

Zinkoxid-basierte photonische Kristallmembranen

Der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
– **Dr. rer. nat.** –
vorgelegte

Dissertation

von M. Sc.
Sandro Phil Hoffmann

geboren 1986 in Bochum

November 2018

1. Gutachter: Prof. Dr. Cedrik Meier
2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Zentgraf

Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung photonischer Kristallmembranen aus Zinkoxid (ZnO) mit maßgeschneiderten optischen Eigenschaften, mit denen die spontane Emission nahe der elektronischen Bandkante von ZnO verstärkt werden kann. Dabei handelt es sich um Strukturen, die einen 3D Lichteinschluss aufgrund eines Brechungsindexkontrasts in vertikaler Richtung und einer photonischen Bandlücke (PBG) durch eine periodische Modulation des Brechungsindex in lateraler Richtung erzeugen.

Um diese Eigenschaften gezielt anpassen zu können, wurden die photonischen Kristallmembranen (PhC-Membranen) zunächst durch Simulationen theoretisch untersucht. Dabei konnte der Einfluss der PhC-Geometrie und der Schichtdicken identifiziert und für eine maximale PBG optimiert werden. Über die Implementierung eines Algorithmus wurde zudem die Simulationen um die experimentell bestimmten dielektrischen Funktionen der Materialien erweitert. Dies ermöglicht auch im Bereich starker Materialdispersion in der Nähe der elektronischen Bandlücke von ZnO eine präzise Vorhersage der spektralen Position der PBG.

Für eine bestmögliche Qualität der ZnO-Schichten wurden diese mittels plasmaunterstützter Molekularstrahlepitaxie gewachsen. Typische ZnO Substrate, wie zum Beispiel Saphir, sind jedoch aufgrund einer zu geringen Ätzselektivität nicht zum Freistellen der Strukturen geeignet, weshalb das Wachstum der ZnO-Schicht auf thermisch oxidiertem Silizium (Si) erfolgt ist. Hier konnte ein Trockenätzprozess entwickelt werden, der ein selektives Ätzen des Si-Substrats ermöglicht. Um eine möglichst hochenergetische Photolumineszenz (PL) zu erzielen, wurde zudem die Qualität der ZnO-Schicht durch Optimierungen des Wachstumsprozesses auf amorphem Siliziumdioxid gesteigert, wodurch die Defektlumineszenz im PL-Spektrum deutlich verringert werden konnte.

Die Strukturierung erfolgte durch hochauflösende Elektronenstrahlithografie mit anschließendem reaktiven Ionenätzen, was durch optimierte Prozessparameter und geeignete Hartmasken zu einem anisotropen Strukturübertrag geführt hat. Dieser *Top-Down*-Prozess resultiert in freistehenden ZnO-basierten PhC-Membranen hoher Qualität. Um die Komplexität der Prozesskette zur Steigerung der Reproduzierbarkeit zu verringern, wurde zudem ein *Bottom-Up*-Prozess eingeführt, bei dem zuvor strukturierten Oxidschichten mit ZnO überwachsen werden.

Die optischen Charakterisierungen mittels PL-Spektroskopie zeigen einen im Ver-

gleich größeren Gütefaktor der Resonator-Moden für die *top down* prozessierten PhC-Membranen, wobei der höchste Wert von $Q = 472$ durch den *Bottom-Up*-Prozess erzielt wurde. Darüber hinaus konnte für beide Prozesse die Anregung von Resonator-Moden sowohl linear, als auch nichtlinear durch Laserpulse im nahen Infrarotbereich (NIR) demonstriert werden. Beide Herstellungsansätze ermöglichen hier eine feine Verschiebung der Moden mit Schrittweiten von etwa 10 meV durch Anpassung der PhC-Geometrie. In Kombination mit den dispersiven Simulationen konnte dadurch eine maßgeschneiderte UV-Emission erzielt werden, die neben einer feinen Verschiebung der Hauptemission auch eine Verstärkung der spontanen Emission in der Nähe der elektronischen Bandlücke um den Faktor 5,3 ermöglicht. Insgesamt ist dadurch eine solide Basis für den zukünftigen Einsatz von ZnO-basierten PhC-Membranen als NIR-getriebene UV-Quellen in integrierten optischen Schaltkreisen geschaffen.

Abstract

The aim of this work was the fabrication of zinc oxide (ZnO)-based photonic crystal (PhC) membranes with tailored optical properties that can enhance the spontaneous emission near the electronic band edge of ZnO. These structures provide a 3D light confinement due to a refractive index contrast in the vertical direction and a photonic bandgap (PBG) due to a periodic modulation of the refractive index in the lateral direction.

To adapt these properties in a targeted manner, the PhC membranes were first investigated theoretically by simulations. The influence of the PhC geometry and the layer thicknesses was identified and optimized for a maximum size of the PBG. Furthermore, an algorithm was implemented into the simulations to incorporate the experimentally obtained dielectric functions of the materials. This allows for precise calculations of the spectral position of the PBG even with strong material dispersion near the electronic bandgap of ZnO.

For the best possible quality, the ZnO layers were grown by means of plasma-assisted molecular beam epitaxy. However, typical ZnO substrates, such as sapphire, are not suitable for lateral etching due to poor selectivity of known etchants. Thus, the growth of the ZnO layer was performed on thermally-oxidized silicon (Si). Here, a dry etching process was developed, which allows a selective etching of the Si substrate. To achieve the highest possible emission energy from photoluminescence (PL), the quality of the ZnO layer was also increased by optimizing the growth process on the amorphous silicon dioxide, which significantly reduced the defect luminescence in the PL spectrum.

The structuring was performed by high-resolution electron beam lithography followed by reactive ion etching, which lead to an anisotropic structure transfer due to optimized process parameters and suitable hard masks. This top-down process results in freestanding ZnO-based PhC membranes of high quality. For reducing complexity of the process chain and to increase reproducibility, a bottom-up process was introduced in which previously structured oxide layers are overgrown with ZnO.

The optical characterizations by PL spectroscopy show a larger quality factor of the resonator modes for the top-down processed PhC membranes, although the highest value of $Q = 472$ was achieved by the bottom-up process. In addition, for both processes, the excitation of resonator modes was demonstrated both linearly and nonlinearly by near infrared (NIR) laser pulses. Moreover, each approach allows a fine tuning of the spectral

position of the modes with increments of about 10 meV by adjusting the PhC geometry. In combination with the dispersive simulations, a tailored UV emission was achieved, which, in addition to fine shifts of the main emission, also shows an increased spontaneous emission by a factor of 5.3 close to the electronic bandgap. Overall, this work provides a solid basis for the future use of ZnO-based PhC membranes as NIR-driven UV sources in integrated optical circuits.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Physikalische Grundlagen	7
2.1 Lichtpropagation in periodischer Materie	7
2.1.1 Licht in homogenen Medien	8
2.1.2 Ortsabhängige dielektrische Funktion	9
2.2 Photonische Kristalle	11
2.2.1 1D Photonische Kristalle	12
2.2.2 2D Photonische Kristalle	14
2.2.3 Defekte in 2D photonischen Kristallen	16
2.3 Nichtlineare optische Wechselwirkungen	18
2.4 Zinkoxid	21
2.5 Photolumineszenz-Spektroskopie	23
2.5.1 Experimenteller Aufbau	26
2.6 Molekularstrahlepitaxie	29
2.7 Reaktives Ionenätzen	32
3 Simulation Photonischer-Kristall-Membranen	35
3.1 Vorüberlegungen	35
3.1.1 Dielektrische Wellenleiter	36
3.1.2 Zweidimensionale Näherungen	40
3.2 3D Membranstrukturen	44
3.2.1 Unterschiede zum 2D Banddiagramm	44
3.2.2 Einfluss der ZnO-Schichtdicke	48
3.2.3 Simulation hergestellter Strukturen	51
3.3 Dispersive Simulationen mittels iterativem Algorithmus	55
3.4 Zusammenfassung	58
4 Herstellung der Membranstrukturen	61
4.1 Wachstum funktionaler Zinkoxid-Schichten	63
4.1.1 Präparation der Substrate	63
4.1.2 Wachstum und Optimierung der Emitterschicht	65

4.2	Top-Down-Prozessierung	78
4.2.1	Herstellung der Schichtstruktur	78
4.2.2	Strukturierung	80
4.2.3	Strukturübertragung in den Schichtstapel	82
4.2.4	Freistellen der Membran	90
4.2.5	Inertes ZnO-Sputtern	92
4.3	Alternativer Bottom-Up-Prozess	96
4.4	Vergleich beider Herstellungsmethoden	99
4.5	Zusammenfassung	102
5	Maßgeschneiderte UV-Emission	105
5.1	Charakterisierung der Membran-Resonatoren	105
5.1.1	Vergleich der Herstellungsmethoden	106
5.1.2	Verlustmechanismen der PhC-Membranen	112
5.1.3	Variation der Anregungsleistung	120
5.2	UV-Emission durch IR-Anregung	122
5.3	Design der photonischen Eigenschaften	127
5.3.1	Spektrale Verschiebung von Einzelmoden	131
5.3.2	Verstärkung der spontanen Emission	134
5.4	Zusammenfassung	137
6	Zusammenfassung und Ausblick	141
	Literatur	147
	Anhang	165
A	Symmetriebetrachtungen der dielektrischen Funktion	165
B	Simulation	171
B.1	Funktionsweise von MPB	171
B.2	Sellmeier-Parameter	172
B.3	Finite Integrations-Methode	173
C	Probenherstellung	175
C.1	Prozess-Parameter	175
C.2	Prozess-Skizzen	177
C.3	Elektronenstrahlolithografie	178
	Publikationsliste	181

KAPITEL 1

Einleitung

IN der Photonik werden Festkörperphysik, Halbleitertechnik und Optik vereint, was sie zu einem potenten und zukunftssträchtigen Themenfeld macht. In Analogie zur Elektronik basiert die Photonik auf der Manipulation von Lichtteilchen, den Photonen, woraus sich in den letzten Jahrzehnten ein breites Forschungsgebiet und zahlreiche Anwendungsbereiche ergeben haben. Prominente Beispiele sind optische Sensoren in Form von CCD- (engl. *Charge-Coupled Device*) oder CMOS-Sensoren (engl. *Complementary Metal-Oxide Semiconductor*), wie sie in Smartphones oder Kameras zum Einsatz kommen, oder auch anorganische und organische Leuchtdioden, die in jüngster Zeit nahezu alle herkömmlichen Leuchtmittel, angefangen bei einfachen Signalleuchten, über Raum- und Displaybeleuchtung, bis hin zu Autoscheinwerfern ersetzen.

Die fortschreitende Digitalisierung und die dadurch immer größeren Datenmengen fordern eine stetige Steigerung der Rechenleistung von Computerchips und der Datenübertragungsraten. Mit der Erfindung des ersten Halbleiterlasers 1960 [1] wurde der Grundstein für eine optische Datenübertragung gelegt und damit der Einzug der Photonik in den Bereich der Telekommunikation ermöglicht. Bereits 1983 konnten durch den Einsatz von Lichtwellenleitern aus Glas, den sogenannten Glasfasern, Übertragungsraten von 50 Mbit/s mit äußerst geringen Verlusten erzielt werden [2]. Um die Daten zu verarbeiten, ist jedoch eine Umwandlung zwischen elektronischen und optischen Signalen auf Kosten von Effizienz und Schaltgeschwindigkeit erforderlich. Das Bestreben, vollständig optische Schaltkreise zu realisieren, hat in den letzten Jahren zu enormen Fortschritten in der integrierten Optik geführt. Ermöglicht wurde dies vor allem durch den Einsatz von photonischen Kristallen (engl. *Photonic Crystal*, PhC), welche sich durch herausragende Eigenschaften der Lichtmanipulation auszeichnen.

Bei PhCs handelt es sich um Strukturen mit einer periodischen modulierten dielektri-

schen Funktion, die analog zu Festkörperkristallen für die Entstehung einer photonischen Bandlücke verantwortlich ist [3]. Letztere ist ein Bereich, in dem für Licht mit Wellenlängen, die in etwa der Periode der Modulation entsprechen, keine Ausbreitung erlaubt ist. Zudem können durch das Einbringen von Defekten in die Modulation Resonatoren oder Lichtwellenleiter erzeugt werden. In der Natur kommen PhCs in der Regel als 3D Strukturen in Form von Opalen oder Schmetterlingsflügeln vor [4]. Künstlich lassen sich PhCs mittlerweile in allen drei Dimensionen herstellen. Den einfachsten, 1D Fall bilden die sogenannten Bragg-Spiegel (kurz DBR, engl. *Distributed Bragg Reflector*), die zum Beispiel in DBR-basierten Lasern zum Einsatz kommen [5, 6]. Für integrierte optische Bauelemente sind vor allem 2D PhCs von großem Interesse, da diese mit konventionellen Lithographie- und Ätz-Verfahren hergestellt werden können. Diese bestehen in der Regel aus einem dielektrischen Material mit zylindrischen Löchern in hexagonaler Anordnung oder freistehenden, quadratisch angeordneten Stäben. Im Vergleich zu 3D PhCs, die oftmals auf selbstorganisiertem Wachstum basieren [7], ist es zudem deutlich einfacher, gezielt Defekte einzubringen, was eine essentielle Voraussetzung für den Einsatz in optischen Schaltkreisen darstellt. Im für die Telekommunikation relevanten infraroten (IR) und nah-infraroten (NIR) Spektralbereich sind bereits zahlreiche optische Bauteile für die Führung und Aufteilung [8–10], Schaltung [11] sowie Verzögerung [12] von Licht demonstriert worden. Diese basieren meist auf Silizium, welches technologisch sehr weit entwickelt ist und daher die Herstellung dieser Bauteile mit hoher Präzision ermöglicht.

Jedoch werden für viele Anwendungen in der optischen Datenübertragung und Datenspeicherung, wie beispielsweise der optischen Freiraumkommunikation [13–15], Lichtquellen für den ultravioletten (UV) Spektralbereich benötigt. Es ist bereits gelungen, geeignete PhC Strukturen herzustellen, die beispielsweise auf Basis von eingebetteten Galliumnitrid-Quantenpunkten eine entsprechende Emission ermöglichen [16, 17]. Die optische Anregung solcher Quellen erfordert allerdings Photonen mit noch höheren Energien, die sich in der Regel nur schwer in photonische Schaltkreise integrieren lassen.

Eine mögliche Lösung besteht im Einsatz von nichtlinearen Materialien, die beispielsweise über die sogenannte Frequenzverdreifung oder Drei-Photonen-Absorption eine Anregung mit NIR-Photonen erlauben. Der Verbindungshalbleiter Zinkoxid (ZnO) ist aufgrund seiner herausragenden optischen Eigenschaften ein vielversprechender Kandidat für den Einsatz in solchen Bauteilen. Neben der großen elektronischen Bandlückenenergie von 3,3 eV besitzt ZnO zudem eine hohe Exzitationenbindungsenergie von 60 meV,

was eine hocheffiziente Lichtemission und hohe Ladungsträgerkonzentration aufgrund einer starken Exziton-Photonen-Kopplung ermöglicht [18–21]. Dies hat bereits zur Entwicklung von diversen optischen Bauteilen geführt, wie zum Beispiel UV-Laser [22], Einzelphotonenquellen [23, 24] und Polariton-Laser [25, 26], deren Betrieb auch bei Raumtemperatur möglich ist. Darüber hinaus weist ZnO starke nichtlineare optische Eigenschaften auf, die eine effiziente Multi-Photonen-Absorption zur Folge haben [27]. Mithilfe von Resonatoren aus PhCs, welche durch lokale Unterbrechungen der Periodizität erzeugt werden, können die nichtlinearen Effekte zusätzlich verstärkt werden [28, 29]. Da ZnO zudem mit für die Massenproduktion geeigneten Methoden in hoher Qualität hergestellt werden kann [30], ist es für den Einsatz als IR-getriebener UV-Emitter in integrierten Schaltkreisen mit kostengünstigen und hochentwickelten IR-Quellen prädestiniert. Da IR-Licht wegen seiner geringen Energie von weniger Materialien absorbiert wird als UV-Strahlung, ist zudem die Verwendung einer Vielzahl von Materialien für das Design der optischen Schaltkreise möglich.

In den letzten Jahren wurde durch die Verwendung moderner Lithografie- und Trockenätzverfahren die Herstellung kleiner Strukturen ermöglicht, die für ZnO-basierte PhC-Bauteile für den Einsatz im UV-Bereich erforderlich sind. Die Gruppe von Hui Cao beispielsweise demonstrierte die Emission im UV-Bereich aus 2D-ähnlichen PhCs, die aus einer strukturierten ZnO-Schicht auf einem Saphirsubstrat bestehen [31, 32]. Jedoch führt hier der schlechte Brechungsindexkontrast zwischen ZnO und dem optisch dichteren Saphir nicht nur zu optischen Verlusten, sondern auch zu einer schmaleren und zu niedrigeren Energien verschobenen photonischen Bandlücke [33, 34]. Um einen guten vertikalen Lichteinschluss zu ermöglichen, ist das Freistellen der ZnO-Schicht unerlässlich, was jedoch aufgrund der fehlenden, ausreichend selektiven Ätzchemie von typischen ZnO-Substraten wie Saphir eine große Herausforderung darstellt [35]. Zwar hat die Herstellung von 3D PhCs in Form von Opal-Strukturen die Einschränkungen durch eine größere photonische Bandlücke umgehen können [36], allerdings lassen sich diese nur schwer in photonische Schaltkreise integrieren.

Diese Arbeit präsentiert die Herstellung und Charakterisierung vollständig freistehender PhC-Membranen auf Basis von ZnO, welche die vielseitigen Möglichkeiten der Lichtmanipulation von PhCs mit den herausragenden optischen Eigenschaften von ZnO kombinieren. Neben einer maßgeschneiderten UV-Emission aus verschiedenen PhC-Resonatoren, ermöglichen die nichtlinearen Eigenschaften von ZnO sowohl die Anregung mit UV-, als

auch durch NIR-Laserstrahlung. Erreicht wird dies durch das Molekularstrahlepitaxie-Wachstum der ZnO-Emitterschicht auf einem thermisch oxidierten Silizium-Substrat. Das Freistellen erfolgt durch selektives Ätzen von Silizium, bei dem die ZnO-Schicht durch die Siliziumdioxid (SiO_2)-Schicht abgeschirmt wird. Auf diese Weise wird ein 3D Lichteinschluss durch die 2D PhC-Struktur in lateraler und den Brechungsindexkontrast in vertikaler Richtung erreicht [37]. Durch den Einsatz der Silizium-Technologie sind diese Strukturen nicht nur kostengünstiger herzustellen als auf herkömmlichen Substraten, sondern lassen sich zudem in bestehende optische Schaltkreise auf Silizium-Basis integrieren.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Im Anschluss an diese Einleitung werden in **Kapitel 2** die zum Verständnis notwendigen Grundlagen mit Fokus auf Licht-Materie-Wechselwirkungen behandelt. Nach einer kurzen Einführung wird zunächst beschrieben, wie mithilfe von photonischen Kristallen die Lichtpropagation beeinflusst werden kann und am Beispiel von 2D PhCs die Erzeugung von optischen Resonatoren erläutert. Im Anschluss folgt eine Beschreibung von nichtlinearen optischen Wechselwirkungen, bevor die relevanten Eigenschaften von ZnO präsentiert werden. Abschließend werden die essentiellen zum Einsatz kommenden Herstellungs- und Messmethoden sowie deren physikalische Hintergründe erläutert.

Kapitel 3 befasst sich mit der Simulation photonischer Kristall-Membranen. Ziel ist es vor allem, ein auf die Herstellung abgestimmtes und optimiertes Schicht- und PhC-Design zu treffen, was sowohl über 2D Vorüberlegungen, als auch durch komplette 3D Simulationen der PhC-Membranen erfolgt. Um eine möglichst präzise Vorhersage der Lage und energetischen Breite der photonischen Bandlücke zu ermöglichen, wird dabei ein auf experimentellen Daten basierender Algorithmus implementiert, um die Materialdispersion berücksichtigen zu können.

In **Kapitel 4** wird die Herstellung der PhC-Membranen vorgestellt, angefangen beim Wachstum des Schichtsystems. Hier wird insbesondere auf die Optimierung des ZnO-Wachstums auf SiO_2 eingegangen. Anschließend wird die Strukturierung des Schichtstapels zur Erzeugung von freistehenden PhC-Membranen erläutert. Weiterhin folgt die Vorstellung eines alternativen Herstellungsansatzes, bei dem vorstrukturierte PhC-Membranen aus SiO_2 mit ZnO überwachsen werden. Abschließend werden beide Methoden miteinander verglichen.

Die Untersuchung und das Design der Emission von PhC-Membranen ist Gegenstand

von **Kapitel 5**. Zu Beginn werden die photonischen Eigenschaften der Resonatoren charakterisiert, wobei insbesondere die dominanten Verlustmechanismen identifiziert werden. Darauf folgt die Demonstration von UV-Emission der PhC-Resonatoren durch NIR-Anregung. Im Anschluss werden die gewonnenen Erkenntnisse und entwickelten Methoden genutzt, um die gezielte Anpassung der photonischen Eigenschaften für eine maßgeschneiderte UV-Emission zu ermöglichen.

