\pm} 0.18$	4a	$13.05 {\pm} 0.04$	$13.56 {\pm} 0.22$
			4b	$13.52 {\pm} 0.06$	$16.08 {\pm} 0.22$
5	$14.92 {\pm} 0.02$	$16.29 {\pm} 0.04$	5	$14.78 {\pm} 0.06$	$18.18 {\pm} 0.23$
6	$16.45 {\pm} 0.05$	$16.78 {\pm} 0.20$	6 <i>a</i>	$16.38 {\pm} 0.08$	$16.45 {\pm} 0.30$

Tabelle 7.3: Energiepositionen der hochenergetischen Übergänge von ZnO und hexagonalem MgO aus Anpassung der Entwicklung in Abbildung 7.4 mit Gleichung (7.1).



Abbildung 7.5: Imaginärteile der Punkt-für-Punkt dielektrischen Funktion (PfP-DF) der *wz*-MgZnO-Schicht für 45 % Mg-Anteil im Vergleich zu einer berechneten DF (für 46 % Mg-Anteil) unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung [160]. Die Abszissen sind 1.1 eV gegeneinander verschoben.

von Schleife *et al.* [160, 162] berechneten DF. Wie bei ZnO in Abbildung 5.21 sind die Abszissen um 1.1 eV gegeneinander verschoben, um den verwendeten Scissors-Operator auszugleichen (siehe Kapitel 5.3.5). In der senkrechten Komponente können die Übergänge bis auf E_2^{\perp} eindeutig zugeodnet werden. Da die Amplitude des Übergangs E_3^{\perp} mit steigendem Mg-Anteil kleiner wird (siehe Abbildung 7.4), hebt sich der Übergänge zugeordnet werden. Die Übergangsenergien unterscheiden sich um weniger als 0.5 eV. Das kann neben der Quasiteilchenkorrektur auf die lineare Extrapolation in Abbildung 7.4 zurückgeführt werden. In der parallelen Komponente lassen sich die Übergänge E_1^{\parallel} , E_2^{\parallel} und E_3^{\parallel} eindeutig zuordnen. Mit steigendem Mg-Anteil verringert sich die Amplitude des Übergangs E_{4a}^{\parallel} deutlich (siehe Abbildung 7.4). Daher kann er vom Untergrund in der berechneten DF nicht unterschieden werden. Im Bereich zwischen 15 eV und 17 eV zeigt die berechnete DF zwei Strukturen. Die linearen Extrapolationen in Abbildung 7.4 zeigen, dass es sich hier um die Übergänge E_{4b}^{\parallel} , E_5^{\parallel} und E_{6a}^{\parallel}



Abbildung 7.6: Imaginärteile der *ab initio* berechneten dielektrischen Funktion von hexagonalem MgO unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung aus Referenz [160] im Vergleich zu extrapolierten Übergangsenergien aus Tabelle 7.3 (durch Pfeile markiert, grau bei nicht eindeutiger Zuordnung). Die Abszissen sind 1.1 eV gegeneinander verschoben.

handeln könnte. Im Gegensatz dazu deuteten die von Schleife *et al.* berechneten Spektren [162] darauf hin, dass es sich hier um die Übergänge E_5^{\parallel} und E_{6a}^{\parallel} wie in der senkrechten Komponente handelt. Diese Diskrepanz kann in der vorliegenden Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Dazu sind auf der experimentellen Seite weitere Messungen an Proben mit mittleren und hohen Mg-Anteilen nötig. Auf der theoretischen Seite müssen Rechnungen mit mehr **k**-Punkten und einer Quasiteilchenkorrektur mit der Methode der Green'schen Funktion durchgeführt werden. Insbesondere sollten die Übergänge E_{4a}^{\parallel} und E_{4b}^{\parallel} voneinander trennbar sein.

7.3.2 Analyse des Transparenzbereichs

Abbildung 7.7 zeigt die Komponenten des dielektrischen Tensors unterhalb der Absorptionskanten. Im Wesentlichen gleichen die Dispersionsverläufe dem Verhalten von ZnO. Dabei deuten die Artefakte der PfP-Anpassung darauf hin, dass die ver-





Abbildung 7.7: Realteile der Punkt-für-Punkt dielektrischen Funktionen (DF) der *wz*-MgZnO-Schichten im Transparenzbereich (grau) sowie Linienformanpassung (farbig) mit Gleichung (4.12) für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (a) und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (b).

wendeten optischen Modelle der Proben nicht alle Merkmale des Schichtsystems erfassen. Mit steigendem Mg-Anteil verschieben die Spektren zu kleineren ε_1 und zu höheren Energien. Aus dem Grenzfall $\varepsilon_{\infty} = \varepsilon(\hbar\omega \rightarrow 0) = \int_0^{\infty} \varepsilon_2 \omega^{-1} d\omega$ wird ersichtlich, dass durch die konstante Plateauhöhe des Imaginärteils bis etwa 10 eV (siehe Abbildung 7.3) die Verschiebung der Dispersionsverläufe wesentlich durch die Verschiebung der Bandkanten bedingt sind. Klassisch betrachtet, verändert die Substitution der Zn-Atome mit Mg-Atomen die Ladungsverteilung im Bereich der Metall-Atome und im Bereich der Bindungen. Das verändert die Polarisierbarkeit des Kristalls und damit die DF.

Mit Hilfe von Gleichung (4.12) wurde eine Linienformanpassung der Spektren durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.7 gezeigt. Bis auf die Bereiche um die Artefakte liegen die Abweichungen zu den PfP-Spektren unter 0.05. Für die senkrechte Komponente der Probe mit 25 % Mg-Anteil ist die Abweichung maximal mit 0.1.

Abbildung 7.8 zeigt die resultierenden Parameter aus der Linienformanpassung. In der Entwicklung des Parameters E_{Θ} spiegelt sich die Verschiebung und das Vertauschen der Absorptionskanten aus Kapitel 7.3.3 wieder. Die Parameter A_{Θ} und E_{δ} werden mit steigendem Mg-Anteil kleiner, während A_{δ} ein Maximium



Abbildung 7.8: Parameter E_{Θ} (a), A_{Θ} (b), E_{δ} (c) und A_{δ} (d) aus der Linienformanpassung der Realteile des dielektrischen Tensors der *wz*-MgZnO-Schichten im Transparenzbereich aus Abbildung 7.7 für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (rot) und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (blau) sowie lineare $(E_{\Theta}, A_{\Theta}, E_{\delta})$ und parabolische (A_{δ}) Näherungen. Die Abhängigkeiten sind in Tabelle 7.4 zusammengestellt.

durchläuft. Daher kann die konstante Plateauhöhe des Imaginärteils aus Abbildung 7.10 nicht direkt aus den Parametern abgelesen werden. Sie stellen lediglich den bestmöglichen Satz an Werten da, um die Verschiebung der Dispersionsverläufe zu beschreiben. Auf eine physikalische Interpretation der Parameter wird deshalb verzichtet.

In erster Näherung kann die Entwicklung der Parameter E_{Θ} , A_{Θ} sowie E_{δ} durch lineare Funktionen und die des Parameters A_{δ} durch Parabeln beschrieben werden. Sie sind in Abbildung 7.8 dargestellt und in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Aus diesen Abhängigkeiten lässt sich mit Gleichung (4.12) der Dispersionsverlauf im

122 Kapitel 7 Optische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO

Energiebereich von 1 eV bis E_{Θ} -0.1 eV für beliebige Mg-Anteile zwischen 0 % und 45 % berechnen. Die so bestimmten Spektren zeigen vergleichbare Abweichungen zu den PfP-Daten wie die unabhängig angepassten Spektren. Daher wird in Tabelle 7.4 keine Unsicherheit der einzelnen Parameter angegeben, sondern die Gesamtunsicherheit bei der Berechnung von ε_1 mit ± 0.05 abgeschätzt.

Abbildung 7.9 zeigt die Entwicklung der Hochfrequenzdielektrizitätszahl ε_{∞} mit dem Mg-Anteil. Sie stellt den Grenzfall $\hbar \omega \rightarrow 0$ der Anpassungen in Abbildung 7.7 dar. Mit steigendem Mg-Anteil verrkleinert sich ε_{∞} in beiden Komponenten. Dabei liegt die Hochfrequenzdielektrizitätszahl der parallelen Komponente $\varepsilon_{\infty}^{\parallel}$ oberhalb der senkrechten $\varepsilon_{\infty}^{\perp}$. Zum Vergleich sind Messwerte gezeigt, die mit Infrarot-Ellipsometrie an [0001]-orientierten wz-MgZnO-Proben [72, 163] bestimmt wurden. Im Rahmen der Unsicherheit stimmen diese Daten mit den hier extrapolierten Werten für die senkrechte Polarisationsrichtung überein und untermauern die Qualität der hier bestimmten Dispersionsverläufe. Für die Abhängigkeit vom Mg-Anteil ergibt sich in linearer Näherung

$$\varepsilon_{\infty}^{\perp} = (1 - x)\varepsilon_{\infty, ZnO}^{\perp} + x\varepsilon_{\infty, wz-MgO}^{\perp} = (1 - x)(3.67 \pm 0.01) + x(2.25 \pm 0.04)$$

für die senkrechte und

$$\varepsilon_{\infty}^{\parallel} = (1 - x)\varepsilon_{\infty, \text{ZnO}}^{\parallel} + x\varepsilon_{\infty, \text{wz-MgO}}^{\parallel} = (1 - x)(3.73 \pm 0.01) + x(2.28 \pm 0.05)$$

für die parallele Polarisationsrichtung. Daraus können die Hochfrequenzdielektrizitätszahlen von hexagonalem MgO abgelesen werden. Die Anisotropie für dieses Material ist deutlich kleiner, wie bereits in Kapitel 7.3.1 anhand der DF im Bereich der hochenergetischen Übergänge diskutiert wurde. Die extrapolierten Werte liegen im Bereich der Literaturwerte für MgO in Steinsalzstruktur von 2.94 [27].

Tabelle 7.4: Abhängigkeiten für die Berechnung der Dispersion von *wz*-MgZnO nach Gleichung (4.12) aus Näherungen der Parameterentwicklung in Abbildung 7.8. Die Gleichungen sind anwendbar für Mg-Anteile *x* zwischen 0 % und 45 % im Spektralbereich von 1 eV bis E_{Θ} -0.1 eV. Die Gesamtunsicherheit bei der Berechnung von ε_1 beträgt ±0.05.

Parameter	$\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$	E c
E_{Θ} (eV)	3.29 + 2.56x	3.32 + 2.42x
A_{Θ}	1.91 - 1.54x	2.01 - 1.37x
E_{δ} (eV)	12.8 - 8.2x	13.4 - 7.9x
A_{δ} (eV)	$20.8 + 12.0x - 23.7x^2$	$19.8 + 19.7x - 37.7x^2$



Abbildung 7.9: Hochfrequenzdielektrizitätszahl der *wz*-MgZnO-Schichten aus Anpassung in Abbildung 7.7 im Vergleich zu Werten aus Infrarotellipsometrie aus Referenz [72, 163].

7.3.3 Analyse im Bereich der fundamentalen Bandkante

Abbildung 7.10 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Imaginäreteile der DF der *wz*-MgZnO-Schichten im Bereich ihrer fundamentalen Bandkanten. Der spektrale Verlauf ist mit dem von ZnO vergleichbar. Wie bei ZnO werden die Absorptionskanten durch die Beiträge von Exzitonen, EPC und coulombverstärkten Interbandübergängen bestimmt.

Mit steigendem Mg-Anteil verschieben die Absorptionskanten unterschiedlich stark zu höheren Energien. Bei ZnO liegt die Absorptionskante der senkrechten Komponente *unterhalb* der der parallelen. Dieser Abstand verkleinert sich mit steigendem Mg-Anteil, sodass bei etwa 25 % Mg-Anteil die Absorptionskanten der beiden Komponenten übereinstimmen. Bei höheren Mg-Anteilen liegt die Absorptionskante der senkrechten Komponente *oberhalb* der parallelen.

Mit steigendem Mg-Anteil erhöht sich die Dichte der statistisch verteilten Mg-Atome. Diese "Gitterfehler" führen zu einer erhöhten Streuung. Dabei verbreitern die Absorptionskanten und die Überhöhungen gegenüber den Interbandübergängen werden kleiner. Wie bei ZnO liegen die Amplituden der Interbandübergänge der parallelen Komponente oberhalb der senkrechten. Sie ändern sich nicht mit dem Mg-Anteil.