Den Abschluss bildet **Kapitel 6**, in dem die Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst werden und daran anknüpfend ein Ausblick auf mögliche, zukünftige Vorhaben gegeben wird.

KAPITEL 2

Physikalische Grundlagen

DURCH den Einsatz von photonischen Kristallen ist eine Manipulation der Lichtausbreitung möglich. Dabei wird vor allem die Erzeugung von photonischen Bandlücken ausgenutzt. Um die Eigenschaften und Auswirkung photonischer Kristalle zu verstehen, werden in diesem Kapitel zunächst die relevanten Grundlagen der Lichtpropagation in Materie erläutert, um darauf aufbauend die physikalischen Hintergründe photonischer Kristalle erklären zu können. Es folgt die Beschreibung von 2D PhC-Strukturen und den üblicherweise in optischen Schaltkreisen vorkommen PhC-Membranen. Da im Rahmen dieser Arbeit auch eine nichtlineare Anregung der ZnO-basierten PhC-Membranen erfolgt, werden im Anschluss nichtlineare optische Wechselwirkungen und die essentiellen Eigenschaften des Halbleiters ZnO beschrieben.

Weiterhin erfolgt hier eine Erläuterung der Methoden zur Herstellung und optischen Charakterisierung, deren physikalische Hintergründe essentiell für die Optimierung bzw. Anpassung des Prozesses oder die Interpretation der gewonnenen Messdaten sind. Dazu zählen konkret die Wachstumsmechanismen bei der Molekularstahlepitaxie, die Funktionsweise des reaktiven Ionenätzens und die physikalischen Prozesse sowie der Aufbau der Photolumineszenz-Spektroskopie.

2.1 Lichtpropagation in periodischer Materie

Bei PhCs handelt es sich im Allgemeinen um Systeme, bei denen in einer oder mehr Raumrichtungen eine periodische Modulation der dielektrischen Funktion vorliegt. Als Folge der dadurch entstehenden diskreten Translationsinvarianz entstehen ein oder mehrere Lücken in der Dispersionsrelation $\omega(\mathbf{k})$, also Frequenzbereiche, für die keine Lichtausbreitung möglich ist [3]. Um die Entstehung und Auswirkung dieser photonischen Bandlücke zu verstehen, werden zunächst die dafür relevanten Eigenschaften der Lichtpropagation

in homogener Materie präsentiert, bevor im Anschluss die herausragenden Eigenschaften photonischer Kristalle erläutert werden.

2.1.1 Licht in homogenen Medien

Im Allgemeinen lässt sich Licht als elektromagnetische Welle über die Maxwell-Gleichungen beschreiben, die den Zusammenhang zwischen elektrischen \mathbf{E} -Feldern, magnetischen \mathbf{B} -Feldern und ihren jeweiligen Quellen herstellen [38]. Im Vakuum gilt für die einzelnen Felder:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\varrho}{\varepsilon_0} \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (2.4)$$

Dabei steht ϱ für elektrische Ladungs- und \mathbf{j} für elektrische Stromdichte. Die beiden Feldkonstanten ε_0 und μ_0 beschreiben die elektrische und magnetische Leitfähigkeit im Vakuum. Für die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in Materie können mikroskopischen Größen wie Dipole \mathbf{p} und magnetischen Momente $\boldsymbol{\mu}$ das Verhalten der Welle beeinflussen. Diese werden durch die makroskopische Polarisation $\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_i \mathbf{p}_i$ und Magnetisierung $\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$ zusammengefasst. Unter der Annahme optisch linearer und isotroper Materialien ergibt sich so eine Beziehung zwischen dem elektrischen Feld \mathbf{E} und der dielektrischen Verschiebung \mathbf{D} :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.5)$$

$$= \varepsilon_0 \mathbf{E} + \chi_e \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.6)$$

$$= (1 + \chi_e) \varepsilon_0 \mathbf{E} \equiv \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (2.7)$$

mit der relativen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_r = 1 + \chi_e$ und elektrischen Suszeptibilität χ_e . In Analogie lässt sich über die relative Permeabilität $\mu_r = 1 + \chi_m$ mit der magnetischen Suszeptibilität χ_m das Magnetfeld \mathbf{H} mit der magnetischen Flussdichte \mathbf{B} verknüpfen. Werden nur diamagnetische Stoffe betrachtet, was für die meisten dielektrischen Materialien zutrifft, ist χ_m negativ mit $|\chi_m| \ll 1$ und somit $\mu_r = 1$, so dass insgesamt

gilt:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}. \quad (2.8)$$

Zur Beschreibung der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Material kann zudem davon ausgegangen werden, dass ein ungeladenes ($\rho = 0$) und isolierendes ($\mathbf{j} = 0$) Medium vorliegt. Dadurch vereinfachen sich die makroskopischen Maxwell-Gleichungen zu:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (2.9)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_r \mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (2.11)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (2.12)$$

Durch Anwendung des Rotationsoperators $\nabla \times$ auf die Gleichungen (2.11) und (2.12) ergeben sich nach entsprechenden Umformungen die Wellengleichungen für elektromagnetische Felder:

$$\Delta \mathbf{E} - \mu_r \mu_0 \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left(\Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{E} = 0 \quad (2.13)$$

$$\Delta \mathbf{H} - \mu_r \mu_0 \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left(\Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{H} = 0. \quad (2.14)$$

Allgemeine Lösungen dieser Gleichungen für eine beliebige Feldkomponente U sind ebene Wellen $U(\mathbf{r}, t) = U_0 \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\}$. Aufgrund der Beziehungen aus den Gleichungen (2.9) und (2.10) folgt zudem, dass der Wellenvektor \mathbf{k} , das \mathbf{E} -Feld und das \mathbf{H} -Feld zueinander orthogonal sind. Entsprechend breitet sich also Licht in Form einer transversalen Welle in einem homogenen und isotropen Medium mit Brechungsindex n mit einer in Bezug auf die Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 verringerten Geschwindigkeit $c = 1/\sqrt{\mu_r \mu_0 \varepsilon_r \varepsilon_0} = c_0/n$ aus.

2.1.2 Ortsabhängige dielektrische Funktion

Für die korrekte Beschreibung von PhCs muss eine ortsabhängige dielektrische Funktion $\varepsilon_r(\mathbf{r})$ in den makroskopischen Maxwell-Gleichungen berücksichtigt werden. Von Interesse

sind sowohl stehende, als auch propagierende elektromagnetischen Wellen, weshalb für beide Fälle das elektrische und magnetische Feld durch eine harmonische Zeitabhängigkeit ausgedrückt wird:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \exp(-i\omega t) \quad (2.15)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(\mathbf{r}) \cdot \exp(-i\omega t). \quad (2.16)$$

Ferner bedeutet dies, dass die partielle zeitliche Ableitung mit der Multiplikation von $-i\omega$ gleichzusetzen ist. Wird weiterhin von der Abwesenheit freier elektrischer Ladungen oder Ströme ausgegangen, vereinfachen sich die Gleichungen insgesamt zu:

$$\nabla \cdot [\varepsilon_r(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})] = 0 \quad (2.17)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.18)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - i\omega\mu_0\mathbf{H}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.19)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_r(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.20)$$

Dividieren durch $\varepsilon_r(\mathbf{r})$ und Anwendung der Rotation auf Gleichung (2.20) ergibt:

$$\nabla \times \left[\frac{1}{\varepsilon_r(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right] = -i\omega\varepsilon_0(\mathbf{r})\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (2.21)$$

Wegen den Gleichungen (2.19) und (2.20) ist es ausreichend, diese Gleichung nur für eine Feldkomponente zu betrachten. Das Entkoppeln der Felder ergibt dann die sogenannte *Master-Gleichung* [39]:

$$\nabla \times \left[\frac{1}{\varepsilon_r(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right] = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

In Analogie zu Elektronen kann diese Gleichung als Schrödinger-Gleichung für Photonen angesehen werden, weshalb üblicherweise ein linearer, hermitescher Operator $\hat{\Theta}$ definiert wird, sodass sich die Master-Gleichung in Form einer Eigenwertgleichung darstellen lässt:

$$\hat{\Theta} := \nabla \times \frac{1}{\varepsilon_r(\mathbf{r})} \nabla \times \quad \implies \hat{\Theta}\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

Liegt, wie bei PhCs, eine periodische Modulation von $\varepsilon_r(\mathbf{r})$ vor, können aufgrund des Bloch-Theorems die Eigenfunktionen als Produkt aus einer ebenen Welle $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ und einer Funktion $\mathbf{u}_k(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_k(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ gleicher Periodizität ausgedrückt werden [42]. Dabei ist \mathbf{R} der die Periodizität beschreibende Translationsvektor (siehe auch Anhang A für eine detaillierte Beschreibung der Translationsinvarianz). Aufgrund der Linearität der Master-Gleichung, kann diese mit einem neuen, ebenfalls hermiteschen Operator $\hat{\Theta}_k$ weiterhin als Eigenwertgleichung dargestellt werden:

$$\hat{\Theta}_k \mathbf{u}_k = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \mathbf{u}_k(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

Bei bekannter dielektrischer Struktur $\varepsilon_r(\mathbf{r})$ liefern die Eigenfunktionen $\mathbf{u}_k(\mathbf{r})$ dann die gesuchten Modenprofile und ω die Frequenzen der PhCs. Aus der Hermitizität des Operators $\hat{\Theta}_k$ folgt, dass die Eigenwerte ω^2/c^2 reell und demnach alle zu erhaltenen Frequenzen ebenfalls reell und nicht-negativ sind. Des Weiteren ist diese Eigenwert-Gleichung in konventionellen dielektrischen Medien linear, woraus eine wichtige Eigenschaft der PhCs folgt: die Skalierbarkeit der Eigenwerte. Sind beispielsweise Moden mit ihrer Frequenz für eine bestimmte dielektrische Konfiguration $\varepsilon(\mathbf{r})$ bekannt, so ergeben sich für einen um den Faktor s gestauchten beziehungsweise gestreckten photonischen Kristall mit dielektrischer Funktion $\varepsilon'(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r}/s)$ die entsprechenden Frequenzen zu $\omega' = \omega/s$. PhCs können folglich durch die Änderung der Größe bei gleichzeitigem Beibehalten der Geometrieverhältnisse gezielt für den gewünschten Spektralbereich angepasst werden. Insbesondere wird somit die photonische Bandlücke dadurch prinzipiell linear um denselben Faktor s verringert oder vergrößert, was bei geringfügigen Änderungen eine feine Verschiebung der Bandlücke ermöglicht. Dieser Effekt wird im Rahmen dieser Arbeit ausgenutzt, um die Energie der Resonator-Moden (siehe Abschnitt 2.2.3) in den Bereich der UV-Emission von ZnO zu bringen. In der Praxis sind PhCs allerdings nicht unendlich ausgedehnt und von der Umgebung, in der Regel Luft, beeinflusst. Zudem ist die dielektrische Funktion frequenzabhängig, wodurch diese Skalierung nur in gewissen Bereichen linear verläuft.

2.2 Photonische Kristalle

Mithilfe der modifizierten Master-Gleichung (2.24) ist es möglich, für Materialien mit einer periodisch modulierten, ortsabhängigen dielektrischen Funktion zu jedem Wel-

lenvektor \mathbf{k} die zugehörigen Eigenfrequenzen $\omega_{\mathbf{k},i}$ zu bestimmen. Somit können nun die optischen Eigenschaften von PhCs prinzipiell vollständig beschrieben werden. Je nachdem, ob diese Modulation in einer, zwei oder allen Richtungen vorliegt, handelt es sich um 1D, 2D oder 3D PhCs (vgl. Abb. 2.1).

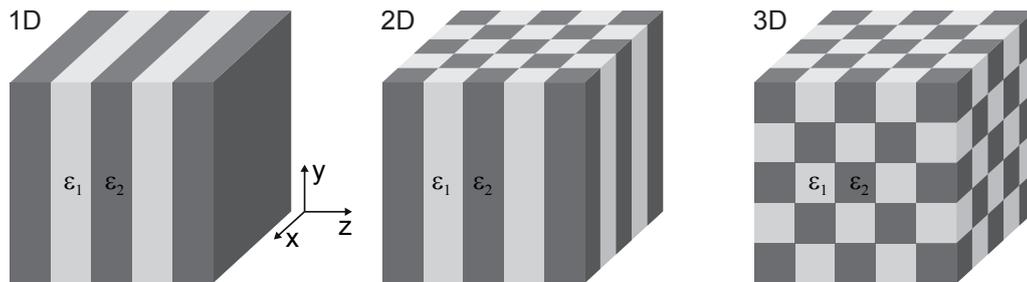


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer periodischen Modulation der dielektrischen Funktion in einer, zwei oder drei Dimensionen als Beispiel für die jeweiligen PhCs.

2.2.1 1D Photonische Kristalle

Um die Entstehung der wohl prominentesten Eigenschaft dieser Strukturen, die photonische Bandlücke (engl. *Photonic Bandgap*, PBG), zu verstehen, wird im Folgenden zunächst die Dispersionsrelation von 1D PhCs betrachtet. Dazu ist in Abb. 2.2a) zunächst die Dispersionsrelation von 1D PhCs betrachtet. Dazu ist in Abb. 2.2a) zunächst die Dispersionsrelation $\omega(k_z)$ eines homogenen Mediums unendlicher Ausdehnung, bei dem ohne Beschränkung der Allgemeinheit eine künstliche Periodizität in z -Richtung mit der Gitterkonstanten a angenommen werden kann, dargestellt. Aufgetragen ist die normierte Frequenz in Einheiten von $2\pi \frac{c}{a}$ gegen den ebenfalls normierten Wellenvektor k_z . Wie zu erwarten, verläuft die Dispersionsrelation $\omega(k) = \frac{c_0 k}{n}$ in Form einer Geraden mit der Steigung proportional zu $\frac{1}{n=1,5}$ (gestrichelte, schwarze Linie). Aus diesem Grund ist für einen intuitiven Vergleich der Brechungsindex anstelle von ϵ_r angegeben. Aufgrund der künstlichen Periodizität liegt eine Schar von Lösungen vor, was sich in der Wiederholung des Graphen nach einem ganzzahligen Vielfachen der Brillouin-Zone¹, also beispielsweise am Punkt $k_z = \frac{2\pi}{a}$ äußert. Zusätzlich sind gespiegelte Lösungen zu erkennen, welche auf die (künstliche) Symmetrie zurückzuführen ist. Somit befinden sich alle nicht-redundanten Lösungen innerhalb des Intervalls $[0, \frac{\pi}{a}]$, der irreduziblen Brillouin-Zone (IBZ).

¹ In Analogie zu Festkörperkristallen ist auch hier Brillouin-Zone die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters [41].

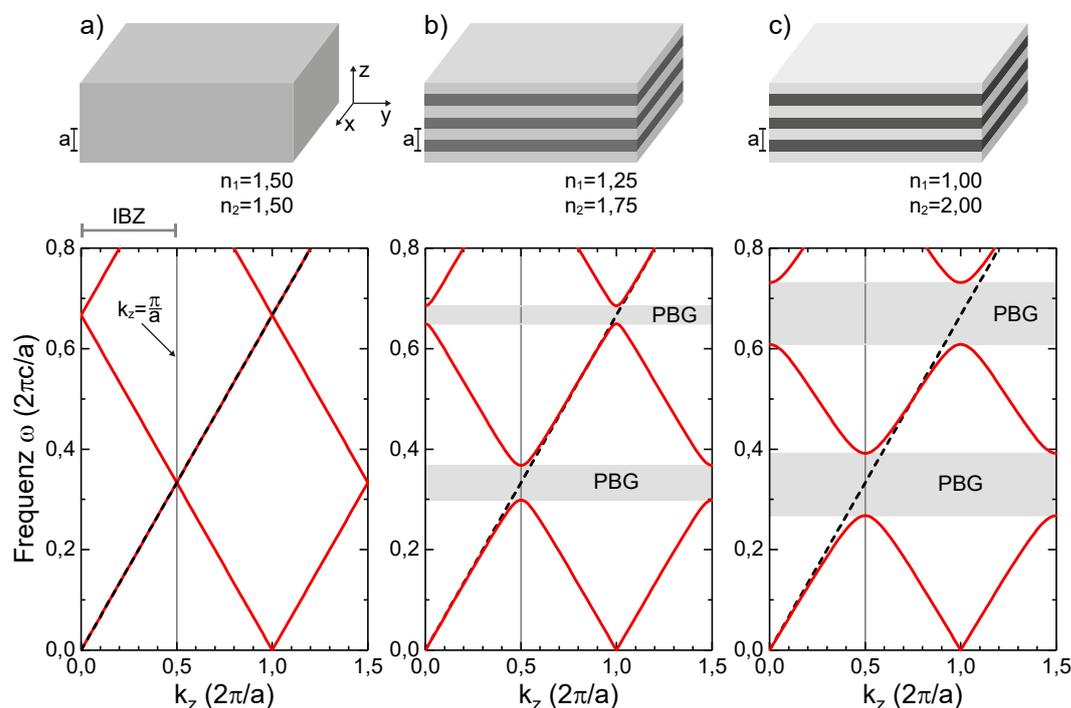


Abbildung 2.2: Banddiagramme von 1D PhCs mit a) keinem Brechungsindexkontrast (homogenes Medium), b) geringem und c) hohem Kontrast. Mit steigendem Brechungsindexkontrast, angedeutet durch verschiedene Grautöne der skizzierten Schichtstapel, vergrößert sich die photonische Bandlücke (PBG) am Rand der irreduziblen Brillouin-Zone (IBZ).

Die Abb. 2.2b) und c) zeigen jeweils die Dispersionsrelation für einen in z -Richtung periodischen Schichtstapel mit kleinem und größerem Indexkontrast und einer jeweiligen Schichtdicke von $0,5 a$. Dabei sind die Brechungsindizes so gewählt, dass sie im Mittel dem Wert von $n = 1,5$ des homogenen Mediums aus Abb. 2.2a) entsprechen. Dies führt dazu, dass für kleine Frequenzen der Verlauf zunächst der linearen Dispersionsrelation des homogenen Mediums folgt, welche ebenfalls durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet ist. Wie deutlich zu erkennen ist, knickt der Graph jedoch jeweils zum Rand der IBZ hin ab und erreicht dort einen Sattelpunkt, wodurch eine Lücke, die besagte PBG, entsteht. An diesem Punkt ist die Gruppengeschwindigkeit $v_g = \frac{\partial \omega(\mathbf{k})}{\partial k} = 0$, sodass die Moden die Form einer stehenden Welle in z -Richtung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 2 a$ haben. Aus Symmetriegründen sind die Wellenbäuche, also die Intensitätsmaxima, entweder in der Mitte des einen oder anderen Materials zentriert. Um seine Energie zu minimieren, ist das elektromagnetische Feld mit der niedrigeren Frequenz bevorzugt im optisch

dichteren Medium lokalisiert [43]. Als Folge haben beide Moden eine unterschiedliche Feldlokalisierung und somit Energie, wodurch es zur beobachteten Aufspaltung kommt. Somit ist auch ersichtlich, warum ein größerer Indexkontrast zu einer vergrößerten PBG führt, wie es in Abb. 2.2c) beobachtet werden kann. In beiden Fällen reicht der Unterschied allerdings aus, um die Ausbildung einer weiteren Lücke bei höheren Frequenzen zu ermöglichen.

2.2.2 2D Photonische Kristalle

Dieses Konzept kann auf zwei oder drei Dimensionen übertragen werden, wenn die ortsabhängige dielektrische Funktion eine periodische Modulation in zwei oder drei Richtungen aufweist. Bei 3D PhCs ist neben der Kontrolle bei der Herstellung der gezielte Einbau von Defekten schwierig. In optischen Schaltkreisen kommen daher typischerweise Hybridstrukturen aus dielektrischen Wellenleitern und 2D PhCs zu Einsatz. Diese PhC-Membranen bieten ebenfalls einen 3D Lichteinschluss und zeichnen sich durch mehr Flexibilität und eine vergleichsweise weniger aufwändige Herstellung aus, was insbesondere die Realisierung der für einen Schaltkreis grundlegenden Strukturen zur Führung, Aufteilung und Schaltung von Licht ermöglicht. Daher wird sich im Folgenden auf diese Strukturen beschränkt.

Die diskrete Translationsinvarianz kann über den Translationsvektor $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + \ell \mathbf{a}_3$ ausgedrückt werden (vgl. Anhang A), wobei hier $n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$ und $\ell \in \mathbb{R}$ sind. Prinzipiell können über die Wahl der Gittervektoren \mathbf{a}_i beliebig viele Gitter konstruiert werden, für die allerdings nicht immer eine PBG existiert. Die zwei prominentesten Strukturen für die größte PBG [39] sind in Abb. 2.3 dargestellt. Dabei handelt es sich bei a) um kreisförmige Bereiche (ε_1) in periodischer, hexagonaler Anordnung, die von einem optisch dichteren Material, in diesem Fall ZnO (ε_2) umgeben sind. Für einen möglichst hohen Kontrast und wegen einer vereinfachten Herstellbarkeit, bestehen solche Strukturen, wie auch in dieser Arbeit, in der Regel aus einzelnen Luftlöchern/-säulen im dielektrischen Material. Umgekehrt bilden in Abb. 2.3b) die quadratisch angeordnete Zylinder aus dem optisch dichteren Material (ε_2) einen PhC. Die aus diesen Gittern resultierenden Brillouin-Zonen (hellgrau) sind zusammen mit der jeweiligen IBZ (dunkelgrau) im reziproken Raum, der über die Gittervektoren k_x und k_y aufgespannt wird, dargestellt. In z -Richtung kann wegen der kontinuierlichen Translationsymmetrie die z -Komponente jeden beliebigen Wert annehmen, wobei es sich bei den Lösungen in dieser Richtung um ebene Wellen

handelt (vgl. Anhang A). Es ist also wie beim 1D-PhC ausreichend, k_{\parallel} entlang des Rands der IBZ zu betrachten, was zu den abgebildeten Banddiagrammen führt.