124 Kapitel 7 **Optische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO**

Abbildung 7.10: Imaginärteile des dielektrischen Tensors (Punkt-für-Punkt-Daten) der *wz*-MgZnO-Schichten für Mg-Anteile *x* von 0 % bis 45 % für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (rot) und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (blau). Die Spektren für *x* = 0 sind aus Abbildung 5.4.

Die wz-MgZnO-Schicht mit 45 % Mg-Anteil zeigt in beiden Komponenten Ausläufer unterhalb der Exzitonen. Beinhielte die PfP-DF voneinander getrennte wz-MgZnO-Schichten mit unterschiedlichen DF, zeigten die PfP-DF Fabry-Pérot-Oszillationen unterhalb der Absorptionskanten. Da keine Oszillationen beobachtet werden, sind die Ausläufer ein Teil der Schicht. Vorgelagerte Exzitonen können ausgeschlossen werden, da die resultierenden Exzitonenbindungsenergien mit etwa 110 meV zu hoch wären, wie unten gezeigt wird. Eine weitere Erklärung für die Ausläufer sind statistisch verteilte Bereiche in der Schicht, die unterschiedliche Mg-Anteile besitzen. Daher wird angenommen, dass beim Wachstum der Schicht eine teilweise Separation auftrat. Da die Ausläufer unterschiedliche Einsatzpunkte der Absorption zeigen, besitzen die separierten Bereiche Wurtzitstruktur. XRD-Messungen bestätigen, dass keine kubische Phase vorliegt. Aus der Verschiebung der Ausläufer gegenüber den Exzitonen von etwa 150 meV wird ein mittlerer Mg-Anteil von 40% abgeschätzt. Fasst man die Schicht als effektives Medium mit den Komponenten A und B zusammen, liegt seine DF innerhalb der Wiener'schen Grenzen

$$\varepsilon_{\rm eff,\,max} = \nu \varepsilon_{\rm A} + (1-\nu)\varepsilon_{\rm B}$$
 und $\varepsilon_{\rm eff,\,min}^{-1} = \nu \varepsilon_{\rm A}^{-1} + (1-\nu)\varepsilon_{\rm B}^{-1}$,

unabhängig von der mikroskopischen Verteilung der separierten Bereiche [117]. Die DF von wz-MgZnO mit verschiedenen Mg-Anteilen unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Einsatzpunkte der starken Absorption. Unter dieser Annahme besitzen die DF im Bereich der Ausläufer die mittleren Werte $\varepsilon_A = 6 + i 1.7$ und $\varepsilon_{\rm B} = 6$. Dann kann die obere Grenze des Volumenanteils, der den Ausläufer mit $\varepsilon_{2,eff} = 0.4$ verursacht, zu $\nu \lesssim 24$ % abgeschätzt werden. Die DF der Ausläufer gleichen im Wesentlichen einer Stufenfunktion; im Bereich oberhalb der Ausläufer sind die DF konstant. Daher können die Ausläufer bei der Linienformanpassung im Bereich der fundamentalen Bandkante in erster Näherung vernachlässigt werden. Die Verbreiterung der Absorptionskanten durch die Ausläufer ist deutlich kleiner als die Verbreiterung der hochenergetischen Übergänge in Abbildung 7.5. Daher ist der Einfluss des effektiven Mediums auf die Analyse der hochenergetischen Übergänge in Kapitel 7.3.1 ebenfalls vernachlässigbar. Der vom Züchter angegebene Mg-Anteil wurde aus Röntgen- und PL-Messungen bestimmt. Da sich die Gitterparameter mit dem Mg-Anteil wenig ändern und die PL-Spektren durch den Ausläufer verfälscht sein können, wird die Unsicherheit des Mg-Anteils mit $\pm 5\%$ angesetzt.

Zur weiteren Analyse wurde eine Linienformanpassung des Imaginärteils der DF wie in Kapitel 5.3.1 durchgeführt. Dabei fanden die Beiträge von Exzitonen, EPC und coulombverstärkten Interbandübergängen Berücksichtigung. Bei der Anpassung der Probe mit 45 % Mg-Anteil wurde der Bereich der Ausläufer ausgeschlossen. Abbildung 7.11 zeigt das Ergebnis der Anpassung für die ZnO-Probe, die Probe mit 19 % Mg-Anteil und die Probe mit dem höchsten Mg-Anteil (45 %). In allen DF sind die einzelnen Beiträge deutlich trennbar. Mit steigendem Mg-Anteil nehmen die Amplituden der Exzitonen und der EPC koninuierlich ab, während ihre Verbreiterungen steigen. Das Amplitudenverhältnis zwischen senkrechter und paralleler Komponente bleibt dabei erhalten.

Aus der Linienformanpassung können die mittleren Übergangsenergien der Exzitonen der senkrechten und der parallelen Komponente sowie ihre mittleren Exzitonenbindungsenergien entnommen werden. Sie sind in Tabelle 7.5 zusammengestellt. Die Parameter sind durch die Verzerrung der Schichten gegenüber den unverzerrten Parametern verändert und müssen korrigiert werden.

Die Exzitonenbindungsenergien hängen im Wesentlichen von den Krümmungen der Bänder und der statischen DF ab. In erster Nährung ändert sich beides wenig mit der Verzerrung. Daher wird angenommen, dass der Einfluss der Verzerrung auf die Exzitonenbindungsenergien kleiner als die Unsicherheit aus der Linienformanpassung ist. Abbildung 7.12 zeigt die erhaltenen Exzitonenbindungsenergien. Sie steigen mit steigendem Mg-Anteil. Aus der quadratischen Anpassung ergibt





Abbildung 7.11: Linienformanalyse des Imaginärteile der Punkt-für-Punkt dielektrischen Funktion (PfP-DF) der *wz*-MgZnO-Schichten für 0 %, 19 % und 45 % Mg-Anteil im Bereich der fundamentalen Bandkanten. Die Anpassung berücksichtigt für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (rot) und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (blau) freie Exzitonen (FX), Exziton-Phonon-Komplexe (EPC) und coulombverstärkte Interbandübergänge (BB). Die Spektren für x = 0 sind aus Abbildung 5.5.

sich der extrapolierte Wert für MgO in Wurtzitstruktur zu (99 \pm 5) meV und ein *bowing*-Parameter von (10 \pm 8) meV. Das steht im Widerspruch zu Teng *et al.* [164] und Schmidt-Grund *et al.* [109]. Erstere fanden eine konstante Exzitonenbindungsenergie von etwa 60 meV mit steigendem Mg-Anteil. Dabei interpretierten sie die Beiträge der EPC als das *B*- und das *C*-Exziton. Für diese Exzitonen fanden sie Bindungsenergien von 50 meV und Valenzbandaufspaltungen von 50 meV bzw. 100 meV. Bereits für ZnO steht das im Gegensatz zu den typischen Werten von 5 meV bzw. 35 meV (siehe Kapitel 5.3.1). Schmidt-Grund *et al.* interpretierten die Beiträge der EPC ebenfalls als das *B*- und das *C*-Exziton. Im Gegensatz zu Teng *et al.* fanden sie für steigende Mg-Anteile eine fallende Exzitonenbindungsenergie bis 17 % Mg-Anteil und eine steigende oberhalb. Die von ihnen bestimmten Werte sind zum Vergleich in Abbildung 7.12 mit eingezeichnet. Diese beiden Beispiele verdeutlichen den Einfluss und die Bedeutung der EPC auf die Analyse der DF von *wz*-MgZnO.

Die Verbreiterung der exzitonischen Beiträge zur DF ist deutlich größer als die Spin-Bahn-Aufspaltung. Daher können die Exzitonen in der senkrechten Kompo-



Abbildung 7.12: Exzitonenbindungsenergie von *wz*-MgZnO aus Linienformanalyse in Abbildung 7.11 und quadratische Anpassung mit Parametern nach Tabelle 7.7 im Vergleich zu Werten aus Referenz [109].

nente nicht voneinander getrennt werden. Dann stellt die angepasste Übergangsenergie des exzitonischen Beitrags die mittlere Übergangsenergie von A- und B-Exziton dar. Der Beitrag des C-Exzitons zur senkrechten Komponente ist vernachlässigbar. In der parallelen Komponente sind die Verhältnise umgekehrt. Die

Tabelle 7.5: Aus Linienformanpassung der wz-MgZnO-Schichten in Abbildung 7.11 bestimmte mittlere Übergangsenergien der Exzitonen der senkrechten und der parallelen Komponente (E_X^{\perp} und E_X^{\parallel}) sowie ihre mittleren Exzitonenbindungsenergien (E_X^{B}).

Probe	E_X^{\perp} (eV)	E_X^{\parallel} (eV)	$E_X^{\rm B}~({\rm meV})$
ZnO	$3.319 {\pm} 0.001$	$3.355 {\pm} 0.001$	56±3
wz-Mg0.08Zn0.92O	$3.585 {\pm} 0.002$	$3.611 {\pm} 0.001$	59 ± 8
wz-Mg _{0.13} Zn _{0.87} O	3.702 ± 0.002	$3.722 {\pm} 0.002$	61 ± 2
wz-Mg _{0.19} Zn _{0.81} O	$3.836 {\pm} 0.005$	$3.851 {\pm} 0.005$	63 ± 8
<i>wz</i> -Mg _{0.25} Zn _{0.75} O	$3.988 {\pm} 0.002$	3.991 ± 0.002	65 ± 2
wz-Mg _{0.45} Zn _{0.55} O	4.603 ± 0.009	$4.562 {\pm} 0.010$	73 ± 3

128 Kapitel 7 **Optische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO**

mittlere Übergangsenergie des exzitonischen Beitrags E_X^{ξ} liegt im Schwerpunkt seiner einzelnen Exzitonen. Dabei ist der Beitrag eines jeden Exzitons j der Übergangsenergie E_j durch seine Oszillatorstärke f_j bestimmt. Damit kann die mittlere Übergangsenergie des exzitonischen Beitrags als

$$E_X^{\xi} = f_A^{\xi} E_A + f_B^{\xi} E_B + f_C^{\xi} E_C \quad \text{mit} \quad \xi = \bot, \parallel$$
(7.3)

definiert werden. Mit den Oszillatorstärken aus Tabelle 2.4 und den Übergangsenergien aus Gleichung (2.2) folgt bei gleicher Exzitonenbindungsenergie der senkrechten und der parallelen Komponente

$$\Delta_{\rm cr} = E_X^{\parallel} - E_X^{\perp} - \theta_{\epsilon}. \tag{7.4}$$

Damit kann aus der Differenz der mittleren Übergangsenergien der exzitonischen Beiträge und der Verzerrungskorrektur θ_{ϵ} (siehe Tabelle 7.6) die Kristallfeldaufspaltung Δ_{cr} von *wz*-MgZnO bestimmt werden. Abbildung 7.13 zeigt die so berechneten Werte. Mit steigendem Mg-Anteil sinkt die Kristallfeldaufspaltung und wird oberhalb von etwa 24 % negativ. Aus der quadratischen Anpassung ergibt sich der extrapolierte Wert für hexagonales MgO zu (-327 ± 71) meV und ein *bowing*-Parameter von (-283 ± 94) meV. Im Rahmen der Unsicherheit stimmt der extrapolierte Wert mit der von Schleife *et al.* [59] berechneten Kristallfeldaufspaltung von -374 meV überein.

Mit Hilfe der Definition (7.3) ergibt sich im Weiteren die Bandlücke zwischen dem Γ_9 -VB und dem Γ_7 -LB zu

$$E_{\rm G} = E_{\Gamma_7}^{\rm LB} - E_{\Gamma_9}^{\rm VB} = E_X^{\perp} + E_X^{\rm B} - \frac{1}{3}\Delta_{\rm so} - (\tau_\epsilon - \lambda_\epsilon) + \theta_\epsilon.$$
(7.5)

Tabelle 7.6: Mit Gleichung (2.3) berechnete Energiekorrekturen aufgrund der Verzerrung der *wz*-MgZnO-Schichten aus Tabelle 7.2.