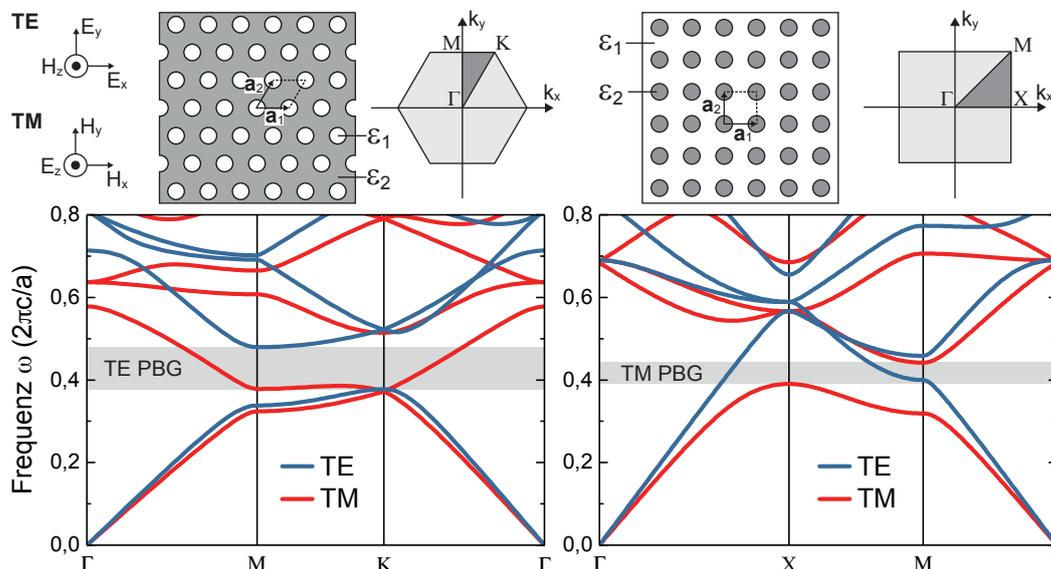


Abbildung 2.3: Banddiagramme der skizzierten 2D PhCs. Links: Hexagonal angeordnete Luftlöcher ($\epsilon_1 = 1$, Radien-Abstandverhältnis $r/a = 39\%$) mit der Gitterkonstanten a in einem dielektrischen Material ($\epsilon_2 = 4,5$). Rechts: quadratische Anordnung von dielektrischen Säulen ($\epsilon_1 = 4,5$, $r/a = 26\%$) in Luft ($\epsilon_2 = 1$). Aufgetragen ist die Dispersionsrelation ω entlang der IBZ, die durch die jeweiligen Symmetriepunkte aufgespannt wird (dunkelgraue Fläche). Aufgrund der Geometrie kann zwischen transversal elektrischen (TE, blau) und magnetischen (TM, rot) Moden unterschieden werden.

In diesen Strukturen herrscht eine Inversionssymmetrie bezüglich der Ebene mit $z = 0$. Da es sich beim \mathbf{H} -Feld wegen der Lorentz-Kraft um einen axialen Vektor handelt, haben das \mathbf{H} - und \mathbf{E} -Feld ein unterschiedliches Transformationsverhalten, weshalb zwei unabhängige Polarisierungen existieren. Die Eigenfunktionen können in diesem Fall unterschieden werden zwischen TE-Moden (transversal elektrisch), bei denen das \mathbf{E} -Feld in der Spiegelebene liegt und in TM-Moden (transversal magnetisch), bei denen entsprechend das \mathbf{H} -Feld in der Ebene liegt (vgl. Skizze in Abb. 2.3). Wie in Abb. 2.3 zu erkennen existiert die PBG jeweils nur für eine Polarisierung. Da TM-Lücken favorisiert in Strukturen mit isolierten Regionen mit hohem ϵ_r entstehen und sich TE-Moden eher in verbundene Strukturen ausbilden, ist für die hexagonale Anordnung von Löchern die Bildung einer vollständigen PBG, also für beide Polarisierungen in bestimmten Konfigurationen (hoher Kontrast, großes Radien-Abstand-Verhältnis) prinzipiell möglich [39]. Natürlich weisen

diese Strukturen in der Realität keine unendliche Ausdehnung in z -Richtung auf. Eine theoretische Betrachtung der Auswirkungen einer finite Membran-Dicke in Kombination mit einer periodisch modulierten dielektrischen Funktion auf die Lichtpropagation befindet sich im Anhang A. Eine konkrete Untersuchung des Einflusses der Membran-Dicke, insbesondere der ZnO-Schicht, auf die photonischen Eigenschaften ist Gegenstand von Kapitel 3.

2.2.3 Defekte in 2D photonischen Kristallen

Zum Abschluss werden die Resonatoreigenschaften von PhCs am 2D Beispiel erläutert. Eine Störung der Periodizität des PhC-Gitters durch das Einbringen von Defekten führt lokal zu einer Veränderung der PBG und kann dort die Lichtausbreitung ermöglichen. Ähnlich zu Defekten in Halbleiterkristallen äußert sich dies durch spezifische Zustände innerhalb der PBG, also Frequenzen, bei denen die photonische Zustandsdichte gegenüber dem Fall ohne Defekt von Null verschieden ist (vgl. Abb. 2.4) [45].

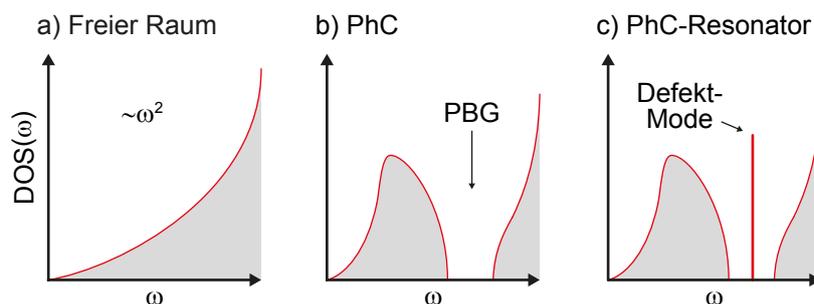


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der photonischen Zustandsdichte $DOS(\omega)$ a) im freien Raum, b) im PhC-Gitter mit photonischer Bandlücke (PBG) und c) im PhC mit Defekt (frei nach [46]).

Da die entsprechenden Lichtwellen weiterhin am umliegenden PhC-Gitter gestreut werden, können je nach Defekt auf diese Weise verschiedene photonische Resonatoren oder Wellenleiter erzeugt werden. Entsprechend der Art des PhCs werden diese beispielsweise durch weggelassene Säulen oder Löcher konstruiert. Somit kann ein solcher Defekt die gleiche Dimension haben wie das PhC-Gitter, oder nur entlang einer Richtung vorliegen. In Abb. 2.5a) und b) sind Beispiele für sogenannte H- und L-Resonatoren für einen hexagonalen 2D PhC gezeigt. Diese werden allgemein durch ihren Typ und die Anzahl der fehlenden Elemente klassifiziert. Beim dargestellten H2-Resonator fehlen demnach zwei radiale Anordnungen von Löchern und entsprechend fünf entlang einer Kristallrichtung

beim L5-Resonator. Lineare Defekte werden auch genutzt, um die Lichtausbreitung über eine definierte Strecke zu steuern. Dies ist vor allem nützlich in der integrierten Optik, da auf diese Weise Leiterbahnen für Lichtwellen, wie der in Abb. 2.5c) skizzierte Strahlteiler, erzielt werden können [47, 48].

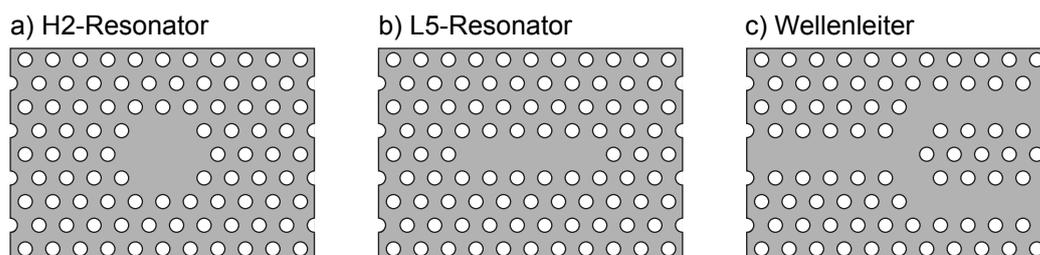


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung verschiedener Resonatortypen für 2D PhCs durch Einbringen von Defekten in das PhC-Gitter.

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene H- und L-Defekte zur Erzeugung von Resonator-Moden eingesetzt. Letztere werden über ihren Gütefaktor charakterisiert, welcher antiproportional zur Lebensdauer der Mode ist und somit ein Maß für die Qualität des erreichten Lichteinschlusses darstellt [46]. Dieser intrinsische Gütefaktor Q_{intr} eines idealen PhC-Resonators ist durch Strahlungsverluste limitiert, die auf evaneszente Feldanteile aufgrund der finiten Ausdehnung der Schicht und auf das ebenfalls endliche PhC-Gitter zurückzuführen sind. Da innerhalb der PBG nur komplexe Werte für \mathbf{k} existieren, wird die Lichtwelle ab der Grenzfläche exponentiell abklingen, weshalb der PhC eine gewisse Anzahl an Perioden, in der Regel mindestens fünf, aufweisen muss, um die Kopplung mit strahlenden Moden außerhalb der PhC-Struktur ausreichend zu reduzieren [39]. Andererseits kann dies auch bewusst zur Kopplung mit benachbarten Resonatoren und Wellenleitern genutzt werden [11, 49].

Zusätzliche optische Verluste entstehen in der Realität durch herstellungsbedingte Abweichungen der PhC-Geometrie wie zum Beispiel Fluktuationen der Lochabstände oder -radien, aber auch Verjüngungen und Rauheit der Seitenwände der Löcher [50]. Diese werden im externen Gütefaktor Q_{ext} zusammengefasst, sodass sich der gesamte Gütefaktor Q_{tot} über die Beziehung

$$Q_{\text{tot}}^{-1} = Q_{\text{intr}}^{-1} + Q_{\text{ext}}^{-1} \quad (2.25)$$

ausdrücken lässt. Eine ausführliche Analyse der dominanten Verlustmechanismen der

hergestellten PhC-Membranen erfolgt in Abschnitt 5.1.2.

2.3 Nichtlineare optische Wechselwirkungen

In Abschnitt 2.1.1 ist der Zusammenhang zwischen der elektrischen Verschiebung \mathbf{D} und dem elektrischen Feld \mathbf{E} , welches in dielektrischen Medien Dipolmomente erzeugt, über die makroskopische Polarisation \mathbf{P} hergestellt worden (vgl. Gleichung (2.6)). Dabei wurden optisch lineare und isotrope Materialien angenommen, weshalb \mathbf{P} proportional und parallel zu \mathbf{E} ist und sich die Beziehung zu $\mathbf{P} = \chi \varepsilon_0 \mathbf{E}$ vereinfacht. Im Allgemeinen ist die Polarisation allerdings anisotrop und nichtlinear [38]. Die Entwicklung von \mathbf{P} nach \mathbf{E} liefert:

$$\frac{1}{\varepsilon_0} P_i(\mathbf{E}) = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots, \quad (2.26)$$

wobei die $\chi^{(i)}$ Tensoren $(i + 1)$ -ter Stufe sind. Ist das Material isotrop und linear, kann die Entwicklung nach dem ersten Term abgebrochen werden und es gilt $\chi_{ij}^{(1)} = \chi \delta_{ij}$. Dies führt zur bekannten linearen Polarisation $\mathbf{P} = \chi \varepsilon_0 \mathbf{E}$, weshalb $\chi^{(1)}$ auch als lineare Polarisierbarkeit bezeichnet wird [38].

Bei anisotropen Materialien oder hohen Feldstärken müssen zusätzlich die Suszeptibilitäten zweiter und höherer Ordnung berücksichtigt werden, wobei die geraden Ordnungen bei Inversionssymmetrie verschwinden. Dies wird deutlich am Beispiel der vereinfachten nichtlinearen Polarisation zweiter Ordnung

$$\mathbf{P}_2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E}. \quad (2.27)$$

Eine Änderung des Vorzeichens der Felder muss aus Symmetriegründen auch das Vorzeichen der Polarisation ändern:

$$-\mathbf{P}_2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} (-\mathbf{E})(-\mathbf{E}) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E}, \quad (2.28)$$

wodurch $-\mathbf{P}_2 = \mathbf{P}_2$ gelten muss. Dies ist jedoch nur erfüllt, wenn $\chi^{(2)} = 0$ ist, weshalb in Flüssigkeiten, Gasen und entsprechenden, beispielsweise kubischen Kristallstrukturen keine optische Wechselwirkung zweiter Ordnung erlaubt ist [51]. In Analogie gilt für die dritte Ordnung jedoch, dass aufgrund der ungeraden Potenz das negative Vorzeichen nicht

verschwindet. Somit sind entsprechende Wechselwirkungen dritter Ordnung unabhängig von der vorliegenden Struktur möglich. Allerdings ist $\chi^{(3)}$ in der Regel um Größenordnungen kleiner als $\chi^{(2)}$ ($\chi^{(2)} \sim 10^{-12}$ m/V und $\chi^{(3)} \sim 10^{-21}$ m²/V²) [38]. Zinkoxid weist eine nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur auf, weshalb hier auch nichtlineare Effekte zweiter Ordnung, wie zum Beispiel die Frequenzverdopplung genutzt werden können (vgl. Abschnitt 2.4). Auf Wechselwirkung höherer Ordnungen wird an dieser Stelle nicht eingegangen, da im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich nichtlineare Prozesse dritter Ordnung genutzt werden.

Im Regime der nichtlinearen Optik gilt zwar weiterhin das Superpositionsprinzip für die elektromagnetischen Felder, allerdings ist die Materialantwort nichtlinear, da die Polarisation mit verschiedenen Frequenzen schwingen kann. Als Konsequenz bleibt die Frequenz einer Welle nicht mehr unbedingt erhalten. Dies kann an einem vereinfachten Beispiel mit skalaren Größen und einer monochromatischen, ebenen Welle der Form $E(t) = \frac{1}{2}E_0 \cos(\omega t) + c.c.$ gezeigt werden. Für die Polarisation aus Gleichung (2.26) ergibt sich dann die Beziehung

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t)] + \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 [\cos(3\omega t) + 3 \cos(\omega t)] + \dots \quad (2.29)$$

Der erste Summand ist die bekannte lineare Antwort des Systems, die zu einer Welle gleiche Frequenz mit einer Amplitude proportional zu E_0 führt (vgl. Abb. 2.6a)). Wie zu erkennen ist, erzeugt der Summand mit der Suszeptibilität zweiter Ordnung neben einem zeitlich konstanten Anteil auch ein Term, der mit der doppelten Frequenz 2ω des Feldes schwingt und dessen Amplitude quadratisch ansteigt. Da der konstante Teil beim Einsetzen in die nichtlineare Wellengleichung¹ aufgrund der Zeitableitung verschwindet, werden aus dem nichtlinearen Medium also elektromagnetische Wellen emittiert, deren Frequenz gegenüber der einfallenden Welle verdoppelt ist (vgl. Abb. 2.6b)). Dieser Vorgang wird als Frequenzverdopplung (engl. *Second Harmonic Generation*, SHG) bezeichnet

1 Die nichtlineare Wellengleichung wird über das Einsetzen der nichtlinearen Polarisation (Gleichung (2.26)) in Gleichung (2.5) hergeleitet. Daraus ergibt sich eine inhomogene Differentialgleichung, die gegenüber der linearen Wellengleichung die zweite zeitliche Ableitung des nichtlinearen Anteils der Polarisation als Quellterm enthält (siehe zum Beispiel [51]).

und findet beispielsweise beim Konvertieren der Infrarotstrahlung eines Nd:YAG-Lasers (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) über einen optisch nichtlinearen Kristall in den grünen Spektralbereich Anwendung [52]. Neben der Frequenzverdopplung sind weitere nichtlineare Wechselwirkungen, wie die Summen- oder Differenzfrequenzerzeugung möglich, wenn zwei Wellen verschiedener Frequenz eingestrahlt werden. Da diese im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht von Belang sind, wird auf eine detaillierte Diskussion an dieser Stelle verzichtet und auf entsprechende Literatur verwiesen (zum Beispiel [51]).

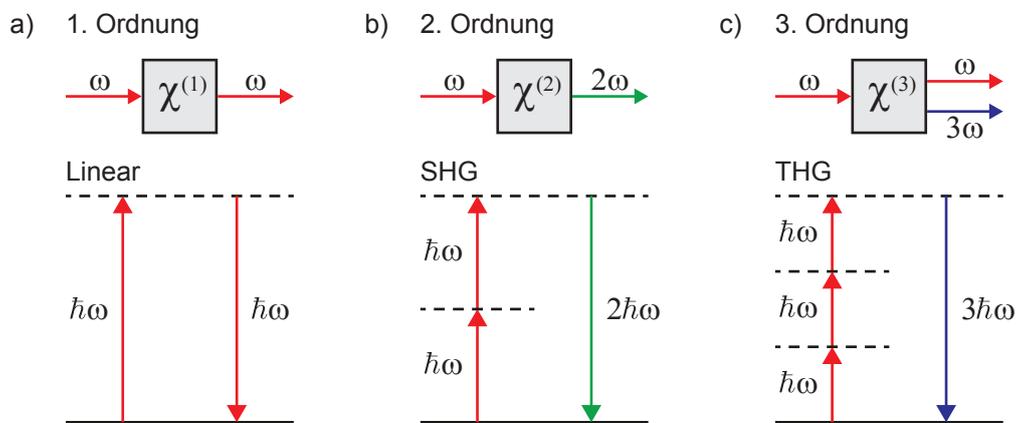


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der optischen Wechselwirkungen 1., 2. und 3. Ordnung nichtlinearer Materialien.

Relevant sind allerdings die Wechselwirkungen dritter Ordnung, die durch den Summanden mit $\chi^{(3)}$ beschrieben werden. Dort ergibt sich neben der ursprünglichen Frequenz ω zusätzlich ein Term der Frequenz 3ω , der zur Erzeugung einer Welle mit der dreifachen Frequenz führt (vgl. Abb. 2.6c)). Für beide steigt die Amplitude entsprechend der Ordnung mit der dritten Potenz. Analog zur SHG wird dieser Vorgang als Frequenzverdreifung (engl. *Third Harmonic Generation*, THG) bezeichnet und ermöglicht beispielsweise die Umwandlung von infraroter in UV-Strahlung.

Neben der Erzeugung von elektromagnetischen Wellen mit vervielfachter Frequenz ermöglichen die nichtlinearen Eigenschaften zudem die simultane Absorption einer entsprechenden Anzahl an Photonen, um einen atomaren oder molekularen Übergang zu induzieren, der allein mit der einfachen Energie $\hbar\omega$ nicht möglich wäre. Die Beschreibung dieser Multi-Photon-Absorption (MPA) kann als Spezialfall Fermis Goldener Regel mithilfe

der Übergangsrate R eines Elektrons zwischen zwei Zuständen erfolgen [51]:

$$R = \frac{\sigma I}{\hbar\omega}, \quad (2.30)$$

wobei I die Intensität des Laserlichts, $\hbar\omega$ die Energie des Photons und σ der Absorptionsquerschnitt ist. Letzterer ist nur in der linearen Optik konstant und skaliert bei nichtlinearen Prozessen zusätzlich mit der Intensität. Für einen Prozess n -ter Ordnung gilt somit:

$$\sigma_{\text{MPA}} = \sigma^{(n)} I^{(n-1)} \quad \implies R_{\text{MPA}} = \frac{\sigma^{(n)} I^n}{\hbar\omega} \quad (2.31)$$

Die Koeffizienten $\sigma^{(n)}$ beschreiben dabei die Effizienz der Multi-Photon-Absorption und haben im Allgemeinen sinkende Werte für steigende Ordnungen. Aufgrund der hohen nichtlinearen Suszeptibilitäten von ZnO ist es jedoch möglich, Interbandübergänge trotz einer großen Bandlücke mittels Drei-Photonen-Absorption anzuregen. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit ausgenutzt, um die UV-Strahlung der PhC-Membranen durch Photonen aus dem nahen Infrarotbereich zu erzeugen.