Probe	$\tau_{\epsilon} - \lambda_{\epsilon} \; (\text{meV})$	$\theta_{\epsilon} \; (\text{meV})$
wz-Mg _{0.08} Zn _{0.92} O	16±2	1±1
wz-Mg _{0.13} Zn _{0.87} O	27±4	2 ± 1
<i>wz</i> -Mg _{0.19} Zn _{0.81} O	42±7	3 ± 2
wz-Mg _{0.25} Zn _{0.75} O	35 ± 9	2 ± 2
wz-Mg _{0.45} Zn _{0.55} O	$80{\pm}12$	26 ± 3



Abbildung 7.13: Kristallfeldaufspaltung von *wz*-MgZnO nach Gleichung (7.4) sowie quadratischer Anpassung mit Parametern nach Tabelle 7.7.

Um sie zu berechnen, wird neben den Verzerrungskorrekturen aus Tabelle 7.6 die Spin-Bahn-Aufspaltung benötigt. Mit Hilfe der obigen Schwerpunktdefinition ergibt sich, dass der Abstand der Exzitonen in der senkrechten Komponente im Wesentlichen durch die Spin-Bahn-Aufspaltung bestimmt ist. Da in den hier bestimmten DF die Verbreiterung der Exzitonen größer ist als ihr Abstand, kann die Spin-Bahn-Aufspaltung von *wz*-MgZnO nicht aus den experimentellen Daten bestimmt werden. Unter der Annahme einer temperaturunabhängigen Spin-Bahn-Aufspaltung (siehe Kapitel 5.3.3) von ZnO und dem von Schleife *et al.* berechneten Wert für hexagonales MgO [59] wird die Spin-Bahn-Aufspaltung von *wz*-MgZnO zu $\Delta_{so} = -10 \text{ meV}(1-x)+38 \text{ meV}x\pm10\%$ abgeschätzt. Damit ergibt sich die in Abbildung 7.14 gezeigte Abhängigkeit für die Bandlücke. Mit steigendem Mg-Anteil steigt die Bandlücke zu höheren Energien. Eine quadratische Anpassung ergab für den *bowing*-Parameter eine um Größenordnungen höhere Unsicherheit als die der Bandlücken. Daher wird hier eine lineare Anpassung angesetzt. Dann ergibt sich der extrapolierte Wert der Bandlücke für hexagonales MgO zu (6.080±0.062) eV.

Die hier bestimmten Parameter zur Beschreibung der VB- und LB-Energien von *wz*-MgZnO sind in Tabelle 7.7 zusammengestellt. Aus ihnen lassen sich die Übergangsenergien der Exzitonen und die Einsatzpunkte der Interbandübergänge berechnen. Es sei betont, dass die in Gleichung (7.5) angegebene Bandlücke nicht





Abbildung 7.14: Bandlücke von *wz*-MgZnO zwischen dem Γ_9 -Valenzband und dem Γ_7 -Leitungsband nach Gleichung (7.5) sowie lineare Anpassung mit Parametern nach Tabelle 7.7.

mit der fundamentalen Bandlücke übereinstimmt. Dazu zeigt Abbildung 7.15 die Entwicklung des LB-Minimums und der VB-Maxima mit dem Mg -Anteil. Die fundamentale Bandlücke liegt zwischen dem Γ_7 -LB und dem Γ_7 +-VB. Durch die Wechselwirkung mit dem Γ_7 --VB kommt es zu einer vermiedenen Kreuzung. Der

Tabelle 7.7: Parameter zur Beschreibung von Valenz- und Leitungsband von Mg_xZn_{1-x}O mit quadratischen Funktionen $p = (1-x)p_{ZnO} + xp_{MgO} - x(1-x)b$ aus den Anpassungen in Abbildung 7.12-7.14 und linearer Interpolation der Spin-Bahn-Aufspaltung mit Werten aus Kapitel 5.3.3 und Referenz [59].

Parameter <i>p</i>	ZnO (meV)	wz-MgO (meV)	bowing b (meV)
Bandlücke $E_{\rm G} = E_{\Gamma_7}^{\rm LB} - E_{\Gamma_2}^{\rm VB}$	3378 ± 2	6080 ± 62	
Exzitonenbindungsenergie $E_X^{\rm B}$	56 ± 1	99 ± 5	10 ± 8
Kristallfeldaufspaltung Δ_{cr}	36±1	-327 ± 71	-283 ± 94
Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{so}	-10 ± 1	38 [59]	



Abbildung 7.15: Entwicklung (a) des Leitungsbandminimums und (b) der Valenzbandmaxima am Γ -Punkt sowie (c) der Oszillatorstärken von wz-MgZnO. Die farbigen Pfeile deuten die möglichen Übergänge $A(\Gamma_{7+} \rightarrow \Gamma_7)$, $B(\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7)$ und $C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7)$ aus den drei Valenzbändern an; die schwarzen Pfeile zeigen die mittleren Übergangsenergien nach Gleichung (7.3) für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ aus den gemittelten Valenzbandenergien E_{VB}^{\perp} und $E_{\text{VB}}^{\parallel}$. Die fundamentale Bandlücke ist schattiert. Man beachte die unterschiedlichen Skalen.

entsprechende Verlauf spiegelt sich in der fundamentalen Bandlücke wider. Das Γ_9 -VB wechselwirkt nicht mit den Γ_7 -VB und folgt einem parabolischen Verlauf. Daher wurde es für die parametrische Beschreibung der Bandkanten verwendet.

Mit Hilfe von Abbildung 7.15 kann die Verschiebung der Absorptionskanten in Abbildung 7.10 gedeutet werden. Bei *wz*-MgZnO mit Mg-Anteilen unter 24 % beträgt die Oszillatorstärke für die Polarisation senkrecht zur optischen Achse für die Übergänge A und B $f_{AB}^{\perp} \approx 0.5$, während für C $f_C^{\perp} \approx 0$ gilt. Daher dominieren



Abbildung 7.16: Vergleich der Imaginärteile der dielektrischen Funktion (DF) im bandkantennahen Bereich mit polarisationsabhängigen Photolumineszenzspektren (PL) für die *wz*-MgZnO-Schichten mit 25 % (a), 13 % (b) und 0 % Mg-Anteil (c). Die polarisationsabhängige Aufspaltung der Emissionsmaxima ist eingezeichnet. Für die Polarisationsrichtung senkrecht zur optischen Achse ist die Energiedifferenz zwischen dem Exzitonenbeitrag in der DF E_X^{\perp} und dem PL-Maximum $E_{\rm PL, max}^{\perp}$ angegeben (d).

in der senkrechten Komponente der DF die Beiträge der Übergänge A und B. In der paralellen Polarisation gilt $f_{AB}^{\parallel} \approx 0$ und $f_C^{\parallel} \approx 1$. Daher zeigt die parallele Komponente der DF im Wesentlichen Beiträge des C-Übergangs. Bei 24 % Mg-Anteil kommt es neben der vermiedenen Kreuzung zum Tausch der Oszillatorstärken für die Übergänge aus den Γ_7 -VB. Dann wird die senkrechte Komponente der DF durch die Übergänge B und C bestimmt. Für die parallele Komponente der DF sind es die Beiträge des A-Übergangs. Dieses Verhalten ist für die Lumineszenzeigenschaften der Exzitonen dieses Materialsystems von Bedeutung. Im VB generierte Löcher relaxieren in das für sie energetisch günstige Γ_{7^+} -VB, bevor sie mit den Elektronen des LB rekombieren. Aufgrund der Oszillatorstärken ist die Lumineszenzstrahlung unterhalb von 24 % Mg-Anteil überwiegend senkrecht zur optischen Achse polarisiert. Oberhalb von 24 % Mg-Anteil ist sie überwiegend parallel zur optischen Achse polarisiert. Diese Eigenschaften müssen bei der Interpretation von Lumineszenzmessungen oder bei der Herstellung von optischen Bauelementen aus *wz*-MgZnO-Heterostrukturen beachtet werden.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 7.16 polarisationabhängige PL-Messungen im bandkantennahen Bereich der Proben mit 0 %, 13 % und 25 % Mg-Anteil. Aus technischen Gründen konnten keine Untersuchungen an der Probe mit 45 % Mg-Anteil durchgeführt werden. Für die Polarisationsrichtung senkrecht zur optischen Achse zeigen die Spektren etwa die doppelte Intensität gegenüber der parallelen Polarisationsrichtung. Das gilt ebenfalls für die hier nicht gezeigten Spektren. Aufgrund der Oszillatorstärke sollte sich das Verhältnis der Intensitäten für die Probe mit 25 % Mg-Anteil deutlich von denen der anderen Proben unterscheiden. Da das nicht zu beobachten ist, erhalten die Rekombinationskanäle nicht die Polarisationseigenschaften. Im Weiteren korrelieren die Übergangsenergien der polarisationabhängigen PL-Maxima (siehe Tabelle 7.8) nicht eindeutig mit der Polarisationabhängigkeit der Exzitonen aus den DF. Die Proben mit 0 % und 8 % Mg-Anteil zeigen mit 5 meV und 7 meV deutlich kleinere Aufspaltungen der PL-Maxima als in der DF mit 36 meV und 26 meV (Tabelle 7.5). Für die Proben mit 13 %, 19 % und 25 % Mg-Anteil stimmen die Aufspaltungen aus beiden Messmethoden in etwa überein. Aus den PL-Maxima findet man 16 meV, 12 meV und 0 meV, während

Tabelle 7.8: Übergangsenergien der Photolumineszenzmaxima der *wz*-MgZnO-Schichten für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ($E_{PL, \max}^{\perp}$) und $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ($E_{PL, \max}^{\parallel}$). Die Ablesegenauigkeit ist mit $\pm 5 \text{ meV}$ abgeschätzt.

Probe	$E_{\rm PL, max}^{\perp} ({\rm eV})$	$E_{\rm PL,max}^{\parallel}$ (eV)
ZnO	3.310	3.315
wz-Mg _{0.08} Zn _{0.92} O	3.564	3.571
wz-Mg _{0.13} Zn _{0.87} O	3.651	3.667
<i>wz</i> -Mg _{0.19} Zn _{0.81} O	3.682	3.694
$wz-Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$	3.796	3.796

134 Kapitel 7 Optische Eigenschaften von hexagonalem MgZnO

aus der DF 20 meV, 15 meV und 3 meV folgen (Tabelle 7.5). Dieses Verhalten unterstreicht, dass es sich bei den unterschiedlichen Proben um unterschiedliche Rekombinationskanäle in den PL-Spektren handelt. Da die PL-Spektren schwach strukturiert sind, konnte keine Linienformanpassung durchgeführt werden, um die Übergangsenergien der freien Exzitonen zu bestimmen. Daher ist die Angabe der Stokes-Verschiebung der Exzitonen nicht möglich. Der Vollständikeit halber ist für die senkrechte Polarisationsrichtung die Energiedifferenz zwischen dem Exzitonenbeitrag in der DF und dem PL-Maximium angegeben.

Zusammenfassung

Dieses Kapitel beschäftigte sich mit der Bestimmung und Analyse von Referenzspektren für die Komponenten des dielektrischen Tensors von *wz*-MgZnO mit Mg-Anteilen bis 45 % im Spektralbereich zwischen 1.2 eV und 20 eV bei Raumtemperatur. Erstmals konnten die DF für die Polarisation senkrecht und parallel zur optischen Achse bestimmt werden.

Im Spektralbereich oberhalb der Absorptionskanten zeigte eine Linienformanpassung der dritten Ableitung der JDOS mit exzitonischen Beiträgen eine lineare Verschiebung der hochenergetischen Übergänge zu höheren Energien (Abbildung 7.4). Dabei sanken die Amplituden in beiden Komponenten tendenziell zu kleineren Werten. Der Vergleich der DF mit *ab initio* Rechnungen unter Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung ergab eine hervorragende quantitative Übereinstimmung.

Für den Transparenzbereich wurde ein Parametersatz bestimmt, mit dem die Dispersion für Mg-Anteile bis 45 % berechnet werden kann (Tabelle 7.4).

Die Analyse im Bereich der Absorptionskante zeigte, dass die beiden Komponenten des dielektrischen Tensors unterschiedlich stark zu höheren Energien verschieben (Abbildung 7.10). Zum ersten Mal wurde gezeigt, dass die Aufspaltung zwischen den Absorptionskanten der beiden Komponenten abnimmt. Infolgedessen liegt für Mg-Anteile oberhalb von 24 % die Absorptionskante der senkrechten Komponente oberhalb der Absorptionskante der parallelen Komponente. Aus einer Linienformanalyse des Imaginärteils der DF unter Berücksichtigung von Exzitonen, coulombverstärkten Interbandübergängen und Beiträgen von EPC (Abbildung 7.11) ergaben sich die mittleren Übergangsenergien der Exzitonen und ihre mittleren Bindungsenergien (Tabelle 7.5). Im Rahmen der **kp**-Methode wurden die gefundenen Werte um die verzerrungsbedingten Energieverschiebungen korrigiert (Tabelle 7.6).
Es wurde gezeigt, dass die Exzitonenbindungsenergie mit steigendem Mg-Anteil monoton zunimmt (Abbildung 7.12). Dies steht im Widerspruch zum bisherigen Literaturstand und wurde auf die Vernachlässigung der EPC bei der Analyse optischer Spektren zurückgeführt.

Erstmals wurde gezeigt, dass die Kristallfeldaufspaltung mit steigendem Mg-Anteil quadratisch abnimmt (Abbildung 7.13). Die theoretisch vorhergesagte, stark negative Kristallfeldaufspaltung von hexagonalem MgO wurde durch eine Extrapolation bestätigt.

Unter Verwendung einer theoretisch bestimmten Spin-Bahn-Aufspaltung von hexagonalem MgO wurde ein Parametersatz bestimmt, mit dem die Abhängigkeit der fundamentalen Bandkante und der Übergangsenergien der Exzitonen im gesamten Kompositionsbereich berechnet werden kann (Tabelle 7.7).

Daraus folgte, dass die invertierte VB-Ordnung Γ_7 - Γ_9 - Γ_7 mit steigendem Mg-Anteil erhalten bleibt (Abbildung 7.15). Durch die Berechnung der Oszillatorstärken konnte die Ursache des Tauschs der Absorptionskantenreihenfolge auf das Vertauschen der Oszillatorstärke am Punkt des Nulldurchgangs der Kristallfeldaufspaltung zurückgeführt werden. Dieses Verhalten ist bei der Interpretation von Lumineszenzmessungen oder bei der Herstellung von optischen Bauelementen aus *wz*-MgZnO-Heterostrukturen von besonderer Bedeutung, da die emittierte Strahlung eine andere Energie und eine andere Polarisationsrichtung als die absorbierte Strahlung aufweisen kann.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Bestimmung und Analyse der optischen Eigenschaften von ZnO, MgO und hexagonalen MgZnO-Mischkristallen mit Mg-Anteilen bis 45 % im Spektralbereich vom nahen Infrarot bis ins ferne Vakuumultraviolett.

Um diesen weiten Spektralbereich mit Ellipsometrie zu erfassen, wurde unter anderem Synchrotronstrahlung als Lichtquelle verwendet. Dabei wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Ellipsometer in Betrieb genommen und an der Metrology Light Source zur Einsatzreife gebracht. Zusätzlich wurde ein neuer optischer Phasenverzögerer auf Basis einer Fresnel'schen Rohmbe aus CaF₂ entwickelt, der eine deutlich geringere spektrale Abhängigkeit im Vakuumultravioletten aufweist als ein herkömmlicher. Für diese Erfindung wurde ein Patent erteilt.

Um aus ellipsometrischen Messungen eine zuverlässige dielektrische Funktion (DF) eines Materials zu bestimmen, müssen die Spektren von den probenspezifischen Beiträgen befreit werden. In dieser Arbeit wurden für das ZnO-MgO-Materialsystem zum ersten Mal Mehrschichtmodelle angepasst, um in einem weiten Spektralbereich die intrinsischen DF zu bestimmen. Dabei wurde keine Annahme bezüglich der spektralen Abhängigkeit getroffen. Für MgO lieferte die Anpassung des Mehrschichtmodells die isotrope DF im Bereich von 0.5 eV bis 25 eV. Bei ZnO und hexagonalem MgZnO erfolgte die Anpassung mit einem anisotropen Mehrschichtmodell, sodass die DF senkrecht und parallel zur optischen Achse bestimmt werden konnten. Die Spektralbereiche umfassten 1.2 eV bis 40 eV bei ZnO und 1.2 eV bis 20 eV bei MgZnO. Dabei gelang es zum ersten Mal, die anisotropen optischen Eigenschaften von hexagonalem MgZnO in diesem Spektralbereich zu bestimmen. Neben Raumtemperaturspektren wurden für ZnO und MgO zusätzlich hochaufgelöste Spektren im Bereich der fundamentalen Bandkante für kryogene Temperaturen bestimmt.

Die hier gewonnenen DF stimmen erstmals quantitativ in Amplitude und Energie mit *ab initio* Rechnungen überein. Das gilt sowohl für die binären Materialien als auch für die ternären Mischkristalle. Der Vergleich zeigte, dass die Elektron-Loch-Wechselwirkung bei den Berechnungen der DF im gesamten Spektralbereich berücksichtigt werden muss. Aus diesem Grund können die experimentell bestimmten Übergangsenergien nicht mit Abständen in der Bandstruktur verglichen werden. Durch Rückführung auf die kombinierte Zustandsdichte gelang es, zahlreiche Übergänge in den DF von ZnO und MgO bestimmten Bereichen in der Bandstruktur zuzuordnen. Für MgZnO zeigte sich in beiden Komponenten eine lineare Verschiebung der hochenergetischen Übergänge zu höheren Energien sowie eine Abnahme ihrer Amplituden zu kleineren Werten. Zum ersten Mal wurde dargestellt, dass die Aufspaltung zwischen den Absorptionskanten der beiden Tensorkomponenten mit steigendem Mg-Anteil abnimmt. Infolgedessen liegt für Mg-Anteile oberhalb von 24 % die Absorptionskante der senkrechten Komponente oberhalb der Absorptionskante der parallelen Komponente.

Im einem zweiten Schritt wurden die Linienformen der DF im technologisch relevanten Transparenz- und Bandkantenbereich mit physikalisch begründeten Modellen angepasst. Dabei wurde erstmals der Einfluss von Exzitonen, coulombverstärkten Interbandübergängen und Exziton-Phonon-Komplexen berücksichtigt. Dies ermöglichte es, die einzelnen Beiträge in der DF zuzuordnen und charaktistische Materialparameter zu bestimmen. Hier zeigte sich, dass die Anteile von Exzitonen und Exziton-Phonon-Komplexen in diesem Materialsystem von derselben Größenordnung sind. Daher müssen sie bei der Analyse der DF berücksichtigt werden, insbesondere wenn zuverlässige Materialparameter bestimmt werden sollen.

Für ZnO wurden bei Raumtemperatur die fundamentale Bandlücke, die Übergangsenergien der Exzitonen und ihre mittlere Bindungsenergie bestimmt. Erstmals konnten hochaufgelöste Spektren des Real- und des Imaginärteils der DF senkrecht und parallel zur optischen Achse bei 10K bestimmt werden. Aus der Feinstruktur der Exzitonen ergaben sich die Übergangsenergien ihrer transversalen und ihrer longitudinalen Moden sowie ihre Bindungsenergien. Daraus folgten neben der fundamentalen Bandlücke die Spin-Bahn- und Kristallfeldaufspaltung. Mit den gewonnenen Parametern konnten die Photolumineszenzspektren konsistent interpretiert werden. Im Weiteren konnten durch die hohe Qualität der DF die Linienformen der Exziton-Phonon-Komplexe herausgearbeitet werden. Der Vergleich zur Phononenzustandsdichte deutete darauf hin, dass bei der Bildung der Exziton-Phonon-Komplexe nicht nur longitudinal-optische Phononen beteiligt sind. Zusätzlich konnte die Temperaturabhängigkeit der Übergangsenergien der Exzitonen bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass das A- und das B-Exziton eine kleinere Temperaturverschiebung als das C-Exziton zeigen. Dieser Effekt wurde mit unterschiedlichen Beiträgen der Phononen zur resonanten Streuung der Exzitonen ins Exzitonenkontinuum interpretiert.

Für MgO wurden die fundamentale Bandlücke bei Raumtemperatur und bei 20 K

sowie die Übergangsenergien der Exzitonen und ihre mittlere Bindungsenergie bestimmt. Im Gegensatz zu ZnO zeigten die Exziton-Phonon-Komplexe vorrangig die Beteiligung longitudinal-optischer Phononen.

Für hexagonales MgZnO wurde ein Parametersatz bestimmt, mit dem die anisotrope Dispersion im Transparenzbereich für Mg-Anteile bis 45 % berechnet werden kann. Diese Abhängigkeiten sind für die Realisierung von dielektrischen Spiegeln oder Wellenleiterstrukturen von fundamentaler Bedeutung.

Zur weiteren Analyse der charaktistischen Materialparameter des Bandkantenbereichs wurden die gefundenen Werte im Rahmen der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Methode um die verzerrungsbedingten Energieverschiebungen korrigiert. Es zeigte sich, dass die Exzitonenbindungsenergie mit steigendem Mg-Anteil monoton zunimmt. Dies steht im Widerspruch zum bisherigen Literaturstand und wurde auf die Vernachlässigung der Exziton-Phonon-Komplexe bei der Analyse der optischen Spektren zurückgeführt.

Zum ersten Mal wurde gezeigt, dass die Kristallfeldaufspaltung mit steigendem Mg-Anteil quadratisch abnimmt. Die theoretisch vorhergesagte, stark negative Kristallfeldaufspaltung von hexagonalem MgO wurde durch eine Extrapolation bestätigt. Unter Verwendung einer theoretisch bestimmten Spin-Bahn-Aufspaltung von hexagonalem MgO wurde ein Parametersatz bestimmt, mit dem die Abhängigkeit der fundamental Bandkante und der Übergangsenergien der Exzitonen im gesammten Kompositionsbereich berechnet werden kann. Diese Abhängigkeiten sind für die Realisierung von Quantengräben essentiell.

Die Abhängigkeiten zeigten im Weiteren, dass die invertierte Valenzbandordnung Γ_7 - Γ_9 - Γ_7 mit steigendem Mg-Anteil erhalten bleibt. Durch die Berechnung der Oszillatorstärken konnte die Ursache des Tauschs der Absorptionskantenreihenfolge auf das Vertauschen der Oszillatorstärke am Punkt des Nulldurchgangs der Kristallfeldaufspaltung zurückgeführt werden. Dieses Verhalten ist bei der Interpretation von Lumineszenzmessungen oder bei der Herstellung von optischen Bauelementen aus *wz*-MgZnO-Heterostrukturen von fundamentaler Bedeutung, da die emittierte Strahlung eine andere Energie und eine andere Polarisationsrichtung als die absorbierte Strahlung aufweisen kann.

Somit erweitern die hier vorgestellten Untersuchungen das Verständnis der optischen Eigenschaften des ZnO-MgO-Materialsystems wesentlich und tragen zu einem konsistenten Gesamtbild bei.