2.4 Zinkoxid

Als optisch aktive, also emittierende Schicht der PhC-Membranen wird der binäre Gruppe II-VI-Verbindungshalbleiter ZnO eingesetzt. Aufgrund der großen, direkten Bandlücke von $(3,37 \pm 0,01)$ eV bei Raumtemperatur [53] zählt ZnO zu den sogenannten *Wide-Bandgap*-Halbleitern und ist somit als Quelle für UV-Strahlung geeignet. Zusätzlich ermöglicht die vergleichsweise hohe Exzitonenbindungsenergie von 59 meV [54] die Nutzung exzitonicer Effekte auch bei Raumtemperatur. So konnten beispielsweise bereits Exzitonen- [22, 53] und Polariton-Laser [25, 26] realisiert sowie die Erzeugung von Exziton-Polariton-Kondensaten [55] demonstriert werden. Darüber hinaus sind dadurch auch nichtlineare Prozesse wie die THG oder Zwei- beziehungsweise Multi-Photonen-Absorption verstärkt. Die fehlende Inversionssymmetrie des natürlichen ZnO-Gitters resultiert zudem in einer hohen Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ [56], wodurch die Möglichkeit zur SHG ZnO für den Einsatz als IR-getriebene UV-Quelle prädestiniert.

Obwohl ZnO auch in kubischer Kochsalz- oder Zinkblende-Struktur kristallisieren kann, stellt die Wurtzit-Struktur die natürliche und somit thermodynamisch stabile

Konfiguration dar [53]. In dieser Form sind jeweils vier Atome der einen Spezies in tetraedrischer Koordination um das Atom der anderen angeordnet. Die Einheitszelle wird dann durch die drei Gitterkonstanten $a_1 = a_2 = a_3 = 3,249 \text{ \AA}$ in der Ebene und durch $c = 5,2042 \text{ \AA}$ in z -Richtung aufgespannt (vgl. Abb. 2.7) [54]. Aufgrund eines starken ionischen Bindungsanteils, bildet sich zwischen den Zn^{2+} - und O^{2-} -Ionen eine Polarität entlang der c -Achse aus. Per Konvention ist die Oberfläche Zn-polar und die Kristallorientierung positiv ($[0001]$), wenn auf ein Zn-Atom ein O-Atom folgt. Umgekehrt liegt bei negativer $[000\bar{1}]$ -Richtung eine O-Polarität vor [53]. Beide Richtungen zeigen ein unterschiedliches Wachstum und Ätzverhalten [30].

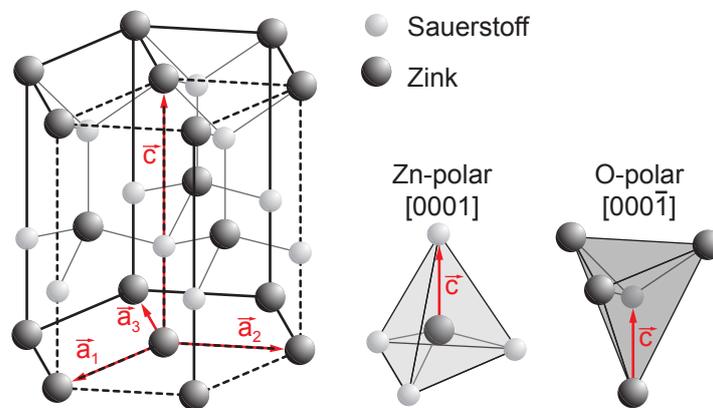


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von ZnO. Neben der Einheitszelle (gestrichelte Linien) sind die zwei möglichen Polaritäten dargestellt.

Dünne Schichten, wie sie für photonische und optoelektronische Bauteile interessant sind, können Halbleiter-typisch mittels Molekularstrahlepitaxie gewachsen werden [53, 57]. Da mit dieser Methode im Allgemeinen die höchste Kristallqualität erreicht wird (vgl. Abschnitt 2.6), werden die ZnO-Schichten im Rahmen dieser Arbeit auf diese Weise hergestellt. Allerdings können auch durch Verfahren wie der gepulsten Laserdeposition (PLD) oder dem Magnetronspütern, die auf der physikalischen Gasphasenabscheidung beruhen, Schichten hoher Qualität erzeugt werden [30, 58]. Aufgrund des stark c -Achsenorientierten Wachstums wurden zudem durch den Einsatz von Volumenprozessen wie der chemischen Gasphasenabscheidung ebenfalls hochwertige Schichten abgeschieden [53], was eine vergleichsweise kostengünstige Massenproduktion ermöglicht. Größere ZnO-Einkristalle, zum Beispiel für die Verwendung als Substrate können hydrothermal

gewachsen werden [59].

2.5 Photolumineszenz-Spektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Methoden zur Untersuchung der hergestellten Proben eingesetzt. Dabei erfolgt die strukturelle Analyse maßgeblich durch Rasterelektronenmikroskopie (REM), während die photonischen Eigenschaften der Proben überwiegend durch Photolumineszenz-Spektroskopie charakterisiert werden. Allgemein handelt es sich bei der Lumineszenz um elektromagnetische Strahlung eines atomaren oder molekularen Systems, die bei der Relaxation energetisch angeregter Zustände emittiert wird [38]. Eine solche Anregung kann beispielsweise durch elektrische Felder (Elektrolumineszenz), chemische Reaktionen (Bio- und Chemolumineszenz) oder energiereiche Elektronen (Kathodolumineszenz) erfolgen.

Bei der Photolumineszenz (PL) wird ein System durch die Absorption von Photonen zum Leuchten gebracht. Aufgrund des inneren Photoeffekts wird dabei ein Elektron energetisch vom Valenzband in das Leitungsband angehoben, wenn die Energie des absorbierten Photons $E_{\text{ph}} = \hbar\omega$ mindestens so groß wie die elektronische Bandlückenenergie E_G des Materials ist. Aufgrund der ebenfalls geltenden Impulserhaltung, erfolgt dieser induzierte Übergang im $E(\mathbf{k})$ -Diagramm senkrecht, also bei gleichem \mathbf{k} , welches nicht zwangsweise der Γ -Punkt [$\mathbf{k} = (0,0,0)$] sein muss. Bei einer solchen Anregung mit einer größeren Energie als E_G , wird das Elektron über die Leitungsbandkante hinaus angehoben, weshalb dieser Prozess als Überbandanregung bezeichnet wird. In diesem Fall relaxieren das Elektron und das frei gewordene Loch im Valenzband innerhalb kürzester Zeit ($\tau_{\text{Relaxation}}$) durch Stoßprozesse strahlungsfrei zum Minimum des Leitungsbandes bzw. Maximum des Valenzbandes. Dort sind diese aufgrund der thermischen Energie E_T bei geringen Ladungsträgerdichten Maxwell-Boltzmann verteilt. Nach einer gewissen Zeit τ_{PL} an der Bandkante rekombiniert das Elektron-Loch-Paar (e,h) unter der Emission eines Photons mit der Energie $\hbar\omega = E_{\text{PL}} = E_G + E_T$ (vgl. Abb. 2.8). Da die Verweildauer τ_{PL} deutlich größer ist als $\tau_{\text{Relaxation}}$, erfolgt die Rekombination stets an den Bandkanten. Die spektroskopische Messung der auf diese Weise emittierten Photonen lässt demnach Rückschlüsse über die Bandlücke zu, die eine für das System charakteristische Größe darstellt. In der Regel ist die temporäre Anregung der Elektronen durch Photonen zudem zerstörungsfrei und somit eine häufig genutzte Methode zur Analyse von Halbleitern.

Darüber hinaus können in einem Halbleiter weitere Rekombinationsprozesse beobach-

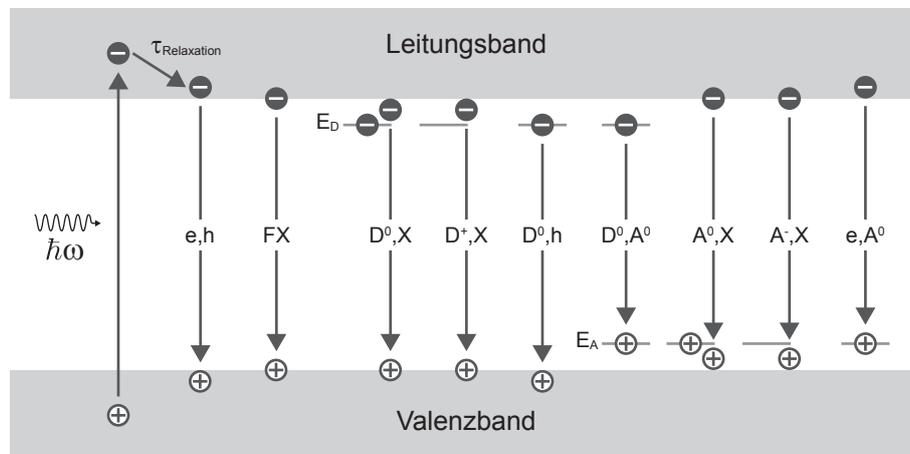


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Prinzips der Photolumineszenz mit intrinsichen und extrinsichen Rekombinationsmöglichkeiten.

tet werden, die sich intrinsichen und extrinsichen Übergängen zuordnen lassen. Zu den intrinsichen gehört neben der Bandkantenlumineszenz auch die Rekombination eines freien Exzitons (FX). Letzteres ist ein instabiles Quasi-Teilchen, dass aus einem durch Coulomb-Wechselwirkung aneinander gebundenen Elektron-Loch-Paar besteht. Aufgrund der Bindung kommt es zu einer Absenkung der Energie $\hbar\omega = E_{\text{PL}} = E_G - E_X$ des emittierten Photons, die in Abb. 2.8 durch einen verringerten Abstand von Elektron und Loch angedeutet ist. Je nach Bindungsstärke wird zwischen stark gebundenen Frenkel-Exzitonen, die eng aneinander lokalisiert sind und schwach gebundenen, weiter entfernten Wannier-Mott-Exzitonen unterschieden [60].

Extrinsische Übergänge liegen vor, wenn die Rekombination der Exzitonen in Verbindung mit Störstellen im Kristallgitter erfolgt (vgl. Abb. 2.8). Die Energie des emittierten Photons gibt Aufschluss über die Art der Störstelle und kann zur Identifizierung von Fremdatomen oder bewusst eingebauten Dotieratomen dienen. Ein Donatoratom trägt beispielsweise ein zusätzliches Elektron zum Gitter bei und erzeugt dadurch ein Energieniveau E_D knapp unterhalb der Leitungsbandkante, welches elektrisch neutral ist, solange es mit diesem Elektron besetzt ist (D^0). Wird das Donatoratom ionisiert, verbleibt ein positiv geladener, ortsfester Atomrumpf an diesem Gitterplatz (D^+). In beiden Fällen können sich Exzitonen an diese Störstelle binden, was zu einer weiteren Verringerung der emittierten Photonenenergie bei Rekombination (D^0,X und D^+,X) führt. Daneben ist auch eine Rekombination des zusätzlichen Elektrons aus dem Donatorniveau E_D mit

Löchern im Valenzband (D^0, h) oder im Akzeptorniveau möglich. Letzteres entsteht durch Akzeptoratome (D^0, A^0), welche ein Störstellenniveau für Löcher E_A knapp oberhalb des Valenzbandes bilden. Exzitonen können sich hier in analoger Weise binden, was ebenfalls zu einer Verringerung der emittierten Photonenenergie führt. Außerdem ermöglicht das Akzeptorniveau die Rekombination eines ungebundenen Elektrons aus dem Leitungsband mit einer Fehlstelle im Akzeptorniveau (e, A^0). [38, 60]

Energieniveaus nahe den Bandkanten werden als flache Störstellen bezeichnet. Neben den zuvor beschriebenen Effekten, können zudem durch mehrfach geladene Donatoren oder Akzeptoren und weitere Gitterdefekte wie Versetzungen, Fehlstellen oder Einschlüsse zusätzliche Störstellenniveaus erzeugt werden. Diese liegen meist in der Mitte der Bandlücke und werden daher als tiefe Störstellen bezeichnet. Im zugehörigen PL-Spektrum unterscheiden sich diese Übergänge somit deutlich von der Emission nahe Bandkante. Für den Halbleiter Zinkoxid handelt es sich bei der Defektlumineszenz tiefer Störstellen (engl. *Deep Level Emission*, DLE) um Zink- [61] oder Sauerstoff-Fehlstellen [62].

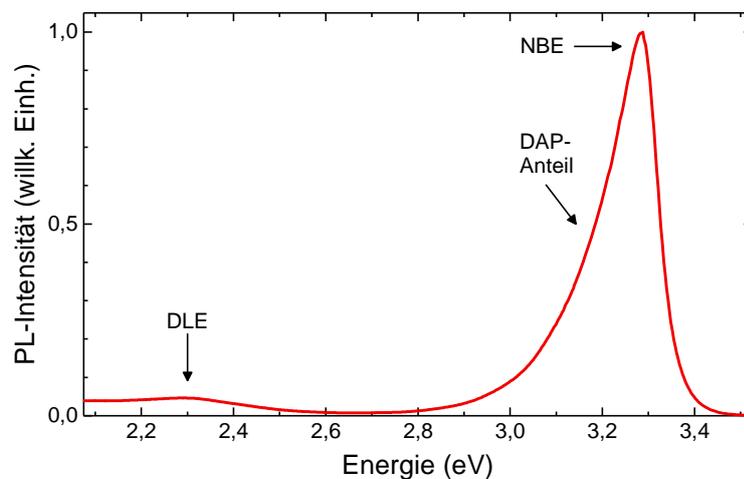


Abbildung 2.9: Typisches Photolumineszenz-Spektrum von Zinkoxid. Neben der Defektlumineszenz tiefer Störstellen (DLE) um 2,3 eV ist die bandlückennahe UV-Emission (NBE) bei etwa 3,3 eV zu erkennen, die durch thermische Effekte und flache Störstellen verbreitert ist.

Abbildung 2.9 zeigt ein typisches PL-Spektrum von ZnO bei Raumtemperatur. Im niederenergetischen Bereich um 2,3 eV ist eine breite DLE zu erkennen. Die UV-Emission setzt sich prinzipiell aus den oben beschriebenen, strahlenden Rekombinationen zusammen. Aufgrund der thermischen Linienverbreiterung und der Temperaturabhängigkeit der Energieniveaus, lassen sich die einzelnen Übergänge ab gewissen Temperaturen jedoch

nicht mehr voneinander unterscheiden. Dadurch ergibt sich insgesamt eine relativ breite UV-Emission, deren Maximum sich beim ZnO-Einkristall in der Regel auf ungefähr 3,28 eV verschiebt.

Unter Berücksichtigung der Exzitonenbindungsenergie von 60 meV wird wegen der Bandlücke von 3,37 eV bei Raumtemperatur allerdings ein Emissionsmaximum bei 3,31 eV erwartet, wie sie auch mittels Reflexionsspektroskopie gemessen werden [63]. Diese Diskrepanz lässt sich durch eine Wechselwirkung der Exzitonen mit Phononen erklären. Bei PL-Messungen über 130 K ist das Maximum durch die LO-Phononen-Repliken 1. Ordnung des freien Exzitons bestimmt [63, 64]. Dies sind im Allgemeinen phononenunterstützte Rekombinationen von Exzitonen, die als zusätzliche, niederenergetische Peaks im Abstand ganzzahliger Vielfachen der Phononenenergie im Tieftemperaturspektrum zu erkennen sind [65]. In Verbindung mit der Rekombination freier Exzitonen ergibt sich daraus im Bereich der Bandlückenenergie eine gemeinsame Emissionslinie, die als NBE (engl. *Near Bandgap Emission*, NBE) bezeichnet wird.

Auf der niederenergetischen Seite ist die Identifikation der zugrunde liegenden Rekombinationen dadurch erschwert, dass in diesem Bereich mehrere Übergänge liegen, die ebenfalls thermisch verschoben und verbreitert werden. Das Spektrum setzt sich maßgeblich zusammen aus den LO-Phononen-Repliken höherer Ordnungen des freien Exzitons, welche die Ursache für die Asymmetrie der Emission sind [63] und den Übergängen zwischen Donatoren und Akzeptoren, die allerdings zu freien Elektronen-Akzeptor-Übergängen werden, wenn die thermische Energie ausreicht, um die Donatoren zu ionisieren [66, 67]. Entsprechend werden diese Übergänge in dieser Arbeit bei Anpassungen der Spektren durch einen Peak bei einer Energie von $(3,20 \pm 0,02)$ eV repräsentiert und unter dem Begriff Donator-Akzeptor-Paar (DAP) zusammengefasst (siehe zum Beispiel Abb. 4.24).

2.5.1 Experimenteller Aufbau

Die PL-Spektroskopie dient im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der hergestellten Proben. Dazu zählt nicht nur die PL der gewachsenen ZnO-Dünnschichten (vgl. Abschnitt 4.1), sondern auch die Untersuchung der PhC-Resonatoren, die zu Resonanzen in Form von scharfen Intensitätsspitzen (sog. Peaks) führen, welche das ZnO-Spektrum überlagern (vgl. Kapitel 5). Dazu kommen zwei verschiedene konfokale Aufbauten zum Einsatz, die eine lineare Anregung mit hochenergetischem UV-Licht und eine nichtlineare

NIR-Anregung des ZnOs ermöglichen.

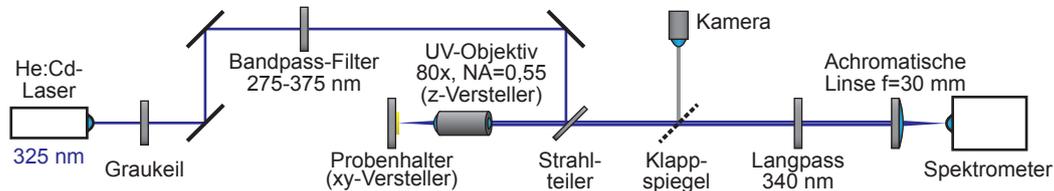


Abbildung 2.10: Skizze des verwendeten PL-Aufbaus für die lineare Anregung.

In Abb. 2.10 ist der UV-Aufbau skizziert. Die Anregung erfolgt hier mit einem Dauerstrich-Helium-Cadmium-Laser, dessen charakteristische Emissionswellenlängen bei 325 nm und 441,6 nm liegen [68]. Das Licht trifft zunächst auf einen Graukeil, mit dem die Laserleistung kontinuierlich reduziert werden kann. Da die zweite Emissionswellenlänge von 441,6 nm nicht für eine Überbandanregung von ZnO genutzt werden kann, wird diese mittels Bandpassfilter, der nur für Wellenlänge zwischen 275 nm bis 375 nm durchlässig ist, aus dem Emissionsspektrum des Lasers entfernt. Anschließend wird der Laser-Strahl auf einen dielektrischen Strahlteiler gelenkt, der Lichtwellen kleiner als 350 nm stark reflektiert und größere Wellenlängen transmittiert. Auf diese Weise trifft der Laser-Strahl auf ein UV-Objektiv mit einer numerischen Apertur von 0,55, welches den Strahl auf die Probe fokussiert. Die Laserpunktgröße auf der Probe ist durch Beugung begrenzt [69] und berechnet sich zu einem Durchmesser d von

$$d = 1,22 \frac{\lambda}{NA} = 720,9 \text{ nm.} \quad (2.32)$$

Da es sich um einen konfokalen Aufbau handelt, gelangt die von der Probe emittierte PL durch dasselbe Objektiv zurück in den Strahlengang und trifft dort auf den für diese langwelligere Strahlung transparenten Strahlteiler. Durch einen Klappspiegel kann das Strahlenbündel nun durch ein System von Linsen auf eine CCD-Kamera fokussiert werden, welche zur visuellen Ausrichtung der Probe dient. Mittels zwei Piezo-Verstellern kann der Probenstisch in zwei Richtungen präzise verschoben werden. Das UV-Objektiv ist mit einem dritten Piezo-Versteller verbunden, sodass auch der Abstand zur Probe mit einer Schrittweite von 100 nm variiert werden kann.

Wird der Strahl nicht durch den Klappspiegel abgelenkt, trifft dieser zunächst auf einen Langpass-Filter mit 340 nm, welcher die Intensität der Laser-Emissionslinien weiter abschwächt, bevor der Strahl letztlich über eine achromatische Linse auf den Eintritts-

palt des Spektrometers fokussiert wird. Im Inneren werden die spektralen Anteile des Strahls durch einen Cerny-Turner-Gittermonochromator räumlich separiert und von einem peltiergekühlten, mehrzeiligen CCD Sensor detektiert. Die Aufspaltung erfolgt im vorliegenden Aufbau durch zwei verschiedene Blaze-Gitter ($\lambda_{\text{Blaze}} = 500 \text{ nm}$) mit entweder 1200 Linien/mm, für hochauflösende Spektren über einen schmalen Wellenlängenbereich, oder 150 Linien/mm, die einen breiteren Spektralbereich bei verringerter Auflösung abdecken.

Der Aufbau für die nichtlineare Anregung mittels NIR-Wellenlängen folgt dem gleichen Prinzip, das heißt es handelt sich ebenfalls um einen konfokalen Aufbau, bei dem die nicht-relevanten Teile des Spektrums durch entsprechende optische Bauteile gefiltert werden. Zur Anregung wird allerdings ein gepulster Titan-Saphir-Laser in Kombination mit einem optisch parametrischen Oszillator (engl. *Optical Parametric Oscillator*, OPO) genutzt. Bei letzterem handelt es sich um einen nichtlinearen Kristall, der den Bereich möglicher Emissionswellenlängen erweitert. Die linear polarisierten Laserpulse haben eine Breite von 231 fs bei einer Wiederholungsrate von 80 MHz.