A k-p-Theorie für hexagonale Halbleiter

A.1 Hamiltonoperator nach Chuang und Chang [51]

Für Halbleiter in Wurtzitstruktur ergibt sich der Valenzband-Hamiltonoperator

$$H_{\rm v} = \begin{pmatrix} F & -K^* & -H^* & 0 & 0 & 0 \\ -K & G & H & 0 & 0 & \Delta \\ -H & H^* & \lambda & 0 & \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F & -K & H \\ 0 & 0 & \Delta & -K^* & G & -H^* \\ 0 & \Delta & 0 & H^* & -H & \lambda \end{pmatrix} \xrightarrow{\left| \begin{array}{c} |Y_1^1 \uparrow \rangle \\ |Y_1^{-1} \uparrow \rangle \\ |Y_1^{-1} \downarrow \rangle \\ |Y_1^1 \downarrow \rangle \\ |Y_1^0 \downarrow \rangle \\ \end{array}$$
(A.1)
Basisfunktionen

mit den Kugelflächenfunktionen Y_l^m als Basis und den Elementen

$$F = \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta$$

$$G = \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda + \theta$$

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[A_1 k_z^2 + A_2 (k_x^2 + k_y^2) \right] + D_1 \epsilon_{zz} + D_2 (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})$$

$$\theta = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[A_3 k_z^2 + A_4 (k_x^2 + k_y^2) \right] + D_3 \epsilon_{zz} + D_4 (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})$$

$$K = \frac{\hbar^2}{2m_0} A_5 (k_x + ik_y)^2 + D_5 (\epsilon_{xx} + 2i\epsilon_{xy} - \epsilon_{yy})$$

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_0} A_6 (k_x + ik_y) k_z + D_6 (\epsilon_{zx} - i\epsilon_{yz})$$

$$\Delta = \sqrt{2} \Delta_3$$
(A.2)

sowie

$$E_{\rm c} = E_{\rm G} + \Delta_1 + \Delta_2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z} + \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m_t} + a_z^{\rm c} \epsilon_{zz} + a_t^{\rm c} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})$$
(A.3)

142 Anhang A k·p-Theorie für hexagonale Halbleiter

für das Leitungsband. Dabei gilt $z \parallel c$ und der reduzierte Verzerrungstensor ϵ und der reduzierte Spannungstensor σ hängen über der Hook'sche Gesetz zusammen:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{xy} \\ 2\epsilon_{xz} \\ 2\epsilon_{xy} \end{pmatrix}.$$
(A.4)

A.2 k·p-Parameter für ZnO und wz-MgO

Tabelle A.1: k·p-Parameter für ZnO und hexagonales MgO aus Dichtefunktionaltheorie mit Quasiteilchenkorrekturen (HSE06+ G_0W_0) [52].

	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
ZnO	-2.743	-0.393	2.377	-2.069	-2.051	-2.099
MgO (wz)	-2.709	-0.211	2.546	-0.484	-0.692	-1.295

Tabelle A.2: Deformationspotentiale von ZnO aus druckabhängiger Mehrphotonenspektroskopie [60] und von hexagonalem MgO aus Dichtefunktionaltheorie (HSE06) [52].

	$a_c^{\parallel} - D_1$	$a_c^{\perp} - D_2$	D_3	D_4	D_5	D_6
ZnO	-3.90	-4.13	-1.15	1.22	1.53	2.88
MgO (wz)	-1.95	-7.96	-5.87	1.97	1.93	3.03

Tabelle A.3: Elastizitätskoeffizienten von hexagonalem Mg_xZn_{1-x}O aus Ultraschallmessungen an ZnO-Volumenkristallen [165] aus Extrapolation der Unabhängigkeit vom Mg-Anteil bis 20 % [166] über den gesamten Kompositionsbereich. Alle Werte in GPa.

<i>C</i> ₁₁	<i>C</i> ₁₂	<i>C</i> ₁₃	<i>C</i> ₃₃	C_{44}	C ₆₆
207	118	106	210	45	45

B Ellipsometrie mit nichtidealen optischen Komponenten

B.1 Ellipsometrische Parameter

Im Rahmen des Müller-Matrixformalismus [82] ergeben sich aus den Fourierkoeffizienten in Gleichung (4.3) die ellipsometrischen Parameter

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{P_A + c_2}{P_A - c_2}} \sqrt{\frac{1 - P_i \cos 2\gamma \cos 2\chi}{1 + P_i \cos 2\gamma \cos 2\chi}}$$
(B.1)

und

$$\cos \Delta = \frac{s_2 \cos 2\gamma \sin 2\chi \pm \sin 2\gamma \sqrt{P_i^2 \Omega^2 \Phi - s_2^2}}{P_i \Omega \Phi}$$
(B.2)

mit

$$\Omega = \sqrt{\frac{P_A^2 - c_2^2}{1 - P_i^2 \cos^2 2\gamma \cos^2 2\chi}} \quad \text{sowie} \quad \Theta = \cos^2 2\gamma \sin^2 2\chi + \sin^2 2\gamma \quad (B.3)$$

unter Berücksichtigung nichtidealer optischer Komponenten [83]. Dabei ist P_A das Polarsationsvermögen des Analysators, P_i der Polarisationsgrad des Lichts vor der Reflexion und tan γ das Verhältnis der Halbachsen seiner Polarisationsellipse. Das Vorzeichen wird experimentell bestimmt. Eine ausführliche Rechnung ist in Referenz [167] gezeigt.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Wurtzit- und Steinsalzstruktur	6
2.2	Quasiteilchenbandstruktur von ZnO	8
2.3	Quasiteilchenbandstruktur von MgO	9
2.4	Aufspaltung am Γ -Punkt bei Halbleitern in Wurtzitstruktur	11
2.5	Valenzbandstruktur von ZnO und hexagonalem MgO	12
3.1	Dielektrische Funktion im Einteilchenbild	18
3.2	Dielektrische Funktion mit und ohne exzitonische Effekte	21
3.3	Energieniveaus für Exzitonen an der fundamentalen Bandkante	22
3.4	Dielektrische Funktion mit und ohne exzitonische Effekte	23
3.5	Absorptionskoeffizient von ZnO aus Referenz [12]	24
4.1	Geometrische Verhältnisse bei der Ellipsometrie	29
4.2	Aufbau eines Ellipsometers mit rotierendem Analysator	30
4.3	Aufbau des MLS-Ellipsometers	32
4.4	Aufbau der Vakuumultraviolettpolarisatoren	34
4.5	Polarisationsvermögen und Transmissionsgrad der Polarisatoren .	35
4.6	Aufbau eines Fresnel-Rhomben-Kompensators	37
4.7	Brechzahlunterschied in CaF ₂ durch räumliche Dispersion	38
4.8	Phasenverschiebung in CaF_2 durch räumliche Dispersion	40
4.9	Phasenverschiebung eines Fresnel-Rhomben-Kompensators	41
4.10	Einfluss höherer Beugungsordnungen des Monochromatorgitters .	43
4.11	Polarisationsgrad des Undulatorstrahlrohrs bei der MLS	44
4.12	Vergleich zwischen Labor- und MLS-Ellipsometer	45
4.13	Schematischer Aufbau des BESSY-Ellipsometers	46
4.14	Einfluss der Probenpräparation auf die Pseudo-DF	47
5.1	ZnO: Topographie von Volumenprobe und epitaktischer Schicht .	55
5.2	ZnO: Pseudodielektrische Funktion der epitaktischen Probe	57
5.3	ZnO: Komponenten des dielektrischen Tensors	59
5.4	ZnO: Dielektrische Funktion im Bereich der Bandkante	61

146 Abbildungsverzeichnis

5.5	ZnO: Linienformanalyse von ε_2 im Bereich der Bandkante	63
5.6	ZnO: Vergleich zwischen Absorption und Emission	65
5.7	ZnO: Linienformanalyse der Photolumineszenzspektren	67
5.8	ZnO: Anpassung von ε_1 im Transparenzbereich	68
5.9	ZnO: Dielektrische Funktion im Bereich der Bandkante (10 K)	70
5.10	ZnO: Linienformanalyse von ε im Bereich der Exzitonen (10 K) .	72
5.11	ZnO: Vergleich zwischen Absorption und Emission (10 K)	73
5.12	ZnO: Linienformanalyse von ε_2 im Bereich der EPC (10 K)	75
5.13	ZnO: <i>Ab-initio</i> -Phononendispersion und Zustandsdichte	78
5.14	ZnO: Vergleich zwischen EPC und Phononenzustandsdichte (10 K)	79
5.15	ZnO: Temperaturentwicklung der Exzitonen	80
5.16	ZnO: Temperaturentwicklung der Exziton-Phonon-Komplexe	81
5.17	ZnO: Temperaturentwicklung der Exzitonenübergangsenergien	82
5.18	ZnO: Temperaturentwicklung der Photolumineszenz	85
5.19	ZnO: Anpassung der 3. Ableitung der DF von 6 eV bis 18 eV	86
5.20	ZnO: Anpassung der 3. Ableitung der DF von 18 eV bis 40 eV	87
5.21	ZnO: Dielektrische Funktion – Experiment und Theorie	90
5.22	ZnO: Übergänge in der Bandstruktur	92
6.1	MgO: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion	97
6.2	MgO: Linienformanalyse der Bandkante	99
6.3	MgO: Anpassung im Transparenzbereich	102
6.4	MgO: Anpassung der 3. Ableitung der dielektrischen Funktion	103
6.5	MgO: Dielektrische Funktion – Experiment und Theorie	104
6.6	MgO: Übergänge in der Bandstruktur	107
71	wz-MgZnO: Diffraktogramm und Tonographie	111
7.2	w_2 -MgZnO: Gitternarameter	112
73	w_{z} MgZnO: Unaginärteile des dielektrischen Tensors	115
74	w_{z} MgZnO: Entwicklung der Übergangsenergien mit Mg-Anteil	116
7.5	wz-MgZnO: Dielektrische Funktion – Experiment und Theorie	118
7.6	w_{z} -MgO: Dielektrische Funktion – Experiment und Theorie	119
7.0	w_2 MgZnO: Linienformannassung von ε_1 im Transparenzbereich	120
78	w_2 MgZnO: Enhemomanpassung von e_1 nn mansparenzoereien : w_2 -MgZnO: Parameter aus Linienformannassung von e_1	120
7.9	w_2 MgZnO: Hardineer aus Ennemonnanpassung von $e_1 = \dots = w_2$ wz-MgZnO: Hochfrequenzdielektrizitätszahl	121
7 10	w_2 -MgZnO: Dielektrische Funktion im Bereich der Randkante	123
7 11	w_{z} -MgZnO: Linienformanalyse von ε_{2} im Bereich der Bandkante	126
7 12	w_2 MgZnO: Excitonenhindungsenergie	127
1.14		14/

Abbildungsverzeichnis 147

7.13	wz-MgZnO: Kristallfeldaufspaltung			129
7.14	wz-MgZnO: Bandlücke			130
7.15	wz-MgZnO: Leitungs-/Valenzband und Oszillatorstärke			131
7.16	wz-MgZnO: Vergleich zwischen Absorption und Emission			132

Tabellenverzeichnis

2.1	Gitterparameter von hexagonalem MgZnO	6
2.2	Auswahlregeln für Übergänge in der Wurtzit- und Steinsalzstruktur	10
2.3	Deformationspotentiale von ZnO und hexagonalem MgO	13
2.4	Relative Oszillatorstärken für optische Übergänge am Γ -Punkt	14
4.1	Abhängigkeit des Anisotropieparameters von CaF ₂	38
4.2	Dielektrische Funktion von CaF_2 im Transparenzbereich	39
5.1	ZnO: Eigenschaften der Proben	58
5.2	ZnO: Charakteristische Parameter für die Bandkante	69
5.3	ZnO: Übergangsenergien im Bereich der Bandkante (10 K)	76
5.4	ZnO: Übergangsenergien der Exziton-Phonon-Komplexe (10 K)	77
5.5	ZnO: Temperaturverschiebung der freien Exzitonen	84
5.6	ZnO: Energiepositionen der hochenergetischen Übergänge	88
6.1	MgO: Charakteristische Parameter der Bandkante	101
6.2	$\mathop{\rm MgO}\nolimits$: Übergangsenergien und Zuordnungen in der Bandstruktur	106
7.1	<i>wz</i> -MgZnO: Eigenschaften der MgZnO-Proben	110
7.2	wz-MgZnO: Verzerrung	113
7.3	<i>wz</i> -MgZnO: Energiepositionen der hochenergetischen Übergänge .	117
7.4	<i>wz</i> -MgZnO: Parameter der Linienformanpassung von ε_1	122
7.5	<i>wz</i> -MgZnO: Energieparameter aus Linienformanpassung	127
7.6	<i>wz</i> -MgZnO: Energiekorrektur aufgrund der Verzerrung	128
7.7	<i>wz</i> -MgZnO: Parameter für Valenz- und Leitungsband am Γ -Punkt	130
7.8	<i>wz</i> -MgZnO: Übergangsenergien der Photolumineszenzmaxima	133
A.1	$\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Parameter von ZnO und hexagonalem MgO	142
A.2	Deformationspotentiale von ZnO und hexagonalem MgO	142
A.3	Elastizitätskoeffizienten von MgZnO	142