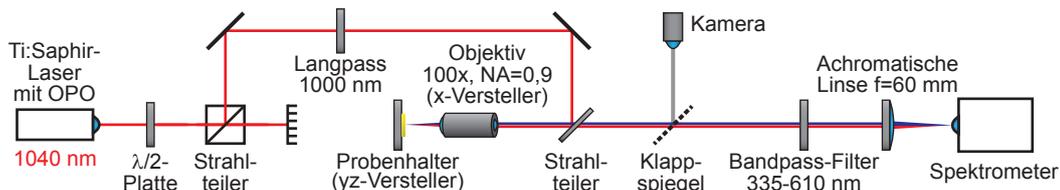


Abbildung 2.11: Skizze des verwendeten PL-Aufbaus für die nichtlineare Anregung.

Eine Regelung der Anregungsleistung erfolgt hier über die Kombination einer drehbaren $\lambda/2$ -Platte und einem anschließenden polarisationsabhängigem Strahlteiler (vgl. Abb. 2.11). Durch einen Langpassfilter werden alle Wellenlängen unterhalb von 1000 nm abgeschnitten, sodass zur Anregung mittels Drei-Photonen-Absorption lediglich die eingestellte Wellenlänge genutzt wird. Darauf trifft der Strahl über einen 50:50-Strahlteiler auf ein Objektiv und wird auf die Probe fokussiert. Die hohe numerische Apertur von 0,9 ermöglicht einen für diese Wellenlängen geringen Strahldurchmesser von etwa 1410 nm und lässt gleichzeitig aufgrund des hohen Auffangwinkels die Detektion des SHG-Signals von ZnO zu, welches zur Fokussierung genutzt wird. Letztere erfolgt bei diesem Aufbau durch eine Mikrometerschraube, wohingegen die Probenposition mit denselben Piezoverstellern des linearen Aufbaus in zwei Raumrichtungen gesteuert werden kann.

Das von den Proben emittierte Licht wird auch hier über das Objektiv wieder paral-

leliert und Richtung Spektrometer geleitet. Ein Klappspiegel dient wie beim linearen Aufbau zur Umleitung des Signals auf eine CCD-Kamera, die zur Positionierung genutzt wird. Vor dem Spektrometer befindet sich ein Bandpassfilter, der das Laserlicht filtert und nur den relevanten Anteil des Spektrums zu einer achromatischen Linse transmittiert, welche den Stahl auf den Eingangsspalt des Spektrometers fokussiert. Die Aufspaltung erfolgt bei den in dieser Arbeit gezeigten Spektren durch ein Gitter mit 300 Linien/mm und einer Blaze-Wellenlänge von 500 nm.

2.6 Molekularstrahlepitaxie

Bei der Molekularstrahlepitaxie (engl. *Molecular Beam Epitaxy*, MBE) handelt es sich um eine spezielle Form der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. *Physical Vapor Deposition*, PVD), mit der hochgradig kristalline Schichten abgeschieden werden können. Dabei erfolgt das Wachstum idealerweise epitaktisch, weshalb sich die Kristallstruktur des Substrats in gewissen Grenzen auf die Schicht überträgt. Bestehen das Substrat und die aufzuwachsende Schicht aus demselben Material, so spricht man von Homoepitaxie, andernfalls von Heteroepitaxie. Das Schichtwachstum basiert auf der Reaktion verschiedener Molekularstrahlen auf einer beheizten Substratoberfläche und findet unter Ultrahochvakuum statt, wodurch der Herstellungsprozess aufwändiger ist, als bei anderen PVD-Verfahren. Jedoch ist dadurch nicht nur die hohe Reinheit und Qualität der Schichten gewährleistet, auch besteht die Möglichkeit einer *in situ* Charakterisierung durch die Beugung hochenergetischer Elektronen (engl. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*, RHEED). [57, 70]

Obwohl grundsätzlich viele unterschiedliche Materialien für den Wachstumsprozess eingesetzt werden können, sind MBE-Anlagen in der Regel nur für ein bestimmtes Materialsystem und eventuelle Elemente zur Dotierung oder Legierung vorgesehen. So wird der ungewollte Einbau von Fremdatomen, die als tiefe Störstellen wirken können (vgl. Abschnitt 2.5) vermieden und die hohe Reinheit der gewachsenen Schichten ermöglicht. Das im Rahmen dieser Arbeit genutzte MBE-System ist auf das Materialsystem ZnO und seine ternären Verbindungen Zinkmagnesiumoxid (ZnMgO) und Zinkcadmiumoxid (ZnCdO) ausgelegt und verfügt über mit den entsprechenden Materialien gefüllte Effusionszellen und eine Plasmazelle für Sauerstoff.

Der Aufbau dieses MBE-Systems ist in Abb. 2.12 skizziert. Eine Kryopumpe ermöglicht in Verbindung mit einem Kühlschild, in den flüssiger Stickstoff eingelassen werden kann,

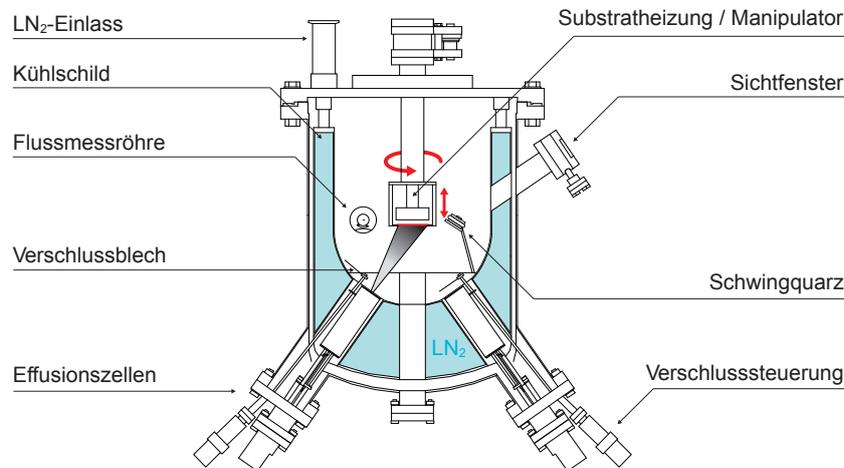


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau des verwendeten MBE-Systems (nach [71]). Die Zellen sind auf den sich drehenden Substrathalter in der Mitte der Vakuummotte gerichtet.

einen Hintergrunddruck beim Wachstum von 10^{-10} Torr. In den sogenannten Effusionszellen, liegen die einzelnen Feststoffe getrennt voneinander in fester Form vor. Durch thermisches Verdampfen entsteht während des Wachstums ein auf die Probe gerichteter Molekularstrahl des entsprechenden Stoffes. Über die Temperatur der jeweiligen Zelle wird die Verdampfungsrate geregelt, die als strahläquivalenter Druck (engl. *Beam Equivalent Pressure*, BEP) von einer Bayard-Alpert-Druckmessröhre bestimmt werden kann. Dieser kann aufgrund der Geometrie des MBE-Systems und des Fehlens eines Zentralshutters nur gemessen werden, wenn sich die Probe nicht in der Hauptkammer befindet. Da kontinuierlich Material verdampft wird, verringert sich der Materialfluss über die Dauer des Prozesses. Um während der eigentlichen Wachstumsphase den gewünschten Fluss zu erreichen, wird zunächst ein geringfügig höherer Fluss eingestellt, um einen gewissen Vorhalt zu erzeugen. Dieser wird anhand von vergangenen Messdaten und der Annahme einer linearen Beziehung bestimmt. Durch eine Flussmessung direkt nach dem Wachstum wird auf gleiche Weise der Fluss zum Zeitpunkt des Wachstums berechnet.

Zur Versorgung mit Sauerstoff-Atomen wird gasförmiger Sauerstoff (O_2) über einen Massenflussregler (engl. *Mass Flow Controller*, MFC) in eine ebenfalls auf die Substratoberfläche gerichtete Plasmazelle geleitet, wo er über ein hochfrequentes elektromagnetisches Wechselfeld bei 13,56 MHz in seine einzelnen, neutralen Atome (Radikale) aufgespalten wird. Aufgrund des Plasmas wird dieses Verfahren auch als plasmaunterstützte Molekular-

strahlepitaxie bezeichnet. Zur Steuerung des Materialflusses sind alle Zellen zudem mit drehbaren Verschlussblechen ausgestattet, die computergesteuert den Fluss blockieren oder freigeben können.

Aufgrund des Ultrahochvakuums und der symmetrischen Anordnung der Zellen um das Substrat, beginnt der Wachstumsprozess erst auf der Substratoberfläche, auf der verschiedene Prozesse ablaufen, die je nach Wachstumsbedingungen auch in Konkurrenz zueinander stehen können. Für eine hochkristalline Schicht ist es erforderlich, dass sich die auftreffenden Atome frei auf der Oberfläche bewegen können, um an einen passenden Gitterplatz oder Bindungspartner zu gelangen. Ein essentieller Parameter dafür ist die Temperatur des Substrats, die in der Regel über eine Heizung in unmittelbarer Nähe des Substrathalters gesteuert wird. Durch die sogenannte Adsorption sind die Atome zunächst nur durch schwache van der Waals-Kräfte an die Oberfläche gebunden, was eine Oberflächendiffusion ermöglicht. Treffen die Atome innerhalb ihrer Diffusionslänge auf ein weiteres freies Atom oder auf eine Stufe beziehungsweise einen Defekt, werden diese, sofern dies energetisch günstiger ist, durch eine chemische Bindung kondensieren, also fest in das Kristallgitter eingebaut. Ist dies nicht der Fall, können die Atome durch Aufnahme von Energie wieder desorbieren. Das Verhältnis von adsorbierten zu reflektierten und desorbierten Atomen wird durch den Haftungskoeffizienten beschrieben, welcher Werte zwischen null (keine Adsorption) und eins (vollständige Adsorption) annehmen kann.

Um ein epitaktisches Wachstum zu erreichen, ist die Diffusionslänge folglich der entscheidende Parameter. Größere Diffusionslängen erhöhen dabei die Wahrscheinlichkeit, dass die Adatome an einem geeigneten Gitterplatz eingebaut werden und die Schicht möglichst defektfrei wächst. Ist die Diffusionslänge hingegen im Extremfall sogar kleiner als der Abstand zweier benachbarter Gitterplätze, kondensieren die Atome direkt an ihrem Auftreffpunkt, was zu amorphen, also unregelmäßig angeordneten Schichten führt.

Die Art des Schichtwachstums hängt letztlich von Wechselwirkungen zwischen Substrat und Film ab. Maßgeblich sind hier die Ober- und Grenzflächenenergien. Wird durch eine geschlossene Schicht eine verringerte Grenzflächenenergie erreicht, überwiegt die Adhäsion der Kohäsion und es kommt zunächst zu einer vollständigen Benetzung der Substratoberfläche, bevor sich die nächste Monolage bildet. Dieses Monolagen- oder 2D Wachstum wird als Frank-van der Merwe-Wachstum bezeichnet [72]. Für den Fall großer Kohäsionskräfte hingegen ist für die auftreffenden Atome die Bindung aneinander

energetisch günstiger als an die Oberfläche, wodurch es zu 3D oder Inselwachstum kommt. In diesem sogenannten Volmer-Weber-Modus [73] wird die Oberfläche also erst durch das Zusammenwachsen der 3D Strukturen vollständig benetzt. Der Stranski-Krastanov-Modus [74] beschreibt den Grenzfall, bei dem zunächst durch 2D Wachstum die Oberfläche vollständig benetzt wird, jedoch anschließend aufgrund steigender Verformungsenergie die Kohäsion auf der abgeschiedenen Schicht überwiegt und ein 3D Wachstum einsetzt. Dies ist vor allem bei der Heteroepitaxie der Fall, bei der aufgrund einer meist vorliegenden Gitterfehlpassung beider Materialien eine verspannte Schicht abgeschieden wird.

2.7 Reaktives Ionenätzen

Bei einem Ätzvorgang handelt es sich im Allgemeinen um den Abtrag von Material aufgrund physikalischer Vorgänge oder chemischer Reaktionen an einer Oberfläche. Dabei wird zwischen nasschemischem Ätzen und Trockenätzen unterschieden. Beim nasschemischen Ätzen findet an der Probenoberfläche eine chemische Reaktion mit der flüssigen Ätze statt, weshalb dieser Prozess in der Regel isotrop, also richtungsunabhängig verläuft. Es ist jedoch auch möglich, dass der nasschemische Ätzprozess ein Material in eine bestimmte kristallografische Richtung bevorzugt ätzt [75].

Dem gegenüber stehen die Trockenätzverfahren, bei denen der Ätzprozess entweder durch gezielt beschleunigte Teilchen eines Gases (Ionenstrahlätzen), durch rein chemische Wechselwirkung eines Plasmas (Plasmaätzen) oder einer Kombination aus beiden (reaktives Ionenätzen) erfolgt [76–78]. Letzteres ermöglicht es, Material anisotrop und gleichzeitig mit hoher Selektivität zu ätzen. Im Vergleich zu nasschemischen Prozessen wird somit die Oberfläche unterhalb einer Lack- oder Hartmaske nicht abgetragen, wodurch die Strukturinformationen dieser Maske exakt auf die Probenoberfläche überführt und dadurch möglichst senkrechte Ätzflanken erreicht werden. Dies ist für die herzustellenden photonischen Kristall-Membranen eine essentielle Voraussetzung, um die regelmäßig angeordneten Löcher, die zuvor mittels Elektronenstrahlithografie in den Lack geschrieben werden, in das darunter liegende Schichtsystem zu übertragen (vgl. Abschnitt 4.2.3).

Zur Strukturierung der PhCs wird im Rahmen dieser Arbeit daher das reaktive Ionenätzen (engl. *Reactive-Ion Etching*, RIE) genutzt. Der Materialabtrag erfolgt hier primär durch den Aufprall beschleunigter Ionen eines Plasmas, verbunden mit einer chemischen Reaktion an der Oberfläche. Dies kann wie folgt realisiert werden. Auf einer von zwei

Elektroden, die ähnlich zu einem Plattenkondensator aufgebaut sind, wird ein Wafer positioniert, welcher in diesem Fall als Probenhalter dient. Diese Elektrode wird mit hochfrequenter Wechselspannung bei 13,56 MHz betrieben, während die Gegenüberliegende geerdet ist. Zwischen den Elektroden wird das eingeleitete Gas durch Stoßionisation in den Plasmazustand versetzt. Die freien Elektronen werden während der positiven Halbwelle der mit Hochfrequenzspannung betriebenen Elektrode zu dieser hingezogen, so dass sich diese auflädt. Ändert sich nun das Vorzeichen der angelegten Spannung, so müssten die Elektronen prinzipiell wieder abgestoßen werden, was aber aufgrund der bewusst zu gering gewählten Spannung mehr Energie erfordert als die aufzubringende Austrittsarbeit. Das so entstehende negative Potential, die sogenannte Bias-Spannung, sorgt nun dafür, dass die ionisierten Gasatome Richtung Wafer gezogen werden. Der Einfluss des hochfrequenten Wechselfeldes auf die vergleichsweise schweren Ionen ist dabei marginal. Um eine möglichst große mittlere freie Weglänge der Ionen zu erreichen, was eine Voraussetzung für ein anisotropes Ätzprofil ist, findet der gesamte Prozess unter Hochvakuum statt. [79]

Der Ätzprozess zeichnet sich durch auf die Oberfläche beschleunigte Ionen aus, welche dabei die Grundlage des physikalischen Ätzens des Probenmaterials bilden. Zusätzlich können die beim Erzeugen des Plasmas entstehenden, freien Radikale chemisch mit dem abgetragenen Material oder der Oberfläche reagieren. Abhängig vom eingesetzten Gasmisch und Probenmaterial sowie den eingestellten Parametern treten dabei verschiedene Prozesse auf. Sind Reaktant und Reaktionsprodukt flüchtig, kann das zersetzte Material durch die Vakuumpumpen abgepumpt werden. Bei nichtflüchtigen Produkten wird Material deponiert, was zum Beispiel zur Abscheidung einer Passivierungsschicht genutzt wird. In Kombination mit dem physikalischen Abtrag der Passivierungsschicht am Boden der Struktur durch die zum Substrat beschleunigten Ionen, kann auf diese Weise trotz des Einsatzes von an sich isotropen Prozessen ein anisotropes Ätzprofil erreicht werden, da die Seitenwände geschützt sind. [80–82]

Neben der Wahl der Prozessgase kann diese Ätzcharakteristik durch die Anpassung des Prozessdrucks, der Leistung und der einzelnen Gasflüsse beeinflusst und die Anteile physikalischer und chemischer Wechselwirkung gesteuert werden. Entscheidend ist hier vor allem die Plasma- beziehungsweise Ionendichte [83]. Diese kann beispielsweise durch eine Erhöhung des Drucks vergrößert werden, was allerdings die mittlere freie Weglänge der Ionen verringert und somit negative Auswirkungen auf die Anisotropie

hat. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Steigerung der Stoßwahrscheinlichkeit der Elektronen mit den Gasatomen durch ein magnetisches Wechselfeld, was von einer um die Prozesskammer gewickelten Spule induziert wird. Dieses wirkt beschleunigend auf die Elektronen und Ionen, wodurch mehr Kollisionen hervorgerufen und somit weitere Elektronen und Ionen erzeugt werden. Aufgrund ihrer geringeren Masse werden die Elektronen dabei stärker beschleunigt und erreichen eine höhere Geschwindigkeit als die Ionen. Dies führt dazu, dass die Elektronen das Plasma schneller verlassen als die Ionen, wodurch dort nun ein im Vergleich zur Umgebung positives Potential herrscht. Gekoppelt mit dem am Wafer vorherrschenden negativen Potential aus dem oben beschriebenen Prinzip des RIE, werden die Ionen zusätzlich Richtung Wafer beschleunigt. Durch den unveränderten Druck bleibt das Ätzprofil anisotrop bei gleichzeitig erhöhter Ätzrate. Dieses Prinzip wird auch *Inductively Coupled Plasma* (ICP) genannt und kommt im Rahmen dieser Arbeit beispielsweise beim Ätzen der ZnO-Schicht zum Einsatz.

Simulation Photonischer-Kristall-Membranen

DIESES Kapitel befasst sich mit dem grundlegenden Design und der Simulation von PhC-Membranen auf Basis von ZnO. Dabei handelt es sich um 3D Strukturen, bei denen in vertikaler Richtung ein Brechungsindexkontrast der dünnen Membran zur Umgebung und in lateraler Richtung eine 2D PhC-Struktur für die Einschränkung der Lichtausbreitung genutzt werden. Auf diese Weise wird ein vollständiger Lichteinschluss für entsprechende Lichtwellenlängen erreicht. Das Ziel ist eine möglichst genaue Beschreibung der relevanten Eigenschaften dieser PhC-Membranen, maßgeblich der Position und Größe der PBG, um damit im weiteren Verlauf der Arbeit eine gezielte Anpassung für maßgeschneiderte photonische Eigenschaften (vgl. Abschnitt 5.3) zu ermöglichen.

Dazu werden in Abschnitt 3.1 zunächst Vorüberlegungen zu den Wellenführungseigenschaften des Schichtsystems und der notwendigen Geometrie der PhCs angestellt, um das grundlegende Design der PhC-Membranen zu definieren. Auf dieser Basis erfolgt dann die Entwicklung der Herstellungsprozesse, welche aus Gründen der Übersicht erst in Kapitel 4 thematisiert werden. Die gewonnenen Informationen über die Herstellbarkeit fließen jedoch bereits in Abschnitt 3.2 in Simulationen realer Strukturen ein, mit dem Ziel, die Auswirkungen der PhC-Geometrie und der finiten Membrandicke auf die photonischen Eigenschaften der Strukturen zu untersuchen. Zuletzt wird in Abschnitt 3.3 durch die Berücksichtigung von Materialdispersion mittels der Implementierung experimenteller Daten eine präzise Vorhersage der Größe und Lage der PBG erreicht. Teile der Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht [84].

3.1 Vorüberlegungen

Photonische Membran-Strukturen zeichnen sich unter anderem dadurch aus, dass sie einen höheren Brechungsindex als die Umgebung haben und somit die Führung von Licht

ermöglichen. Dieser Brechungsindexkontrast wird in der Regel durch das Freistellen der Membran realisiert, indem eine darunterliegende Opferschicht oder das Substrat selbst selektiv geätzt wird. Diese Vorgehensweise findet vor allem dann Anwendung, wenn kein ausreichender Kontrast zum Substrat besteht, wie es beispielsweise bei Saphir der Fall ist. Allerdings ist letzteres gegenüber vielen nasschemischen und Trockenätzverfahren resistent, sodass bisher in der Literatur von keiner Lösung zum selektiven Ätzen von Saphir gegenüber ZnO berichtet worden ist.

Für das hochgradig erforschte Material Silizium hingegen sind vergleichsweise viele Ätzmechanismen und -prozesse bekannt. Zudem stellt es ein geeignetes Substrat für das MBE-Wachstum von ZnO dar. Aufgrund der hohen Gitterfehlpassung [85] wächst die ZnO-Schicht allerdings granular [86], sodass eine dünne Membran höchst instabil wäre. In dieser Arbeit erfolgt das ZnO-Wachstum daher auf einer zusätzlichen dünnen Schicht aus SiO₂, welche die ZnO-Schicht beim selektiven Ätzen des Si-Substrats schützt und darüber hinaus für die nötige Stabilität der freistehenden Membranen sorgt (vgl. Kapitel 4, Abschnitt 4.2.4). Auf diese Weise wird ein ausreichender Brechungsindexkontrast zwischen der Membran und der Umgebung, in diesem Fall Luft, erzeugt. Die Qualität und Photolumineszenz-Eigenschaften des so gewachsenen ZnOs sind zudem vergleichbar mit dem direkten Wachstum auf Silizium [87].

Da es verschiedene Möglichkeiten gibt, das Schichtsystem und die PhCs zu designen ist es nötig, die jeweiligen Einflüsse auf die photonischen Eigenschaften, primär der energetischen Lage und Größe der PBG zu untersuchen. Um zwischen Schichtdickeneffekten und den Auswirkungen aufgrund der PhC-Struktur zu differenzieren, folgt zunächst eine separate Betrachtung der dielektrischen Wellenleitereigenschaften. Im Anschluss werden 2D ZnO-PhCs simuliert, um die ungefähr benötigte Geometrie zu bestimmen.

3.1.1 Dielektrische Wellenleiter

Basierend auf dem Prinzip der Totalreflexion wird bei den Membranen die Einschränkung des Lichts in vertikaler Richtung dadurch realisiert, dass der Brechungsindex der Membran höher ist als der Umgebende. Somit können diese näherungsweise als dielektrische Wellenleiter beschrieben werden. Letztere zeichnen sich vor allem durch die Bildung von diskreten Moden mit Frequenzen $\omega < ck/n_{\text{Umgebung}}$ unterhalb der sogenannten Lichtgeraden aus, die innerhalb des Wellenleiters geführt werden (vgl. Anhang A). Neben dem Brechungsindexprofil des Wellenleiters und der Umgebung ist die Schichtdicke dabei

ausschlaggebend für die Anzahl der geführten Moden bei einer bestimmten Wellenlänge. Zwar ist der Brechungsindex durch die Wahl der Materialien bereits vorgegeben, durch die Veränderung der Schichtdicken kann der effektive Brechungsindex bei dünnen Schichten ($d < \lambda$) jedoch zwischen n_{SiO_2} und n_{ZnO} variieren.

Eine maximale optische Wechselwirkung mit der ZnO-Emitterschicht wird erreicht, wenn der Großteil des Feldes der geführten Moden innerhalb der ZnO-Schicht liegt. Unter diesem Aspekt sollte die SiO₂-Schicht also möglichst dünn sein. Prozessbedingt und aus Gründen der Stabilität kann diese jedoch nicht beliebig klein gewählt werden. Bei der späteren Herstellung (vgl. Abschnitt 4.1.1) zeigt sich, dass SiO₂-Schichten ab einer minimalen Dicke von 25 nm reproduzierbar erzeugt werden können. Für eine verbesserte Wellenführung durch ein symmetrisches Brechungsindexprofil wird außerdem eine zweite SiO₂-Schicht gleicher Dicke auf der ZnO-Schicht aufgewachsen, die gleichzeitig als Hartmaske bei der Strukturierung genutzt werden kann. Aus Gründen der Herstellbarkeit werden also SiO₂-Schichten mit einer jeweiligen Dicke von 25 nm betrachtet.

Ziel ist es nun, eine geeignete ZnO-Schichtdicke zu ermitteln, bei der ein Großteil des Lichts innerhalb des ZnOs geführt wird. Dies ist bei einem symmetrischen Brechungsindexprofil im Allgemeinen für sogenannte Einmoden-Wellenleiter erfüllt, welche aufgrund ihrer geringen Dicke nur die Ausbildung der Fundamentalmode ($m = 0$, vgl. Abb. A.1) zulassen. Dadurch wird zudem die zeitliche Verbreiterung durch Modendispersion verhindert, welche bei Vielmodenwellenleitern aufgrund der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$ der einzelnen Moden auftritt [38].

In Abb. 3.1 sind die Ergebnisse der Untersuchung eines entsprechenden dielektrischen Wellenleiter gezeigt, die durch Lösen der Helmholtzgleichung bei vorgegebenen Schichtdicken und Brechungsindizes entstanden sind [88]. Die endliche Ausdehnung liegt dabei in x -Richtung vor, sodass die elektromagnetischen Wellen entlang der y -Achse geführt werden. Betrachtet wird eine Wellenlänge von 400 nm, die einer Energie von etwa 3,1 eV entspricht. Diese liegt knapp unterhalb der elektronischen Bandlücke von ZnO und somit im gewünschten Bereich der Resonator-Moden der PhCs. Bei dieser Wellenlänge wird für ZnO mittels Gleichung (3.2) ein Brechungsindex von $n_{\text{ZnO}} = 2,3$ abgeschätzt¹. Zudem

1 Nahe der elektronischen Bandlücke muss die Materialdispersion berücksichtigt werden, die näherungsweise über eine Sellmeier-Gleichung beschrieben wird. Eine detailliertere Diskussion folgt in Abschnitt 3.1.2.

wird nur die TE Polarisation betrachtet, da für die herzustellenden PhC-Strukturen nur für diese eine PBG existiert (vgl. Abb. 2.3).

Abbildung 3.1a) zeigt die jeweils ermittelten kritischen Schichtdicken-Kombinationen von ZnO und SiO₂, ab denen zusätzlich zur Fundamentalmode TE₀ eine zweite Mode mit $m = 1$ auftritt. Ohne SiO₂ beträgt diese kritische ZnO-Dicke ungefähr 97 nm. Mit wachsendem SiO₂-Anteil in der Schicht nimmt diese entsprechend ab, sodass sich der Wert bei einer jeweiligen SiO₂-Dicke von 25 nm auf $d_{\text{krit,ZnO}}(\lambda = 400 \text{ nm}) = (82,0 \pm 0,5) \text{ nm}$ reduziert. Mit Blick auf die spätere PL der PhC-Membranen sollte die ZnO-Schicht idealerweise knapp unterhalb dieser kritischen Schichtdicke liegen, um ein möglichst intensives PL-Signal zu erhalten und um das Wechselwirkungsvolumen bei nichtlinearer Anregung zu erhöhen. Bei der späteren Herstellung zeigt sich, dass eine maximale Dicke von knapp 60 nm erreicht werden kann.

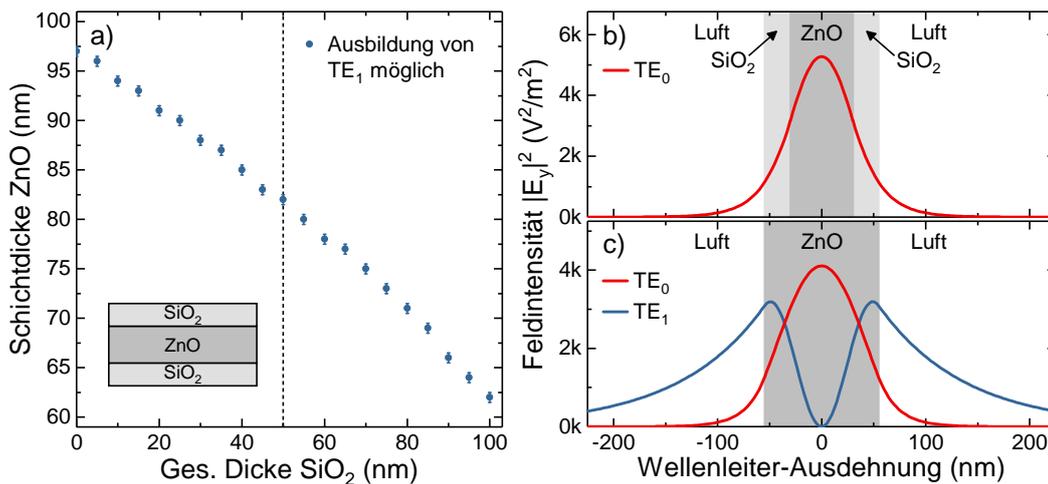


Abbildung 3.1: Modenanalyse im 2D Wellenleiter für Licht mit einer Energie von 3,1 eV (entspricht $\approx 400 \text{ nm}$). **a)** Kritische Schichtdicken-Kombinationen von ZnO und SiO₂, ab denen die zweite Mode TE₁ auftritt. **b)** Verteilung der Feldintensität $|E_{y,0}|^2$ der Fundamentalmode TE₀ für eine ZnO-Schichtdicke von 60 nm, die von zwei jeweils 25 nm dicken SiO₂-Schichten umgeben ist. **c)** Entsprechende Feldintensitäten $|E_{y,m}|^2$ der TE₀- und TE₁-Moden für einen 110 nm dicken, dielektrischen ZnO-Wellenleiter.

Das 1D Modenprofil, also die Verteilung der Feldintensität $|E_{y,m}|^2$ über die Dicke eines solchen Schichtstapels ist in Abb. 3.1b) dargestellt. Wie erwartet tritt nur die TE₀-Mode auf, welche zusätzlich um die Mitte der symmetrischen Membran verteilt ist, sodass ein Anteil von $\Gamma_{\text{ZnO,TE}_0} = 64,4\%$ der Feldintensität innerhalb der ZnO-Schicht lokalisiert ist. Dabei ist Γ definiert als das Verhältnis der Leistung innerhalb der Dünnschicht mit der

Dicke d zur Gesamtleistung:

$$\Gamma = \frac{\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} |E_{y,m}(z)|^2 dz}{\int_{-\infty}^{\infty} |E_{y,m}(z)|^2 dz}. \quad (3.1)$$

Innerhalb der SiO_2 -Schichten werden zusammen $\Gamma_{\text{SiO}_2, \text{TE}_0} = 24,0\%$ geführt, sodass also $88,4\%$ des Feldes innerhalb der Membran liegen. Wie zu erkennen ist, erlauben dielektrische Wellenleiter an den Grenzflächen eine von null verschiedene Feldintensität, was einen abklingenden evaneszenten Anteil von $\Gamma_{\text{Luft}, \text{TE}_0} = 11,6\%$ außerhalb der Wellenleiterschicht zur Folge hat. Die Intensität ist jedoch bereits nach einer Strecke von $21,7\text{ nm}$ auf das $1/e$ -fache der Intensität am Rand abgefallen. Für die spätere laterale Wellenführung würde ein hoher evaneszenter Feldanteil einen großen Verlust darstellen, da sich die PhC-Struktur nur innerhalb der Schichten befindet und entsprechend nur auf das dort lokalisierte Licht wirken kann.

Abbildung 3.1c) zeigt die Feldverteilungen eines reinen ZnO -Schichtwellenleiters mit der gleichen Dicke von 110 nm . Somit liegt dieser bereits über der kritischen Dicke, weshalb zusätzlich die TE_1 -Mode geführt wird. Das Profil der Fundamentalmode ist vergleichbar mit der SiO_2 - ZnO - SiO_2 -Membran. Aufgrund des geringfügig erhöhten evaneszenten Feldes mit $\Gamma_{\text{Luft}, \text{TE}_0} = 12,2\%$ werden $\Gamma_{\text{ZnO}, \text{TE}_0} = 87,8\%$ der Feldintensität innerhalb des Wellenleiters geführt. Im direkten Vergleich der beiden Moden zeigt sich, dass die TE_1 -Mode in der Mitte des Wellenleiters die geringste Intensität aufweist, während die Fundamentalmode dort ihr Maximum erreicht. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit den Bäuchen und Knoten stehender Wellen im Spiegelresonator. Folglich liegt bei der TE_1 -Mode mit $\Gamma_{\text{Luft}, \text{TE}_1} = 72,4\%$ der Großteil der Feldintensität außerhalb der Membran. Dadurch geht nicht nur der überwiegende Anteil des Lichtes für die PhC-Resonatoren verloren, der hohe evaneszenter Teil erhöht zudem das Risiko der Wechselwirkung mit umliegenden Materialien. Bei den untersuchten Strukturen könnte das UV-Licht vom Si-Substrat absorbiert und somit die Qualität des Resonators negativ beeinflusst werden. Dies würde ein tiefes Unterätzen der PhC-Membranen erfordern, was die Umsetzung aus technologischer Sicht unnötig erschwert.

Zusammenfassend konnte durch die Betrachtung von 2D dielektrischen Filmwellenleitern ein Schichtsystem ermittelt werden, welches für den relevanten Wellenlängenbereich nur die Ausbreitung einer Fundamentalmode erlaubt. Unter Berücksichtigung der reali-

sierbaren SiO_2 -Dicken liegt die kritische ZnO-Dicke bei etwa 82 nm. Dieser Wert basiert allerdings auf einem konstanten Brechungsindex. Da beide Materialien jedoch ein dispersives Verhalten aufweisen, dient dieser Wert hier lediglich als grobe Orientierung für die zu herzustellenden Strukturen. Experimentell lassen sich später ZnO-Schichtdicken von bis zu 60 nm strukturieren, die zwischen zwei 25 nm dicken SiO_2 -Schichten eingebettet sind. Dafür wurde gezeigt, dass der Großteil des Feldes innerhalb der ZnO-Schicht geführt wird und der evaneszente Anteil mit 11,6% für $\lambda = 400$ nm sogar etwas geringer ausfällt, als bei einer reinen ZnO-Membran gleicher Dicke.

3.1.2 Zweidimensionale Näherungen

Nachdem nun die vertikalen Anforderungen an das Schichtsystem definiert sind, soll in diesem Abschnitt der laterale Einfluss der PhC-Geometrie auf die photonischen Eigenschaften untersucht werden, um daraus die Anforderungen an die Strukturierung abzuleiten. Dazu wird der PhC zunächst in einem 2D theoretischen Modell untersucht, welches eine hinreichende Näherung darstellt, da bei den betrachteten Schichtdicken der Großteil des Lichts innerhalb der ZnO-Schicht geführt wird.

Neben dem Brechungsindexkontrast, welcher durch das Schichtsystem vorgegeben ist, wird die energetische Position und Größe der PBG von der Geometrie der PhC-Struktur beeinflusst. Diese ist definiert durch die Richtungen der periodischen Modulationen, welche über die Gittervektoren beschrieben werden, den Gitterparameter a als Abstand der Strukturen und das Lochradien-Abstand-Verhältnis r/a . Um einen 3D Lichteinschluss durch Unterätzen des vorliegenden Materialsystems zu ermöglichen, kommt nur eine zusammenhängende Struktur in Frage. Folglich wird eine PhC-Struktur mit hexagonal angeordneten Luftlöchern, wie sie in bereits Abb. 2.3 mit zugehörigem Banddiagramm gezeigt worden ist, gewählt. Diese Geometrie ermöglicht die potentiell größte PBG und ist gleichzeitig kompatibel zu integrierten optischen Schaltkreisen.

Die gezeigten Banddiagramme werden mithilfe des frei erhältlichen Programmpakets *MIT Photonic Bands* (MPB) simuliert. Dieses bestimmt eine vorgegebene Anzahl an Eigenwerten ω_i der mittels gitterperiodischen Funktionen $\mathbf{u}_k(\mathbf{r})$ modifizierten Mastergleichung (vgl. Gleichung (2.24)) im Frequenzraum. Erreicht wird dies über eine vorkonditionierte, konjugierte Gradientenminimierung des sogenannten Rayleigh-Quotienten [89], welche durch geeignete Wahl der Startwerte iterativ die kleinsten Eigenwerte in der Basis ebener Wellen bestimmt. Dazu wird eine entsprechende PhC-Geometrie mit den oben

beschriebenen Parametern (Gittervektoren, Abstand, Form und ϵ_r der Strukturen) in einer Eingabedatei vorgegeben. Die so definierte Simulationszelle wird durch periodische Randbedingungen unendlich in die jeweiligen Richtungen fortgesetzt. Eine detaillierte Beschreibung befindet sich im Anhang (siehe Anhang B.1). Hervorzuheben ist allerdings, dass diese Vorgehensweise nur konstante Werte für die dielektrische Funktion erlaubt und somit intrinsisch keine dispersiven Rechnungen möglich sind.

In Abschnitt 2.1.2 ist gezeigt worden, dass die Eigenfrequenzen der Mastergleichung und somit die PBG mit der Größe des Gitterparameters a der PhCs skaliert. Dies impliziert, dass für kleinere Lichtwellenlängen entsprechend kleinere Strukturen hergestellt werden müssen. Allerdings gilt diese Skalierbarkeit nur in Frequenzbereichen, in denen die dielektrische Funktion als konstant angenommen werden kann. Sollen die photonischen Moden nahe der elektronischen Bandlücke von ZnO liegen, ist es für eine exakte Beschreibung letztlich nötig, die dort signifikante Materialdispersion zu berücksichtigen. Entsprechende Simulationen werden später in Abschnitt 3.3 eingeführt.

Zur ersten Abschätzung der Geometrie der herzustellenden PhCs ist es jedoch ausreichend, die konstanten Simulationsparameter sinnvoll zu wählen. Dazu wird zunächst anhand von Literaturdaten der Wert der dielektrischen Funktion $\epsilon(E)$ bei einer bestimmten Energie¹ ermittelt. Diese könnte zum Beispiel die vorgesehene Position der unteren photonischen Bandkante E_u sein. Messungen zur Bestimmung optischer Eigenschaften von ZnO im für diese Arbeit relevanten Regime wurden bereits 1997 mittels spektroskopischer Ellipsometrie von H. Yoshikawa und S. Adachi untersucht [90]. Über die Anpassung der Messwerte mit einer sogenannten Sellmeier-Gleichung (3.2) kann der Verlauf von $\epsilon(E)$ abgeschätzt werden.

$$n(\lambda)^2 = A + \frac{B \lambda^2}{\lambda^2 - C^2}. \quad (3.2)$$

Die empirischen Parameter A , B und C heißen Sellmeier-Parameter und sind für die

1 Da die Eigenwerte der Mastergleichung üblicherweise als Frequenzen angegeben sind, wird bei den Banddiagrammen ebenfalls die Darstellung über Frequenzen, die auf die Gitterkonstante a normiert sind, verwendet. Dagegen sind die experimentellen Daten (zum Beispiel Photolumineszenz) in der Regel in Abhängigkeit der Energie aufgetragen. Aufgrund des proportionalen Zusammenhangs werden gerade an den Stellen, wo ein Bezug zum Experiment hergestellt wird, die Größen Energie und Frequenz gleichermaßen verwendet.

jeweilige Polarisierung in Tabelle B.1 zu finden. Es ist anzumerken, dass diese Gleichung nur für Wellenlängen bis kurz unterhalb der elektronischen Bandlückenenergie definiert ist, also im Bereich mit vernachlässigbarer Absorption im Material selbst. Wählt man nun eine Energie von beispielsweise $E_u = 2,75$ eV für die untere photonische Bandkante, resultiert $\varepsilon(E_u) = 4,5$. Mit diesem Wert wird eine Simulationsreihe durchgeführt, bei der das Radien-Abstand-Verhältnis r/a variiert wird, um die maximale Breite der PBG zu ermitteln. Dabei reicht es aus, nur den energetisch höchsten Punkt des ersten Bandes und den energetisch niedrigsten des zweiten Bandes zu bestimmen, da diese die Bandkanten der photonischen Bandlücke bilden. Den Ergebnissen aus Abb. 3.2a) ist zu entnehmen, dass für einen Radius von $r/a = 19\%$ diese beiden Punkte bei der gleichen Energie liegen, sich also ab diesem Radius eine Bandlücke ausbildet. Diese wächst bis zu einem Radius von $r_{\max}/a = 39,3\%$ stetig an und schrumpft anschließend wieder, bis bei einem Verhältnis von 49% keine Bandlücke mehr ausgebildet wird.

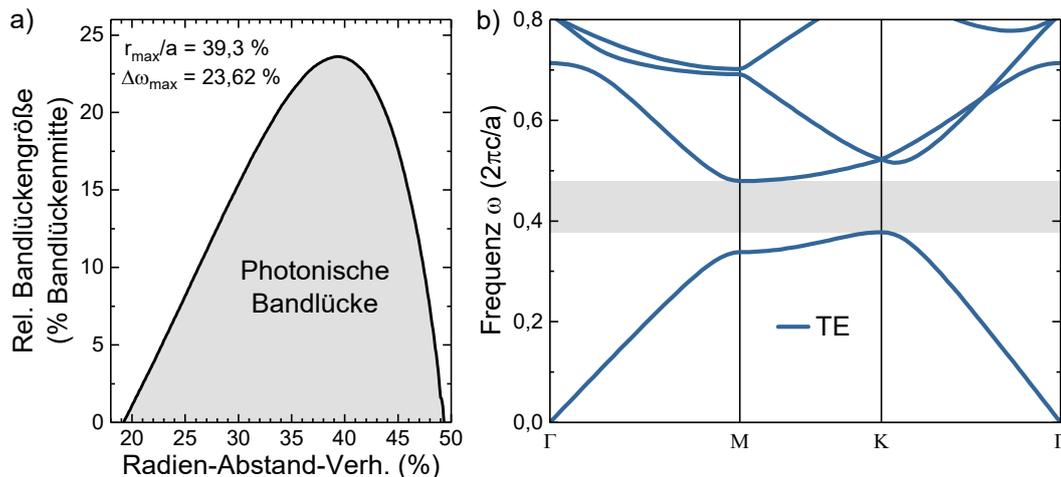


Abbildung 3.2: Simulation der Dispersionsrelation eines 2D ZnO-PhCs. **a)** Relative Größe der photonischen Bandlücke für TE-Moden in Abhängigkeit des Lochradius. **b)** Zugehöriges Banddiagramm für r_{\max} .