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop (engl.: <i>atomic force microscope</i>)
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für
	Synchrotronstrahlung
BZ	Brillouin-Zone
DF	dielektrische Funktion ε
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EMA	Effektivmediumnäherung
	(engl.: effective medium approximation)
EPC	Exziton-Phonon-Komplex (engl.: exciton-phonon complex)
GGA	Gradientennäherung bei der Dichtefunktionaltheorie
	(engl.: generalized gradient approximation)
GI	streifender Einfall (engl.: grazing incidence)
HH	schwere Löcher (engl.: heavy holes)
HSE	Hybridfunktional bei der Dichtefunktionaltheorie
	(nach J. Heyd, G. Scuseria und M. Ernzerhof)
IDB	Undulatorstrahlrohr an der Metrology Light Source
	(engl.: insertion device beamline)
JDOS	kombinierte Zustandsdichte (engl.: <i>joint density of states</i>)
KPBS	kritischer Punkt der Bandstruktur
LB	Leitungsband
LDA	lokale Dichtenäherung bei der Dichtefunktionaltheorie
	(engl.: local density approximation)
LH	leichte Löcher (engl.: light holes)
LO	longitudinal-optisch
MgO	Magnesiumoxid
MgZnO	Magnesiumzinkoxid
MLS	Metrology Light Source
NI	senkrechter Einfall (engl.: normal incidence)
PAMBE	plasmaunterstützte Molekularstrahlepitaxie
	(engl.: plasma assisted molecular beam epitaxy)

152 Abkürzungsverzeichnis

PfP	Punkt-für-Punkt
PL	Photolumineszenz
SE	spektroskopische Ellipsometrie
SO	Spin-Bahn (engl.: spin-orbit)
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
VUV	Vakuumultraviolett
XRD	Röntgenbeugung (engl.: X-ray diffraction)
ZnO	Zinkoxid

- C. Klingshirn, *ZnO: From basics towards applications*, physica status solidi (b) **244**, 3027 (2007).
- [2] K. Lee, J. M. Choi, D. K. Hwang, M. S. Oh, J. K. Kim, Y. Jung, K. Oha und S. Im, *Top-gate ZnO thin-film transistors with a polymer dielectric designed for ultraviolet optical gating*, Sensors and Actuators A: Physical **144**, 69 (2008).
- [3] X. Wang, Q. Lei, W. Xu, W. Zhou und J. Yu, Preparation of ZnO:Al thin film on transparent TPT substrate at room temperature by RF magnetron sputtering technique, Materials Letters 63, 1371 (2009).
- [4] B.-Y. Oh, M.-C. Jeong, T.-H. Moon, W. Lee, J.-M. Myoung, J.-Y. Hwang und D.-S. Seo, *Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays*, Journal of Applied Physics **99**, 124505 (2006).
- [5] D. Thomas, *The exciton spectrum of zinc oxide*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **15**, 86 (1960).
- [6] M. Zamfirescu, A. Kavokin, B. Gil, G. Malpuech und M. Kaliteevski, ZnO as a material mostly adapted for the realization of room-temperature polariton lasers, Physical Review B 65, 161205 (2002).
- [7] A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu und M. Kawasaki, *Blue Light-Emitting Diode Based on ZnO*, Japanese Journal of Applied Physics 44, L643 (2005).
- [8] G. Shukla, ZnO/MgZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates by pulsed laser deposition technique, Journal of Physics D: Applied Physics 42, 075105 (2009).
- [9] Y.-S. Choi, J.-W. Kang, B.-H. Kim und S.-J. Park, Enhanced ultraviolet emission of MgZnO/ZnO multiple quantum wells light-emitting diode by p-type MgZnO electron blocking layer, Optics Express 21, 31560 (2013).

- [10] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda und Y. Segawa, $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II-VI widegap semiconductor alloy, Applied Physics Letters **72**, 2466 (1998).
- [11] B. Hönerlage, R. Lévy, J. B. Grun, C. Klingshirn und K. Bohnert, *The dispersion of excitons, polaritons and biexcitons in direct-gap semiconductors*, Physics Reports **124**, 161 (1985).
- [12] W. Y. Liang und A. D. Yoffe, *Transmission Spectra of ZnO Single Crystals*, Physical Review Letters 20, 59 (1968).
- [13] R. L. Hengehold, R. J. Almassy und F. L. Pedrotti, *Electron Energy-Loss and Ultraviolet-Reflectivity Spectra of Crystalline ZnO*, Physical Review B 1, 4784 (1970).
- [14] R. Klucker, H. Nelkowski, Y. S. Park, M. Skibowski und T. S. Wagner, *Opti*cal anisotropy of ZnO in the ultraviolet region, Physica Status Solidi (b) 45, 265 (1971).
- [15] J. L. Freeouf, Far-Ultraviolet Reflectance of II-VI Compounds and Correlation with the Penn-Phillips Gap, Physical Review B 7, 3810 (1973).
- [16] R. Schmidt-Grund, B. Rheinländer, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, M. Grundmann, F. D., M. Schubert, H. Schmidt und C. M. Herzinger, *Vacuum Ultraviolet Dielectric Function and Band Structure of ZnO*, Journal of the Korean Physical Society 53, 88 (2008).
- [17] P. Gori, M. Rakel, C. Cobet, W. Richter, N. Esser, A. Hoffmann, R. Del Sole, A. Cricenti und O. Pulci, *Optical spectra of ZnO in the far ultraviolet: Firstprinciples calculations and ellipsometric measurements*, Physical Review B 81, 125207 (2010).
- [18] A. Schleife, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Optical* and energy-loss spectra of MgO, ZnO, and CdO from ab initio many-body calculations, Physical Review B **80**, 35112 (2009).
- [19] J.-M. Chauveau, M. Laügt, P. Venneguès, M. Teisseire, B. Lo, C. Deparis, C. Morhain und B. Vinter, *Non-polar a-plane ZnMgO/ZnO quantum wells* grown by molecular beam epitaxy, Semiconductor Science and Technology 23, 035005 (2008).

- [20] D. M. Roessler und W. C. Walker, *Spin-Orbit Splitting of the* Γ *Exciton in MgO*, Physical Review Letters **17**, 319 (1966).
- [21] M. L. Bortz, R. H. French, D. J. Jones, R. V. Kasowski und F. S. Ohuchi, *Temperature dependence of the electronic structure of oxides: MgO*, MgAl₂O₄ and Al₂O₃, Physica Scripta **41**, 537 (1990).
- [22] J. Jellison, G. E. und L. A. Boatner, Optical functions of uniaxial ZnO determined by generalized ellipsometry, Physical Review B 58, 3586 (1998).
- [23] R. Schmidt-Grund, M. Schubert, B. Rheinlander, D. Fritsch, H. Schmidt, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, C. M. Herzinger und M. Grundmann, *UV-VUV* spectroscopic ellipsometry of ternary $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \le x \le 0.53$) thin films, Thin Solid Films **455**, 500 (2004).
- [24] M. Cobet, *Ellipsometric Study of ZnO from multimode formation of exciton polaritons to the core-level regime*, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin (2010).
- [25] R. B. Heller, J. McGannon und A. H. Weber, *Precision Determination of the Lattice Constants of Zinc Oxide*, Journal of Applied Physics 21, 1283 (1950).
- [26] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry, 3. Auflage (Cornell University Press, 1960).
- [27] W. Martienssen und H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer Handbook (Springer, 2005).
- [28] A. Ohtomo und A. Tsukazaki, Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO, Semiconductor Science and Technology 20, S1 (2005).
- [29] B. Wang, M. J. Callahan, und L. O. Bouthillette, *Hydrothermal Growth* and *Photoluminescence of* $Zn_{1-x}Mg_xO$ *Alloy Crystals*, Crystal Growth & Design **6**, 1256 (2006).
- [30] G. Saraf, Y. Lu und T. Siegrist, Mg composition dependent strain analysis in nonpolar a-plane $Mg_xZn_{1-x}O$ films, Applied Physics Letters **93**, 151907 (2008).

- [31] M. D. Neumann, C. Cobet, N. Esser, B. Laumer, T. A. Wassner, M. Eickhoff, M. Feneberg und R. Goldhahn, *Optical properties of MgZnO alloys: Excitons and exciton-phonon complexes*, Journal of Applied Physics 110, 013520 (2011).
- [32] M. Toporkov, V. Avrutin, S. Okur, N. Izyumskaya, D. Demchenko, J. Volk, D. J. Smith, H. Morkoç und Ü. Özgür, *Enhancement of Be and Mg incorporation in wurtzite quaternary BeMgZnO alloys with up to 5.1 eV optical bandgap*, Journal of Crystal Growth **402**, 60 (2014).
- [33] Y. Matsumoto, M. Murakami, Z. Jin, A. Ohtomo, M. Lippmaa, M. Kawasaki und H. Koinuma, *Combinatorial Laser Molecular Beam Epitaxy (MBE) Growth of Mg–Zn–O Alloy for Band Gap Engineering*, Japanese Journal of Applied Physics 38, L603 (1999).
- [34] W. I. Park, G.-C. Yi und H. M. Jang, *Metalorganic vapor-phase epitaxial* growth and photoluminescent properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($0 \le x \le 0.49$) thin *films*, Applied Physics Letters **79**, 2022 (2001).
- [35] K. Koike, K. Hama, I. Nakashima, G.-y. Takada, K.-i. Ogata, S. Sasa, M. Inoue und M. Yano, *Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap ZnM*gO alloy films on (111)-oriented Si substrate toward UV-detector applications, Journal of Crystal Growth 278, 288 (2005).
- [36] A. Redondo-Cubero, A. Hierro, J.-M. Chauveau, K. Lorenz, G. Tabares, N. Franco, E. Alves und E. Munoz, *Single phase a-plane MgZnO epilayers for UV optoelectronics: substitutional behaviour of Mg at large contents*, CrystEngComm 14, 1637 (2012).
- [37] J. Chen, W. Z. Shen, N. B. Chen, D. J. Qiu und H. Z. Wu, *The study of composition non-uniformity in ternary* $Mg_xZn_{1-x}O$ *thin films*, Journal of Physics: Condensed Matter **15**, L475 (2003).
- [38] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, Zeitschrift für Physik 5, 17 (1921).
- [39] E. Engel und R. M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course* (Springer, 2011).
- [40] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs*, Physical Review B 73, 245212 (2006).

- [41] M. Fiebig, D. Fröhlich und C. Pahlke-Lerch, *Multiphoton Polariton Spectroscopy on ZnO*, physica status solidi (b) 177, 187 (1993).
- [42] G. F. Koster, *Properties of the thirty-two point groups* (M.I.T. Press, 1963).
- [43] U. Rössler, Energy Bands of Hexagonal II-VI Semiconductors, Physical Review 184, 733 (1969).
- [44] R. C. Whited und W. C. Walker, *Exciton Spectra of CaO and MgO*, Physical Review Letters 22, 1428 (1969).
- [45] M. L. Cohen, P. J. Lin, D. M. Roessler und W. C. Walker, Ultraviolet Optical Properties and Electronic Band Structure of Magnesium Oxide, Physical Review 155, 992 (1967).
- [46] W. G. Aulbur, L. Jönsson und J. W. Wilkins, *Quasiparticle Calculations in Solids*, Solid State Physics 54, 1 (1999).
- [47] A. Schleife, *Exciting Imperfection: Real-structure effects in magnesium-, cadmium-, and zinc-oxide*, Dissertation, Friedrich Schiller Universität, Jena (2010).
- [48] C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 4. Auflage, Graduate Texts in Physics (Springer, 2012).
- [49] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov und H. Wondratschek, *Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs*, Zeitschrift für Kristallographie 221, 15 (2006).
- [50] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato und H. Wondratschek, Bilbao Crystallographic Server: II. Representations of crystallographic point groups and space groups, Acta Crystallographica Section A, Foundations of Crystallography 62, 115 (2006).
- [51] S. L. Chuang und C. S. Chang, *k*·*p* method for strained wurtzite semiconductors, Physical Review B 54, 2491 (1996).
- [52] Q. Yan, P. Rinke, M. Winkelnkemper, A. Qteish, D. Bimberg, M. Scheffler und C. G. Van de Walle, *Strain effects and band parameters in MgO, ZnO, and CdO*, Applied Physics Letters **101**, 152105 (2012).