Für den ermittelten Radius r_{\max} , der die maximale PBG-Größe ermöglicht, ist in Abb. 3.2b) das vollständige Banddiagramm für TE Polarisaton dargestellt. Zu Beginn verläuft das unterste Band linear und folgt der Dispersionsrelation $\omega(k) = c\lambda_0/n$ für Licht, flacht aber in der Nähe des ersten Symmetriepunkts M ab. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, ist dies ein Effekt der periodischen Geometrie und des dielektrischen Kontrasts zu Luft. Am Symmetriepunkt K weist das erste Band die höchste Energie auf, welche

niedriger ist, als die energetisch tiefste Stelle des darüber liegenden Bandes am M -Punkt. Somit existiert hier eine Bandlücke für Frequenzen zwischen $\omega_u = 0,3910 \cdot 2\pi c/a$ und $\omega_o = 0,4943 \cdot 2\pi c/a$. Um schließlich den nötigen Gitterparameter a für eine Bandlücke im gewünschten Bereich zu ermitteln, wird eine untere Bandkantenenergie von $E_u = 2,75$ eV gefordert, was für $a \approx 176,3$ nm erfüllt ist. Daraus würde allerdings eine obere Bandlückenenergie von $E_o = 3,41$ eV folgen. Dieser Wert liegt bereits über der elektronischen Bandlücke von ZnO ($E_{g,ZnO} = 3,3$ eV) und somit im Bereich starker Materialabsorption ($k \neq 0$). Das Modell basiert hingegen auf einer konstanten, reellen relativen Permittivität von $\varepsilon = 4,5$, weshalb der ermittelte Wert höchstens zur Orientierung der ungefähren Breite der photonischen Bandlücke dienen kann. Eine deutlich präzisere Beschreibung kann durch 3D Simulationen erfolgen (siehe Abschnitte 3.2 und 3.3).

Zusammenfassend sind nun also Geometrieparameter bestimmt worden, aus denen eine möglichst große PBG mit einer energetischen Lage knapp unter der elektronischen Bandlücke von ZnO resultiert. Folglich wird eine Strukturierungsmethode benötigt, mit der Löcher mit einem Durchmesser von bis zu 142 nm und Abständen von etwa 180 nm erzeugt werden können. Die Wahl fällt hier auf die Elektronenstrahlolithografie, welche eine ausreichende Auflösung bereitstellt und gleichzeitig die nötige Flexibilität für eine feine Variation der Lochradien oder -abstände bietet. Auf Basis der vorangegangenen Überlegungen zum Schichtdickendesign und dieser Abschätzung der benötigten PhC-Geometrie findet die Entwicklung des Herstellungsprozesses statt, welcher in Kapitel 4 vorgestellt wird.

Die Größe der PBG hängt neben der PhC-Geometrie ebenfalls vom Brechungsindexkontrast ab (vgl. Abschnitt 2.2). Da sich auch hier der effektive Brechungsindex der Membran in Bezug auf die Luftlöcher durch die Schichtdickenvariation von ZnO und SiO₂ anpassen lässt, ist eine entsprechende Veränderung der PBG zu erwarten. Bisher sind die lateralen und vertikalen Strukturen allerdings nur separat betrachtet worden. Insbesondere die Einführung der Einhüllenden SiO₂-Schichten kann durch das 2D Modell nicht direkt berücksichtigt werden. Um den Einfluss der einzelnen Schichtdicken und der Geometrie in Wechselwirkung untersuchen zu können und letztlich eine präzisere Vorhersage der photonischen Struktur zu ermöglichen, folgen in den nächsten Abschnitten 3D Simulationen, welche die vollständige theoretische Beschreibung des betrachteten PhC-Membran ermöglichen.

3.2 3D Membranstrukturen

Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt betrachteten 2D PhCs, weisen reale PhC-Membranen eine endliche Ausdehnung in z -Richtung auf. Als Konsequenz ist dadurch nicht nur eine weitere Propagationsrichtung erlaubt, sondern auch eine Änderung des effektiven Brechungsindexkontrasts durch Schichtdickenanpassungen möglich. Ziel dieses Abschnittes ist es, diese Einflüsse zu untersuchen, um im weiteren Verlauf die zuvor abgeschätzten Anforderungen an PhC-Geometrie zu verifizieren und gegebenenfalls zu präzisieren. Am Ende soll es möglich sein, die photonischen Eigenschaften, maßgeblich die Lage und Größe der PBG, möglichst genau beschreiben zu können, um ein maßgeschneidertes Design der PhC-Membranen zu ermöglichen.

Dazu werden zunächst in Abschnitt 3.2.1 die Unterschiede im Banddiagramm untersucht und die notwendigen Modifikationen der Simulation für eine korrekte Beschreibung durchgeführt. Im Anschluss werden in Abschnitt 3.2.2 die Auswirkungen verschiedener ZnO-Dicken in Wechselwirkung mit Änderungen des Gitterparameters a und der Radien-Abstand-Verhältnisse r/a auf die PBG untersucht. Zur Verifizierung der Ergebnisse folgen Simulationen von hergestellten PhC-Strukturen in Abschnitt 3.2.3.

3.2.1 Unterschiede zum 2D Banddiagramm

Bei der theoretischen Analyse von 3D PhC-Membranen muss die Ausdehnung durch die finiten z -Komponenten der Wellenvektoren berücksichtigt werden. Die dadurch zusätzlich erlaubte Propagationsrichtung erzeugt im Banddiagramm ein Kontinuum an Zuständen, welche den 2D Zuständen überlagert sind [44]. Dies führt theoretisch zu einer Zerstörung der photonischen Bandlücke. Für bestimmte Moden ist die Ausbreitung dennoch verboten, denn für PhC-Membranen treten zwei verschiedene Arten von Moden auf. Entlang des 2D PhC der Membran herrscht Translationssymmetrie, weshalb der laterale Bloch-Wellenvektor \mathbf{k}_{\parallel} eine Erhaltungsgröße ist (vgl. Anhang A). Für den dazu vertikalen Wellenvektor \mathbf{k}_z gilt dies nicht. Beim Betrachten der Dispersionsrelation

$$\omega = c|\mathbf{k}| = c\sqrt{\mathbf{k}_{\parallel}^2 + \mathbf{k}_z^2} \quad (3.3)$$

kann hier zwischen zwei Fällen unterschieden werden: Für Frequenzen mit $\omega < c|\mathbf{k}_{\parallel}|$ ist k_z imaginär, weshalb solche Moden exponentiell in z -Richtung, also von der Mitte der Membran aus, abklingen. Dieses Verhalten kann analog zum evaneszenten Feld

der oben diskutierten Wellenleiter gesehen werden. Moden mit Frequenzen $\omega \geq c|\mathbf{k}_{\parallel}|$ haben einen reellen Wellenvektor in z -Richtung und breiten sich folglich unendlich in den Bereich außerhalb der Membran aus und bilden das oben genannte Kontinuum an Zuständen. Nur Frequenzen innerhalb des Lichtkegels können an vertikal abstrahlende Moden koppeln, weshalb man diese auch „strahlende Moden“ oder „leckende Moden“ (engl. *leaky*) nennt [44]. Moden mit Frequenzen unterhalb des Lichtkegels werden innerhalb der Membran geführt und folglich als „geführte Moden“ bezeichnet (siehe dazu auch Abb. A.2). Da Wechselwirkungen dieser beiden Typen nur am Rand des Lichtkegels möglich ist, existiert für die geführten Moden dennoch eine photonische Bandlücke, weshalb sich die Membranen prinzipiell viele der photonischen Eigenschaften mit der 2D Struktur teilen. Aus diesem Grund ist es für PhC-Membranen sinnvoll, ein auf die Mitte der Symmetrieebene projiziertes Banddiagramm zu betrachten, bei dem die Frequenzen $\omega(\mathbf{k}_{\parallel})$ entlang der k -Vektoren der IBZ mit $k_z = 0$ dargestellt werden. Als weitere Folge der fehlenden Translationssymmetrie in z -Richtung kann nur noch für den Spezialfall $k_z = 0$ zwischen reinen TE und TM Moden unterschieden werden. Die Eigenfrequenzen lassen sich aber dennoch entsprechend ihrer Parität in Bezug auf die Symmetrieebene bei $z = 0$ in gerade (TE-ähnlich) und ungerade (TM-ähnlich) Lösungen unterteilen.

Die Ausdehnung der Struktur soll nun in den Simulationen mit MPB berücksichtigt werden. Aufgrund der periodischen Randbedingungen wird die Simulationszelle entlang der definierten Basisvektoren bei 3D Modellen in allen drei Raumrichtungen unendlich fortgesetzt. Somit wird in x - und y -Richtung weiterhin eine Einheitszelle benötigt, die nur aus einem Bereich um ein einziges Loch besteht. Wird diese unendlich oft fortgesetzt, entsteht so der PhC in der xy -Ebene. Zur korrekten Abbildung der PhC-Membran und ihrer Schichtstruktur muss in z -Richtung eine sogenannte Superzelle eingeführt werden, die aus der halben, symmetrischen Membran und einer virtuellen Schicht Umgebungsmaterial, in diesem Fall Luft, besteht (vgl. Skizze in Abb. 3.3b)). Letztere muss einen genügend großen Abstand zur benachbarten Membran aufweisen, sodass sich diese nicht gegenseitig beeinflussen. Abbildung 3.3a) zeigt exemplarisch den Einfluss der Superzellen-Größe in z -Richtung auf die Position und Anzahl der Bänder. Dargestellt ist das projizierte Banddiagramm für $k_z = 0$ für zwei Luftschichten verschiedener Dicke. Die Schichtdicken der Membran-Strukturen sind so gewählt, dass sie für $a = 180$ nm genau den in Abschnitt 3.1 ermittelten Werten von $d_{\text{ZnO}} = 60$ nm und $d_{\text{SiO}_2} = 25$ nm entsprechen (mit $r = 0,4a = 72$ nm, $\varepsilon_{\text{ZnO}} = 4,5$ und $\varepsilon_{\text{SiO}_2} = 2,25$). Aus Gründen der Übersicht sind

nur die gerade Moden im Bereich zwischen den Symmetriepunkten Γ und M gezeigt. Der Lichtkegel ist der gesamte Bereich mit Frequenzen $\omega \geq \frac{c_0}{n_{\text{Umg.}}} |\mathbf{k}_{\parallel}|$ und ist in der Abbildung die grau hinterlegte Fläche. Bei der Betragsbildung ist auf die nicht-orthogonale Basis zu achten.

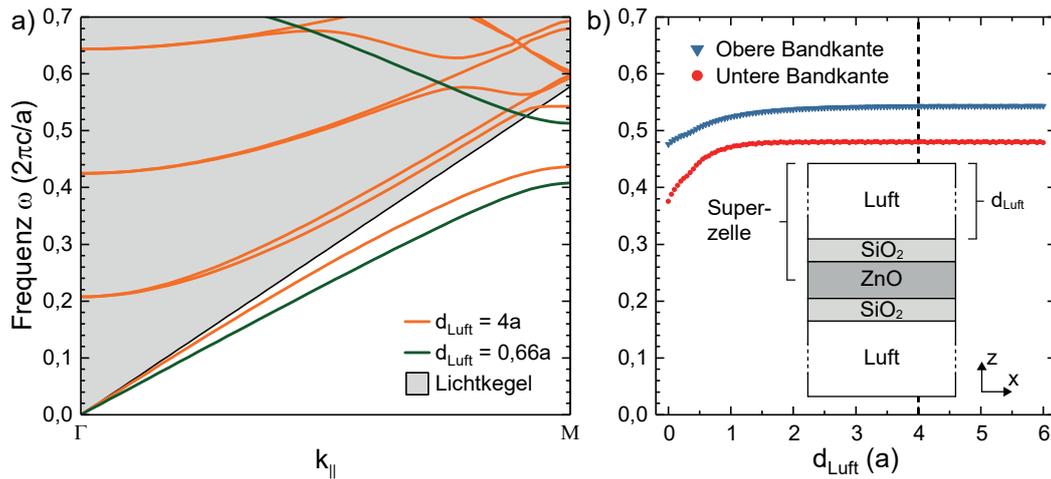


Abbildung 3.3: Einfluss der Superzellengröße in z -Richtung auf die Position der photonischen Bandkanten. **a)** Ausschnitt des projizierten ($k_z = 0$) Banddiagramms für k -Vektoren zwischen den Symmetriepunkten Γ und M für zwei verschiedene Luftschichtdicken d_{Luft} . **b)** Verlauf der oberen und unteren Bandkante in Abhängigkeit von d_{Luft} .

Für eine Luftschichtdicke von $d_{\text{Luft}} = 0,66 a$, welche in etwa der Membrandicke entspricht, gleicht der gezeigte Ausschnitt den Bandverläufen der 2D Simulation. Es sind für diesen Fall im betrachteten Frequenzbereich zwei Bänder zu erkennen, zwischen denen eine Bandlücke¹ auftritt. Das erste Band und der für die Bandlücke relevante Teil des zweiten Bandes befinden sich unterhalb des Lichtkegels. Innerhalb des Lichtkegels treten in diesem Bereich keine zusätzlichen Bänder auf. Anders verhält es sich für den Fall der größeren Luftschicht. Mit wachsender Luftschichtdicke schieben Bänder höherer Ordnung in den Frequenzbereich der Bandlücke. Bei der gezeigten Dicke von $d_{\text{Luft}} = 4 a$ liegen bereits drei Paare im betrachteten Frequenzbereich vor, welche das Kontinuum an Zuständen bilden. Allerdings sind die neuen Bänder nahezu vollständig innerhalb des Lichtkegels lokalisiert und nähern sich der Lichtlinie $\omega = c |\mathbf{k}_{\parallel}|$ nur an, ähnlich zum asymptotischen Verhalten der Dispersionsrelation bei Wellenleitern. Eine Ausnahme bildet das

¹ Der höchste Punkt des unteren ersten Bandes befindet sich zwar am K Punkt, aber es ist dennoch die Ausbildung einer Bandlücke zu beobachten.

unterste neue Band, welches den Lichtkegel ungefähr an der Stelle verlässt, an dem im 2D Fall das ursprüngliche zweite Band das obere Ende der Bandlücke am M -Punkt bildet. Es wird also vom Lichtkegel aus in den Bereich geführter Moden „gezogen“ und stellt somit die obere photonische Bandkante dar. Diese Beobachtung wird bei der späteren Betrachtung der ZnO-Dicke wichtig (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Unterhalb des Lichtkegels verhalten sich die Bänder beider Luftschichten nahezu identisch. Im Vergleich zur geringen Dicke von $0,66a$ verläuft das erste Band der dickeren Schicht etwas steiler und erreicht am M -Punkt eine etwa 10 % höhere Frequenz. Somit hat die Veränderung der Luftschichtdicke Auswirkungen auf die berechnete Lage der PBG und auf die Bänder im Lichtkegel. Dieses Verhalten erscheint mit Blick auf die obige Diskussion zur Entstehung der strahlenden und geführten Moden plausibel. Da durch die periodische Fortsetzung bei der Simulation die Luftschicht zusammen mit der Membran der eigenen Superzelle sowie der Membran der nächsten Superzelle einen Resonator bilden, können die Bänder im Lichtkegel als zugehörige Resonanzen angenommen werden. Somit sollte auch der Einfluss auf die Bänder unterhalb des Lichtkegels, also die geführten Moden mit exponentiell abklingendem Feld außerhalb der Membran, verschwinden, wenn die Luftschicht zwischen zwei Membranen groß genug ist.

Um diese Dicke zu ermitteln, ist in Abb. 3.3b) der Verlauf der oberen ($\omega_2[M]$) und unteren Bandkante ($\omega_1[K]$) in Abhängigkeit der Luftschichtdicke d_{Luft} dargestellt. Im Bereich zwischen $0a$ und $1a$ steigt die Frequenz der unteren Bandkante in erster Näherung linear an und flacht danach relativ schnell ab, sodass ab etwa $1,5a$ nur noch periodische Schwankungen unter 5 % auftreten. Diese sind auf die eingestellte Genauigkeit beim Abbruchkriterium der numerischen Lösung der Eigenwertgleichung zurückzuführen (vgl. Anhang B.1). Dagegen ist für die obere Bandkante ein eher logarithmischer Anstieg zu verzeichnen. Durch die Nähe zum Lichtkegel dieses Bandes wird hier eine größere Luftschicht benötigt, bevor der Einfluss nicht mehr signifikant ist. Folglich erstreckt sich der Bereich für Frequenzänderungen größer als 5 % von $0a$ bis etwa $3,5a$. Als Konsequenz wird für die 3D-Simulationen eine Luftschichtdicke von $d_{\text{Luft}} = 4a$ gewählt (vgl. Skizze in Abb. 3.3b)).

Aus der Einführung einer zusätzlichen Dimension in Verbindung mit einer Superzelle, welche das Einheitszellenvolumen ungefähr vervierfacht, resultiert eine deutliche Zunahme des Rechenaufwands. Um diesen wieder zu minimieren, bietet das Programmpaket MPB die Nutzung von zwei verschiedenen Möglichkeiten zur Parallelisierung an, *MPI*

und *split*. Letzteres bietet die Möglichkeit, die Liste der k -Punkte auf die Prozessoren aufzuteilen, was einen Geschwindigkeitsvorteil bietet, wenn viele k -Punkte betrachtet werden müssen, beispielsweise beim Ermitteln von Zustandsdichten. Mittels MPI wird hingegen die parallele Bestimmung der Frequenzen $\omega_i(k)$ zu einem k -Punkt beschleunigt, sodass vor allem Simulationen mit Superzellen davon profitieren, da sich wegen der Faltung der Lösungen die Anzahl der zu betrachtenden Bänder erhöht.

3.2.2 Einfluss der ZnO-Schichtdicke

Da nun die Ausdehnung der PhCs in z -Richtung in den MPB-Simulationen berücksichtigt werden kann, ohne das Ergebnis durch die Superzelle zu verfälschen, wird in diesem Abschnitt die Dicke der ZnO-Schicht variiert, um die Auswirkungen auf das Banddiagramm zu bestimmen. Dazu werden für ZnO-Dicken zwischen 0 nm und 200 nm die einzelnen Banddiagramme des obigen Schichtsystems (vgl. Abb. 3.3) für insgesamt fünf verschiedene Radienverhältnisse simuliert. Entsprechend ist $a = 180$ nm und die jeweiligen SiO₂-Dicken 25 nm. Die Auswahl der Radien erfolgt so, dass gemäß Abb. 3.2a) der Bereich abgedeckt ist, für den die Bandlücke maximal wird. Aus den einzelnen Banddiagrammen werden dann die jeweiligen Bandkanten bestimmt.

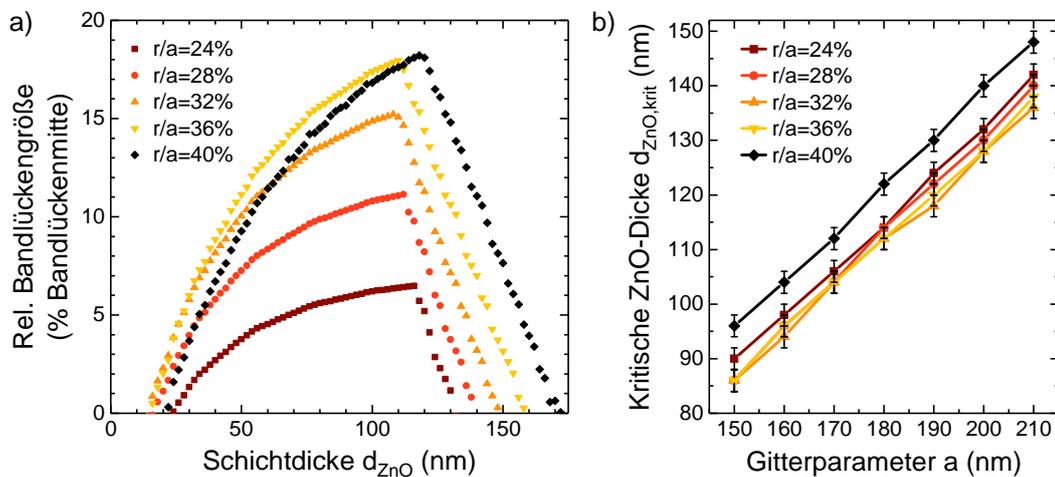


Abbildung 3.4: Einfluss der ZnO-Dicke auf die PBG. **a)** Relative Bandlückengröße, bezogen auf die Bandlückenmitte, in Abhängigkeit der ZnO-Schichtdicke bei konstanter SiO₂-Dicke von je 25 nm mit $a = 180$ nm für verschiedene Radien-Verhältnisse. **b)** Kritische ZnO-Dicke (Knickpunkte aus a)) in Abhängigkeit des Gitterparameters a für verschiedene Radien-Verhältnisse.