- [53] Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins und D. C. Reynolds, *Exciton Spectrum of ZnO*, Physical Review 143, 512 (1966).
- [54] R. Dinges, D. Fröhlich, B. Staginnus und W. Staude, *Two-Photon Magne-toabsorption in ZnO*, Physical Review Letters 25, 922 (1970).
- [55] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell und W. C. Harsch, *Valence-band ordering in ZnO*, Physical Review B 60, 2340 (1999).
- [56] J. J. Hopfield, *Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **15**, 97 (1960).
- [57] W. R. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall und B. K. Meyer, *Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO*, Physical Review B 65, 075207 (2002).
- [58] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck und A. V. Rodina, *Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO*, physica status solidi (b) **241**, 231 (2004).
- [59] A. Schleife, F. Fuchs, C. Rödl, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Bandstructure and optical-transition parameters of wurtzite MgO, ZnO, and CdO from quasiparticle calculations*, physica status solidi (b) **246**, 2150 (2009).
- [60] J. Wrzesinski und D. Fröhlich, *Two-photon and three-photon spectroscopy* of *ZnO under uniaxial stress*, Physical Review B **56**, 13087 (1997).
- [61] P. Yu und M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 4. Auflage, Graduate Texts in Physics (Springer, 2010).
- [62] L. van Hove, The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal, Physical Review 89, 1189 (1953).
- [63] G. H. Wannier, *The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals*, Physical Review **52**, 191 (1937).
- [64] N. F. Mott, Conduction in polar crystals. II. The conduction band and ultraviolet absorption of alkali-halide crystals, Transactions of the Faraday Society 34, 500 (1938).

- [65] J. Frenkel, *On the Transformation of light into Heat in Solids. I*, Physical Review **37**, 17 (1931).
- [66] C. Klingshirn und H. Haug, *Optical properties of highly excited direct gap semiconductors*, Physics Reports **70**, 315 (1981).
- [67] G. Strinati, Application of the Green's functions method to the study of the optical properties of semiconductors, La Rivista Del Nuovo Cimento 11, 1 (1988).
- [68] R. J. Elliott, *Intensity of Optical Absorption by Excitons*, Physical Review **108**, 1384 (1957).
- [69] M. Gershenzon, D. G. Thomas und R. E. Dietz, *Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors, Exeter*, The Institute of Physics and the Physical Society, 752 (1962).
- [70] S. Shokhovets, O. Ambacher, B. K. Meyer, und G. Gobsch, Anisotropy of the momentum matrix element, dichroism, and conduction-band dispersion relation of wurtzite semiconductors, Physical Review B 78, 35207 (2008).
- [71] A. S. Mishchenko, N. V. Prokof'ev, A. Sakamoto, und B. V. Svistunov, *Diagrammatic quantum Monte Carlo study of the Fröhlich polaron*, Physical Review B 62, 6317 (2000).
- [72] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin und B. Monemar, *Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films*, Journal of Applied Physics **93**, 126 (2003).
- [73] A. Müller, G. Benndorf, S. Heitsch, C. Sturm und M. Grundmann, *Excitonphonon coupling and exciton thermalization in* $Mg_xZn_{1-x}O$ *thin films*, Solid State Communications **148**, 570 (2008).
- [74] K. Huang und A. Rhys, *Theory of Light Absorption and Non-Radiative Transitions in F-Centres*, Proceedings of the Royal Society of London A 204, 406 (1950).
- [75] W. C. Walker, D. M. Roessler und E. Loh, *Phonon-Induced Splitting of Ex*citon Lines in MgO and BeO, Physical Review Letters 20, 847 (1968).

- [76] J. Dillinger, Č. Koňák, V. Prosser, J. Sak und M. Zvára, *Phonon-Assisted Exciton Transitions in A^{II}B^{VI} Semiconductors*, Physica Status Solidi (b) 29, 707 (1968).
- [77] M. Feneberg, M. F. Romero, B. Neuschl, K. Thonke, M. Röppischer, C. Cobet, N. Esser, M. Bickermann und R. Goldhahn, *Negative spin-exchange splitting in the exciton fine structure of AlN*, Applied Physics Letters **102**, 052112 (2013).
- [78] M. D. Neumann, C. Cobet, H. Kaser, M. Kolbe, A. Gottwald, M. Richter und N. Esser, A synchrotron-radiation-based variable angle ellipsometer for the visible to vacuum ultraviolet spectral range, Review of Scientific Instruments 85, 055117 (2014).
- [79] M. D. Neumann und E. Speiser, *Fresnelsche Rhombe*, Deutsches Patentund Markenamt, Patentnummer: DE 10 2013 108 321 (Tag der Anmeldung: 02.08.2013).
- [80] H. Tompkins und E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry* (William Andrew, 2005).
- [81] D. E. Aspnes und A. A. Studna, *High precision scanning ellipsometer*, Applied Optics 14, 220 (1975).
- [82] H. Müller, Proceedings of the Winter Meeting of the Optical Society of America, Proceedings of the Winter Meeting of the Optical Society of America, Journal of the Optical Society of America 38, 661 (1948).
- [83] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids II (Elsevier Science, 1991).
- [84] D. E. Aspnes, Optimizing precision of rotating-analyzer ellipsometers, Journal of the Optical Society of America 64, 639 (1974).
- [85] R. L. Johnson, J. Barth, M. Cardona, D. Fuchs und A. M. Bradshaw, Spectroscopic ellipsometry with synchrotron radiation, Review of Scientific Instruments 60, 2209 (1989).
- [86] K. Yoshino, J. R. Esmond, W. H. Parkinson, K. Ito und T. Matsui, Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120 to 188 nm, Chemical Physics 211, 387 (1996).

- [87] W. H. Parkinson und K. Yoshino, Absorption cross-section measurements of water vapor in the wavelength region 181–199 nm, Chemical Physics 294, 31 (2003).
- [88] K. Yoshino, D. E. Freeman, J. R. Esmond, und W. H. Parkinson, *High resolu*tion absorption cross section measurements and band oscillator strengths of the (1,0)–(12,0) Schumann-Runge bands of O₂, Planetary and Space Science **31**, 339 (1983).
- [89] K. Yoshino, J. R. Esmond, A. S.-C. Cheung, D. E. Freeman und W. H. Parkinson, *High resolution absorption cross sections in the transmission window region of the Schumann-Runge bands and Herzberg continuum of O*₂, Planetary and Space Science **40**, 185 (1992).
- [90] B. Johs, *Regression calibration method for rotating element ellipsometers*, Thin Solid Films **234**, 395 (1993).
- [91] V.G. Horton, E.T. Ardkawa, R.N. Hamm und M. W. Williams, A triple reflection polarizer for use in the vacuum ultraviolet, Applied Optics 8, 667 (1969).
- [92] M. Yang, C. Cobet, C. Werner und N. Esser, *Optical polarizer integrated* with suppression of higher harmonics in the vacuum ultraviolet and soft *x*-ray spectral regions, Applied Physics Letters **92**, 011110 (2008).
- [93] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Elsevier Science, 1985).
- [94] M. Daimon und A. Masumura, *High-accuracy measurements of the refractive index and its temperature coefficient of calcium fluoride in a wide wavelength range from 138 to 2326 nm*, Applied Optics **41**, 5275 (2002).
- [95] J. H. Burnett, Z. H. Levine, und E. L. Shirley, *Intrinsic birefringence in calcium fluoride and barium fluoride*, Physical Review B 64, 241102 (2001).
- [96] A. Gottwald, R. Klein, R. Müller, M. Richter, F. Scholze, R. Thornagel und G. Ulm, *Current capabilities at the Metrology Light Source*, Metrologia 49, S146 (2012).
- [97] C. M. Herzinger und B. D. Johs, *Dielectric function parametric model, and method of use*, United States Patent and Trademark Office, Patennummer: US 5796983 A (Tag der Anmeldung: 14.08.1995).

- [98] B. Johs, Development of a parametric optical constant model for $Hg_{1-x}Cd_xTe$ for control of composition by spectroscopic ellipsometry during MBE growth, Thin Solid Films **313**, 137 (1998).
- [99] D. A. G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, Annalen der Physik 416, 636 (1935).
- [100] D. W. Berreman, *Optics in Stratified and Anisotropic Media:* 4×4-Matrix *Formulation*, Journal of the Optical Society of America **62**, 502 (1972).
- [101] M. Schubert, Polarization-dependent optical parameters of arbitrarily anisotropic homogeneous layered systems, Physical Review B 53, 4265 (1996).
- [102] K. Levenberg, A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares, Quarterly of Applied Mathematics 2, 164 (1944).
- [103] D. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics 11, 431 (1963).
- [104] S. Shokhovets, R. Goldhahn, G. Gobsch, S. Piekh, R. Lantier, A. Rizzi, V. Lebedev und W. Richter, *Determination of the anisotropic dielectric function for wurtzite AlN and GaN by spectroscopic ellipsometry*, Journal of Applied Physics **94**, 307 (2003).
- [105] E. Mollwo, Reichsberichte für Physik 1, 1 (1944).
- [106] E. Mollwo, *Quantitatives zur lichtelektrischen Leitung in Zinkoxyd*, Annalen der Physik **438**, 230 (1948).
- [107] J. F. Muth, R. M. Kolbas, A. K. Sharma, S. Oktyabrsky und J. Narayan, *Excitonic structure and absorption coefficient measurements of ZnO single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition*, Journal of Applied Physics 85, 7884 (1999).
- [108] A. B. Djurišić, Y. Chan und E. H. Li, *The optical dielectric function of ZnO*, Applied Physics A Materials Science & Processing **76**, 37 (2003).

- [109] R. Schmidt-Grund, B. Rheinländer, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, J. Lenzner, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, A. Rahm, H. C. Semmelhack und M. Grundmann, *Dielectric functions (1 to 5 eV) of wurtzite Mg_xZn_{1-x}O (x \leq 0.29) thin films, Applied Physics Letters 82, 2260 (2003).*
- [110] S. Shokhovets, G. Gobsch, und O. Ambacher, *Conduction band parameters* of *ZnO*, Superlattices and Microstructures **39**, 299 (2006).
- [111] K. Maeda, M. Sato, I. Niikura und T. Fukuda, Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method, Semiconductor Science and Technology 20, 49 (2005).
- [112] D. Ehrentraut, H. Sato, Y. Kagamitani, H. Sato, A. Yoshikawa und T. Fukuda, *Solvothermal growth of ZnO*, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **52**, 280 (2006).
- [113] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova, S. J. Pearton, D. P. Norton, A. Osinsky und A. Dabiran, *Electrical properties of undoped bulk ZnO substrates*, Journal of Electronic Materials **35**, 663 (2006).
- [114] J.-M. Chauveau, M. Teisseire, H. Kim-Chauveau, C. Deparis, C. Morhain und B. Vinter, *Benefits of homoepitaxy on the properties of nonpolar* (*Zn*,*Mg*)O/*ZnO quantum wells on a-plane ZnO substrates*, Applied Physics Letters **97**, 081903 (2010).
- [115] L. Béaur, T. Bretagnon, C. Brimont, T. Guillet, B. Gil, D. Tainoff, M. Teisseire und J.-M. Chauveau, *Low temperature reflectivity study of nonpolar ZnO/(Zn,Mg)O quantum wells grown on m-plane ZnO substrates*, Applied Physics Letters **98**, 101913 (2011).
- [116] J.-M. Chauveau, persönliche Mitteilung des Züchters.
- [117] D. Aspnes, Optical properties of thin films, Thin Solid Films 89, 249 (1982).
- [118] Y. Toyozawa, *Theory of Line-Shapes of the Exciton Absorption Bands*, Progress of Theoretical Physics 20, 53 (1958).
- [119] K. Hümmer, *Interband Magnetoreflection of ZnO*, Physica Status Solidi (b) 56, 249 (1973).

- [120] J. R. Packard, D. A. Campbell und W. C. Tait, *Evidence for Indirect Annihilation of Free Excitons in II-VI Semiconductor Lasers*, Journal of Applied Physics 38, 5255 (1967).
- [121] B. Segall und G. D. Mahan, Phonon-Assisted Recombination of Free Excitons in Compound Semiconductors, Physical Review 171, 935 (1968).
- [122] R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Brückner, H. Kalt und C. Klingshirn, Temperature dependent band gap and homogeneous line broadening of the exciton emission in ZnO, physica status solidi (c) 3, 976 (2006).
- [123] W. L. Bond, *Measurement of the Refractive Indices of Several Crystals*, Journal of Applied Physics 36, 1674 (1965).
- [124] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell und W.C. Harsch, *Electrical properties of bulk ZnO*, Solid State Communications 105, 399 (1998).
- [125] H. Yoshikawa und S. Adachi, *Optical Constants of ZnO*, Japanese Journal of Applied Physics **36**, 6237 (1997).
- [126] P. W. Baumeister, Optical Absorption of Cuprous Oxide, Physical Review 121, 359 (1961).
- [127] D.-H. Chae, T. Utikal, S. Weisenburger, H. Giessen, K. von Klitzing, M. Lippitz und J. Smet, *Excitonic Fano Resonance in Free-Standing Graphene*, Nano Letters **11**, 1379 (2011).
- [128] U. Fano, *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, Physical Review **124**, 1866 (1961).
- [129] M. Rosenzweig, *Optische Eigenschaften exzitonischer Polaritonen in ZnO*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Berlin (1975).
- [130] S. F. Chichibu, T. Sota, G. Cantwell, D. B. Eason und C. W. Litton, *Polarized photoreflectance spectra of excitonic polaritons in a ZnO single crystal*, Journal of Applied Physics **93**, 756 (2003).
- [131] M. R. Wagner, G. Callsen, J. S. Reparaz, R. Kirste, A. Hoffmann, A. V. Rodina, A. Schleife, F. Bechstedt und M. R. Phillips, *Effects of strain on the* valence band structure and exciton-polariton energies in ZnO, Physical Review B 88, 235210 (2013).

- [132] M. Röppischer, *Optische Eigenschaften von Aluminium-Galliumnitrid-Halbleitern*, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin (2011).
- [133] M. Bachmann, M. Czerner, S. Edalati-Boostan und C. Heiliger, *Ab initio calculations of phonon transport in ZnO and ZnS*, The European Physical Journal B 85, 146 (2012).
- [134] P.B. Allen und M. Cardona, *Theory of the temperature dependence of the direct gap of germanium*, Physical Review B **23**, 1495 (1981).
- [135] P.B. Allen und M. Cardona, *Theory of the temperature dependence of the direct gap of germanium (Erratum)*, Physical Review B **24**, 7479 (1981).
- [136] H. Alawadhi, S. Tsoi, X. Lu, A. K. Ramdas, M. Grimsditch, M. Cardona und R. Lauck, *Effect of temperature on isotopic mass dependence of excitonic* band gaps in semiconductors: ZnO, Physical Review B 75, 205207 (2007).
- [137] H. Y. Fan, Temperature Dependence of the Energy Gap in Monatomic Semiconductors, Physical Review 78, 808 (1950).
- [138] A. Anedda und E. Fortin, *Temperature shift of excitons in CdS*, physica status solidi (a) **36**, 385 (1976).
- [139] A. Imada, S. Ozaki und S. Adachi, *Photoreflectance spectroscopy of wurtzite CdS*, Journal of Applied Physics **92**, 1793 (2002).
- [140] M. A. Nusimovici, M. Balkanski und J. L. Birman, Lattice Dynamics of Wurtzite: CdS. II, Physical Review B 1, 595 (1970).
- [141] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky und R. A. Evarestov, *Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN*, Physical Review B 58, 12899 (1998).
- [142] L. Viña, S. Logothetidis und M. Cardona, *Temperature dependence of the dielectric function of germanium*, Physical Review B 30, 1979 (1984).
- [143] R. Pässler, Dispersion-related description of temperature dependencies of band gaps in semiconductors, Physical Review B 66, 085201 (2002).
- [144] R. Laskowski und N. E. Christensen, Ab initio calculation of excitons in ZnO, Physical Review B 73, 45201 (2006).

- [145] N. Esser, M. Rakel, C. Cobet, W. G. Schmidt, W. Braun und M. Cardona, VUV-ellipsometry on GaN: Probing conduction band properties by core level excitations, physica status solidi (b) 242, 2601 (2005).
- [146] D. M. Roessler und W. C. Walker, *Electronic Spectrum and Ultraviolet Op*tical Properties of Crystalline MgO, Physical Review 159, 733 (1967).
- [147] R. Synowicki, Optical properties of bulk c-ZrO₂, c-MgO and a-As₂S₃ determined by variable angle spectroscopic ellipsometry, Thin Solid Films 455, 248 (2004).
- [148] R. Schmidt-Grund, A. Carstens, B. Rheinländer, D. Spemann, H. Hochmut, G. Zimmermann, M. Lorenz, M. Grundmann, C. M. Herzinger und M. Schubert, *Refractive indices and band-gap properties of rocksalt* $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0.68 \le x \le 1$), Journal of Applied Physics **99**, 123701 (2006).
- [149] A. Rabenau, *Herstellung von MgO-Einkristallen*, Chemie Ingenieur Technik **36**, 542 (1964).
- [150] X. Zhang, D. Xue, D. Xu, X. Feng und J. Wang, *Growth of large MgO single crystals by an arc-fusion method*, Journal of Crystal Growth 280, 234 (2005).
- [151] W. Thomas, Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustande zugeordnet sind (Vorläufige Mitteilung), Die Naturwissenschaften 13, 627 (1925).
- [152] F. Reiche und W. Thomas, Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustand zugeordnet sind, Zeitschrift für Physik 34, 510 (1925).
- [153] W. Kuhn, Über die Gesamtstärke der von einem Zustande ausgehenden Absorptionslinien, Zeitschrift für Physik **33**, 408 (1925).
- [154] L. A. Kappers, R. L. Kroes, und E. B. Hensley, F⁺ and F' Centers in Magnesium Oxide, Physical Review B 1, 4151 (1970).
- [155] R. Onaka und T. Takahashi, Vacuum UV Absorption Spectra of Liquid Water and Ice, Journal of the Physical Society of Japan 24, 548 (1968).
- [156] R. E. Stephens und I. H. Malitson, *Index of Refraction of Magnesium Oxide*, Journal of Research of the National Bureau of Standards 49, 249 (1952).

- [157] T.S. Ko, T.C. Lu, L.F. Zhuo, W.L. Wang, M.H. Liang, H.C. Kuo, S.C. Wang, L. Chang und D. Y. Lin, *Optical characteristics of a-plane* ZnO/Zn_{0.8}Mg_{0.2}O multiple quantum wells grown by pulsed laser deposition, Journal of Applied Physics **108**, 3504 (2010).
- [158] B. Laumer, F. Schuster, M. Stutzmann, A. Bergmaier, G. Dollinger, S. Vogel, K. I. Gries, K. Volz und M. Eickhoff, *Growth study of nonpolar* $Zn_{1-x}Mg_xO$ *epitaxial films on a-plane bulk* ZnO by plasma-assisted molecular beam *epitaxy*, Applied Physics Letters **101**, 122106 (2012).
- [159] B. Laumer, F. Schuster, T. A. Wassner, M. Stutzmann, M. Rohnke, J. Schörmann und M. Eickhoff, ZnO/(ZnMg)O single quantum wells with high Mg content graded barriers, Journal of Applied Physics 111, 3504 (2012).
- [160] A. Schleife, C. Rödl, J. Furthmüller und F. Bechstedt, *Electronic and optical properties of Mg_xZn_{1-x}O and Cd_xZn_{1-x}O from ab initio calculations*, New Journal of Physics **13**, 5012 (2011).
- [161] H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces* (Springer, 2006).
- [162] A. Schleife, persönliche Mitteilung.
- [163] C. Bundesmann, A. Rahm, M. Lorenz, M. Grundmann und M. Schubert, Infrared optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films ($0 \le x \le 1$): Longwavelength optical phonons and dielectric constants, Journal of Applied Physics **99**, 3504 (2006).
- [164] C. W. Teng, J. F. Muth, Ü. Özgür, M. J. Bergmann, H. O. Everitt, A. K. Sharma, C. Jin und J. Narayan, *Refractive indices and absorption coefficients of Mg_xZn_{1-x}O alloys*, Applied Physics Letters **76**, 979 (2000).
- [165] I. B. Kobiakov, *Elastic, piezoelectric and dielectric properties of ZnO and CdS single crystals in a wide range of temperatures*, Solid State Communications 35, 305 (1980).
- [166] G. J. Hanna, S. T. Teklemichael, M. D. McCluskey, L. Bergman, und J. Huso, *Equations of state for ZnO and MgZnO by high pressure x-ray diffraction*, Journal of Applied Physics **110**, 073511 (2011).
- [167] C. Cobet, *Linear optical properties of III-nitride semiconductors between 3 and 30 eV*, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin (2005).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt, ermuntert und voran getrieben haben. Ohne sie wäre die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen:

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. Norbert Esser, der mir die Möglichkeit gab, meine Arbeit am Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e.V. anzufertigen. Seine fachliche Betreuung, sein stetiges Interesse und seine zahlreichen Ideen haben mich immer wieder dazu gebracht, über den Tellerrand zu schauen. Außerdem ich danke ihm für seine Geduld.

Prof. Dr. Rüdiger Goldhahn möchte ich besonders danken. Er weckte mein Interesse für das wunderbare Gebiet der Halbleiteroptik und konnte durch zahlreiche, interessante und fruchtbare Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beitragen. Nicht zuletzt danke ich ihm für die Zeit und die Mühe, die er zum Begutachten dieser Arbeit investiert hat.

Ein weiterer Dank gilt Dr. Martin Feneberg für die Unterstützung bei Messungen in Magdeburg und für die ebenso zahlreichen Diskussionen. Durch die Zusammenarbeit sind viele gemeinsame Publikationen entstanden.

Meinen Dank spreche ich auch Dr. Christoph Cobet aus, der mir die Ellipsometrie mit Synchrotronstrahlung nahebrachte, und für Fragen und Diskussionen zur Seite stand. Gleichsam danke ich Dr. Eugen Speiser, der für anregende Fachgespräche immer ein Ohr offen hatte.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch Prof. Dr. Mathias Richter und seiner Arbeitsgruppe danken. Erst durch sie war es möglich das neue Ellipsometer in Betrieb zu nehmen und die vorgestellten Ergebnisse zu erzielen. Insbesondere durch Hendrik Kaser, Michael Kolbe und Alexander Gottwald war immer eine ordentlich vorbereitete Beamline vorhanden und eine helfende Hand zur Stelle. Herrn Prof. Dr. Eisebitt danke ich vielmals für die Übernahme des Prüfungssvorsitzes.

Als Analytiker bin ich auf gute Proben angewiesen und möchte mich daher bei allen Probenlieferanten bedanken. Insbesondere ist da Dr. Jean-Michel Chauveau von der Universität in Nizza zu nennen. Er überlies mir einen hervorragenden Probensatz, der viele spannende und verblüffende Ergebnisse lieferte.

Auch danke ich der Gruppe von Prof. Dr. Martin Eickhoff von der Universität Gießen für die Bereitstellung von Proben.

Und was wäre der Analytiker heutzutage ohne den Theoretiker. Daher danke ich Prof. Dr. André Schleife vielmals für die so schön passenden Spektren.

Weiterhin bedanke ich mich bei meinen Weggefährten Jochen Räthel, Dr. Marcus Röppischer, Sebastian Geisler, Dr. Andreas Furchner und Arne Baumann, mit denen ich mich auf das Gebiet der (Festkörper)-Optik wagte. Sie waren stets für anregende und angeregte Diskussionen bereit und sorgten nicht zuletzt für die gute Stimmung.

Nicht unerwähnt dürfen das Techniker- und Werkstattteam des ISAS bleiben. Ohne ihre Unterstützung hätte ich die Messungen nicht durchführen können. Zu nennen sind da: Uwe Dahlke, Carsten Roland, Annika Michalik und Ralf Herzlieb.

Allen Weiteren noch nicht genannten Mitarbeitern des ISAS danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rüdiger Goldhahn, der Metrology Light Soucre und des Helmholtz-Zentrums Berlin, die Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatten, danke ich für ihren Einsatz.

Zum Schluss geht mein größter Dank an meine Familie, im Besonderen an Sarah Osterburg, meine Eltern und meinen Bruder, für ihre Unterstützung, Aufmunterung und Motivation während der gesamten Promotionszeit.