In Abb. 3.4a) ist die daraus ermittelte relative Größe der Bandlücke in Bezug auf die Bandlückenmitte gegen die ZnO-Dicke für die betrachteten Radien aufgetragen. Zunächst

fällt auf, dass abhängig vom Radienverhältnis erst ab ZnO-Dicken von etwa 15 nm bis 25 nm die Ausbildung einer PBG ermöglicht wird. Dies ist damit zu begründen, dass sich die Membrandicke reduziert und sich gleichzeitig der effektive Brechungsindex der Membran bei sinkender ZnO-Dicke dem Wert von SiO₂ annähert. Als Konsequenz wird die dielektrische Umgebung nur noch geringfügig durch die Membran gestört, wodurch die geführten Moden bereits in den Lichtkegel fallen oder zumindest stark mit den strahlenden Moden wechselwirken [44].

Ab diesem Punkt steigt jedoch für alle Radienverhältnisse die relative Größe der PBG zunächst an und scheint sich mit zunehmender ZnO-Dicke näherungsweise exponentiell einem festen Wert anzunähern. Da sich der Einfluss der SiO₂-Schichten und der umgebenden Luft mit steigender ZnO-Dicke relativiert, ist anzunehmen, dass es sich dabei um die entsprechenden Werte der 2D Simulationen handelt. Entsprechend lässt sich beobachten, dass für kleinere Radienverhältnisse geringere relative Bandlückengrößen erreicht werden, sodass letztlich der bekannte Verlauf aus Abb. 3.2a) abgebildet wird. Für ein Radienverhältnis von 40 % ist allerdings eine geringe Abweichung des Verlaufs festzustellen, was darauf zurückgeführt wird, dass dieses bereits über dem 2D Ergebnis ($r_{\max,2D}/a = 39\%$) für die maximale PBG liegt. In diesem Bereich ist die PBG aufgrund des geringen Anteils des hochbrechenden Materials bereits verringert.

Bevor jedoch der beschriebene Grenzwert der PBG-Größe erreicht wird, knicken die Graphen für alle Radien bei einer bestimmten ZnO-Dicke ab und fallen mit etwa gleicher Steigung rapide ab, bis keine Ausbildung einer PBG mehr zu beobachten ist. Nach Johnson *et al.* ist dieser Einbruch darauf zurückzuführen, dass die Ausdehnung in z -Richtung die Entstehung von Moden höherer Ordnung erlaubt, welche ab diesem Punkt in die PBG gezogen werden und diese verringern [44]. Dieses Verhalten ist mit dem Auftreten der zweiten Mode zur Fundamentalmode ab einer gewissen ZnO-Dicke bei der vorherigen Analyse der dielektrischen Wellenleitereigenschaften zu vergleichen (siehe Abschnitt 3.1.1). Bei dieser Mode handelt es sich um die bereits angekündigte Mode aus Abb. 3.3a), die bei einer gewissen Frequenz den Lichtkegel verlässt. Ab der kritischen ZnO-Dicke ist diese Frequenz geringer, als die entsprechende Frequenz am Symmetriepunkt M , welche zuvor die obere Bandkante definiert hat.

Diese kritische ZnO-Dicke $d_{\text{ZnO,krit}}(r)$ ist abhängig vom Radienverhältnis und beträgt beispielsweise für $r/a = 24\%$ ungefähr 116 nm und 109 nm für $r/a = 32\%$, nimmt also für größere Radienverhältnisse etwas ab. Auch hier weicht der Wert für $r/a = 40\%$ mit

120 nm geringfügig von diesem Trend ab. Im Vergleich zum 2D Ergebnis (24 %) hat sich die maximal erreichbare relative PBG-Größe auf 18 % reduziert. Da herstellungsbedingt nur Schichtdicken von maximal etwa 60 nm erreicht werden, verringert sich dieser Wert weiter auf 13 %. Für die zu Anfang angenommene photonische Bandlückenmitte von 3,1 eV würde dies jedoch einer ausreichenden PBG-Größe von etwa 0,4 eV entsprechen.

Neben dem Radienverhältnis nimmt auch der Gitterparameter a Einfluss auf die kritische ZnO-Dicke. Um sicherzustellen, dass dieser Wert auch bei kleinen Abständen oberhalb der herstellbaren 60 nm liegt, ist in Abb. 3.4b) $d_{\text{ZnO,krit}}$ für die verschiedenen Radienverhältnisse in Abhängigkeit von a aufgetragen. Zwar unterliegen die Ergebnisse gewissen auflösungsbedingten Schwankungen, aber es sind zwei eindeutige Trends zu identifizieren. Zum einen liegt eine nahezu lineare Abhängigkeit der kritischen Dicke vom Gitterparameter a vor, bei der für kleinere Abstände a geringere Schichtdicken erlaubt sind. Dieses Verhalten ist bei den nichtdispersiven Simulationen aufgrund der Skalierbarkeit der Eigenwerte zu erwarten. Zum anderen verringert sich $d_{\text{ZnO,krit}}$ für ansteigende Radienverhältnisse, wobei hier wie in Abb. 3.4a) ein abweichendes Verhalten für das Verhältnis von 40 % zu verzeichnen ist. Insgesamt liegen jedoch selbst bei kleinstem Gitterparameter von $a = 150$ nm die kritischen ZnO-Dicken über dem zuvor bestimmten Limit von 82 nm (vgl. Abschnitt 3.1.1). Kleinere Werte für a werden an dieser Stelle nicht mehr betrachtet, da diese in einer zu großen PBG-Energie resultieren würden, die bereits oberhalb der elektronischen Bandlücke liegt. Demnach sind für das Schichtsystem mit 25 nm dicken SiO₂-Schichten und ZnO-Schichten mit einer Dicke von 60 nm keine Einschränkungen der PBG durch Moden höherer Ordnung in vertikaler Richtung zu erwarten.

Zusammenfassend wird die Größe der PBG also maßgeblich durch den Lochradius und die ZnO-Dicke beeinflusst, während die energetische Grundposition der Bandlücke durch die Wahl der Gitterperiode a festgelegt wird. Dabei wächst die Größe der PBG sowohl mit größeren Radienverhältnissen, als auch mit steigender ZnO-Schichtdicke bis zu einem Maximum von 18 %. Für letztere sind zudem kritische Dicken $d_{\text{ZnO,krit}}(r,a)$ ermittelt worden, ab der die PBG-Größe aufgrund Moden höherer Ordnung drastisch reduziert wird. Diese liegen jedoch für die betrachteten Werte stets oberhalb der herstellbaren ZnO-Dicke von 60 nm und müssen demnach bei den geplanten Strukturen nicht weiter berücksichtigt werden. Des Weiteren zeigen die Simulationen, dass eine präzise Kontrolle des Radien-Abstand-Verhältnisses unerlässlich ist, da für die angestrebten ZnO-Dicke

geringe Abweichungen einen starken Einfluss auf die Größe der PBG haben können.

3.2.3 Simulation hergestellter Strukturen

Im bisherigen Verlauf des Kapitels sind die Einflüsse der ZnO-Schichtdicke in Kombination mit den Geometrieparametern der PhCs auf die PBG untersucht und quantifiziert worden. Dadurch ist es nun theoretisch möglich, gezielt PhC-Membranen mit maßgeschneiderten photonischen Eigenschaften zu entwerfen. In der Regel wird dabei eine Maximierung der Bandlückengröße angestrebt. Unter bestimmten Umständen kann jedoch die bewusste Verkleinerung der Bandlücke gewünscht sein, beispielsweise um die Ausbildung von nur einer photonischen Resonanz zu erlauben. Eine Verkleinerung der Bandlücke kann gemäß den Erkenntnissen aus Abschnitt 3.2 durch eine Reduzierung der ZnO-Dicke in Kombination mit einem kleinen Lochradius erreicht werden. Anhand einer solchen hergestellten Struktur soll nun vor allem die Vorhersage der PBG, genauer der energetischen Position der unteren und oberen photonischen Bandkante überprüft werden.

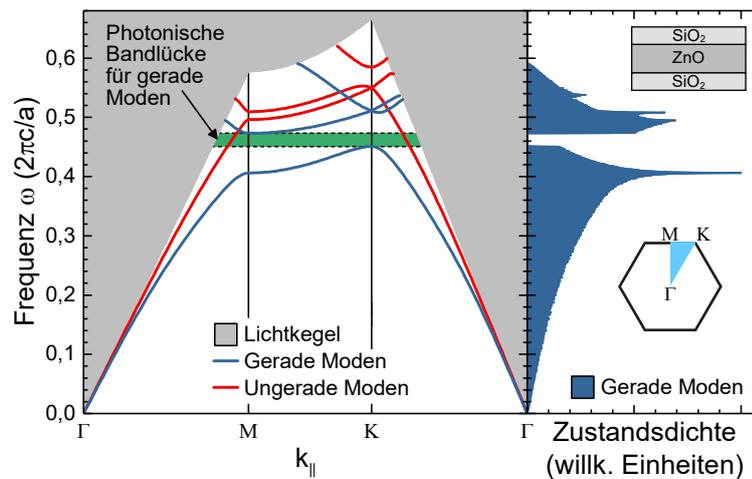


Abbildung 3.5: Projiziertes Banddiagramm einer PhC-Membran mit maßgeschneiderter Geometrie ($d_{\text{ZnO}} = 0,250a$ und $d_{\text{SiO}_2} = 0,139a$ mit einem Radien-Verhältnis von $r/a = 25,74\%$). **Rechts:** Zugehörige simulierte Zustandsdichte (DOS) für gerade Moden. [84]

Abbildung 3.5 zeigt ein projiziertes Banddiagramm für eine entsprechend maßgeschneiderte PhC-Membran mit einem Radien-Abstand-Verhältnis von $r/a = 25,74\%$, welche im Laufe dieser Arbeit genauer diskutiert werden wird (vgl. Abschnitte 4.2 und 5.1). Für einen besseren Vergleich mit vorherigen Ergebnissen werden die Frequenzen und Schichtdicken in Einheiten der Gitterkonstanten a angegeben. Die ZnO-Dicke beträgt

dann $d_{\text{ZnO}} = 0,250 a$, während die SiO_2 -Schichten jeweils eine Dicke von $d_{\text{SiO}_2} = 0,139 a$ aufweisen. Wie in Abschnitt 3.2.1 erklärt, sind nur die Frequenzen in der Symmetrieebene mit $z = 0$, also der Mitte der ZnO-Schicht, dargestellt, sodass zwischen geraden und ungeraden Moden unterschieden werden kann. Im Bereich um $\omega = 0,482\pi \cdot c/a$ ist deutlich die Ausbildung einer Bandlücke für gerade (TE-ähnliche) Moden unterhalb des Lichtkegels (grau) zu erkennen. Dabei stimmt die Größe und Position gut mit den Prognosen, die aufgrund von Abb. 3.4 getroffen werden können, überein. Zudem weisen ungerade Moden wie erwartet keine Bandlücke auf.

Rechts in Abb. 3.5 ist die Zustandsdichte (engl. **Density Of States**, DOS) für gerade Moden gezeigt. Diese wird bestimmt, indem zusätzlich k -Vektoren innerhalb der IBZ berücksichtigt werden. In diesem Fall sind etwa 125 000 k -Punkte homogen mit gleichem Abstand in k_x - und k_y -Richtung verteilt worden. Durch Aufsummieren der Anzahl der daraus ermittelten Frequenzen mit $\omega < ck$ in einem hinreichend kleinen Frequenzintervall von $\Delta\omega = 6,145 \times 10^{-4} 2\pi c/a$ resultiert die gezeigte Zustandsdichte. Im Frequenzbereich der Bandlücke des projizierten Banddiagramms fällt die DOS auf Null ab. Das bedeutet, dass innerhalb der gesamten IBZ auch für andere Richtungen als die direkte Verbindung der Symmetriepunkte keine Frequenzen in der Bandlücke existieren. Ferner können Peaks in der DOS bei ungefähr $\omega_{\text{VH1}} = 0,4 \cdot 2\pi c/a$ und $\omega_{\text{VH2}} = 0,5 \cdot 2\pi c/a$ beobachtet werden, welche als Van-Hove-Singularitäten klassifiziert sind [91]. Sie resultieren aus Sattel- oder Extrempunkten in der Dispersionsrelation, da hier die Gruppengeschwindigkeit $v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k}$ auf Null abfällt und somit die DOS erhöht ist. Für das diskutierte PhC-Gitter entsteht die Singularität ω_{VH1} für das erste Band am Symmetriepunkt M [92].

Zeit-Domänen-Simulationen von PhC-Resonatoren

Um die photonischen Eigenschaften der betrachteten PhC-Membran vollständig zu beschreiben, soll nun ein Resonator durch den Einbau eines H2-Defekts in das PhC-Kristallgitter (vgl. Abschnitt 2.2.3) erzeugt werden. Derartige Simulationen sind theoretisch mit MPB durch die Einführung von Superzellen in allen drei Raumrichtungen möglich. Als Konsequenz überlagern sich jedoch die Bänder und ihre durch die periodische Fortsetzung entstehenden Faltungen, weshalb die Bereiche unter und oberhalb der Bandlücke in entsprechenden Abbildungen für 2D PhCs oft ausgegraut werden. Für den vorliegenden 3D Fall mit zusätzlicher Superzelle in z -Richtung existiert aber genau in diesem Bereich das Kontinuum an Zuständen innerhalb des Lichtkegels, welches dann

den Defektzuständen, die innerhalb der Bandlücke entstehen würden, überlagert ist.

Aus diesem Grund werden die Analysen von Defekten mit Simulationen in der Zeit-Domäne durchgeführt, welche zudem besser geeignet sind, um den Gütefaktor oder die Verlustmechanismen der Resonator-Moden zu bestimmen. Diese erfolgen mit der kommerziellen Software CST MICROWAVE STUDIO® und basieren auf der finiten Integrations-Methode (engl. *Finite Integration Technique*, FIT) [93]. Eine genauere Beschreibung der Vorgehensweise einer solchen Rechnung befindet sich im Anhang B.3. An dieser Stelle sei nur erwähnt, dass an den jeweiligen Positionen der Sonden die zeitlichen Verläufe der elektromagnetischen Felder aufgezeichnet werden und im Anschluss durch Fouriertransformationen in Frequenzspektren umgewandelt werden.

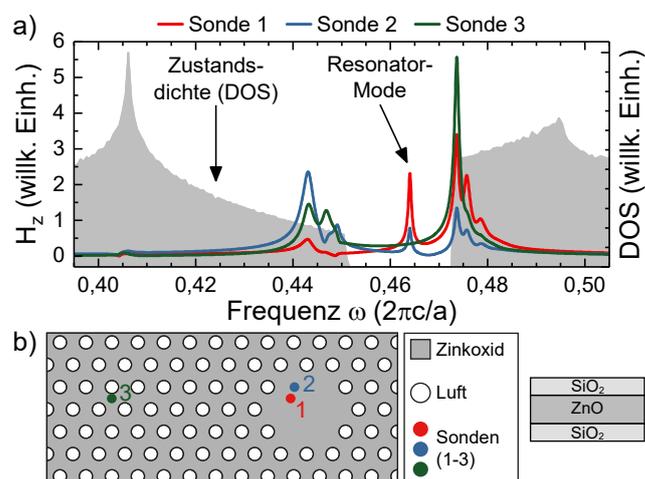


Abbildung 3.6: Zeitdomänen-Simulation obiger maßgeschneiderter PhC-Membran mit H₂-Resonator ($d_{\text{ZnO}} = 0,250 a$ und $d_{\text{SiO}_2} = 0,139 a$ mit einem Radien-Verhältnis von $r/a = 25,74\%$). **a)** Zustandsdichte aus Abb. 3.5 und detektierte Spektren der Simulation nach Fourier-Transformation. **b)** Positionen der Sonden innerhalb der PhC-Membran ($z = 0$). [84]

Die Ergebnisse einer entsprechenden Simulationen für die bereits zuvor behandelte PhC-Membran ($r/a = 25,74\%$, $d_{\text{ZnO}} = 0,250 a$ und $d_{\text{SiO}_2} = 0,139 a$) sind in Abb. 3.6a) dargestellt. In z -Richtung befinden sich die Sonden in der Mitte der ZnO-Schicht. Die Verteilung in der xy -Ebene ist aus Abb. 3.6b) zu entnehmen, in der ein Ausschnitt der Simulationszelle gezeigt ist. Zum Vergleich mit den MPB-Simulationen in der Frequenzdomäne ist zusätzlich in grau die DOS aus Abb. 3.5 abgebildet. An der Position der dominanten Van-Hove-Singularität ist für alle drei Graphen eine leichte Erhöhung des Signals festzustellen. Des Weiteren ist ein Ensemble von Peaks unterhalb der unteren und

oberhalb der oberen durch MPB bestimmten Bandkante zu erkennen. Für die Sonden 1 und 2 ist auch innerhalb der Bandlücke ein dominanter Peak zu erkennen, der für Sonde 3, welche sechs Gitterperioden vom Rand des Resonators entfernt positioniert ist, nicht detektiert wird. Folglich kann dieser auf eine photonische Resonanz innerhalb des Resonators zurückgeführt werden.

Um das Signal dieser Mode effizient zu erfassen, wurde zu Beginn der obere linke Quadrant des Resonators teils homogen, teils inhomogen mit Sonden aufgefüllt, sodass mindestens eine in der Nähe eines Feldintensitätsmaximums liegt. Eine entsprechende Simulation der örtlichen Feldverteilung (siehe Abb. 5.2a), Typ A) dieser so ermittelten Frequenz bildet dann die Basis für einen weiteren Simulationsdurchlauf, dessen Ergebnis hier präsentiert ist. Dadurch befindet sich Sonde 1 an der Position eines Feldintensitätsmaximums, wohingegen Sonde 2 am Knotenpunkt zwischen zwei Maxima positioniert ist.

Es lässt sich also festhalten, dass sowohl Simulationen in der Frequenzdomäne, als auch in der Zeitdomäne die gleiche photonische Bandlücke voraussagen und somit zueinander konsistente Ergebnisse liefern. Des Weiteren zeigt die in der Zeitdomäne untersuchte PhC-Membran mit H2-Resonator eine dominante Resonanz innerhalb der photonischen Bandlücke, was qualitativ zunächst mit den experimentellen Daten übereinstimmt (vgl. PL-Spektrum in Abb. 3.8a)). Um eine quantitative Aussage zu treffen, muss der experimentell bestimmte Gitterparameter von $a = 180$ nm in die auf a normierten Frequenzen eingesetzt werden. Für diesen Fall liegt die photonische Bandlücke zwischen 3,11 eV und 3,26 eV, während die Resonanz um 3,20 eV lokalisiert ist. Im direkten Vergleich mit einem zu der Membran gehörigen Photolumineszenzspektrum sind die ermittelten Energien aus der Simulation geringfügig verschoben: die Bandkanten haben eine zu große Energie, die Van-Hove-Singularität weist eine zu geringe Energie auf¹.

Die simulierte PBG liegt allerdings bereits sehr nahe an der elektronischen Bandlücke. Je nach Qualität der ZnO-Schicht kann also bereits ein Überlapp mit der NBE von ZnO vorliegen. Der Brechungsindex bzw. die dielektrische Funktion von ZnO können also aufgrund von Materialdispersion in diesem Bereich nicht mehr als konstant angenommen werden. Dies führt bei dem eingesetzten Simulationspaket MPB jedoch zu Komplikationen,

1 Die Visualisierung sowie die Ermittlung der Ursache erfolgen im folgenden Abschnitt 3.3.

da ein konstanter Wert für ε_r vorgegeben werden muss. Eine Möglichkeit wäre, die jeweilige relative Permittivität derart anzupassen, dass sie der im Experiment ermittelten Energie der Mode oder den photonischen Bandkanten entsprechen. Dies hätte jedoch den Nachteil, dass experimentelle Daten nur verifiziert, nicht jedoch mit hinreichender Genauigkeit vorhergesagt werden können. Eine universellere Lösung dieses Problems wird durch die vollständige Implementierung der Materialdispersion durch einen iterativen Algorithmus erreicht, wie er im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

3.3 Dispersive Simulationen mittels iterativem Algorithmus

Für die korrekte Beschreibung eines Designs einer PhC-Membran, bei der die photonische Bandlücke nahe der elektronischen Bandlücke liegt, müssen dispersive Simulationen durchgeführt werden. Um dies mit MPB zu realisieren, ist beispielsweise durch die Gruppen von H. Cao und R. Chang zunächst ein Satz von Bandstrukturen mit verschiedenen konstanten Brechungsindizes berechnet worden. Anschließend wurde $\omega(n)$ durch die Schnittpunkte von $n_{\text{ZnO}}(\omega)$ und den interpolierten Simulationsergebnissen ermittelt [32, 94]. Diese Vorgehensweise kann hier nicht direkt angewendet werden, da gleichzeitig der Einfluss der SiO_2 -Schichten berücksichtigt werden muss. Aus diesem Grund wird ein iterativer Algorithmus implementiert, der auf experimentellen Daten bezüglich der dielektrischen Funktion der jeweils hergestellten Proben basiert. Dies hat den Vorteil, dass ein abweichendes Absorptionsverhalten (z.B. durch unterschiedliche Wachstumsbedingungen), welches direkten Einfluss auf die dielektrische Funktion hat, berücksichtigt wird und somit Experiment und Simulation besser übereinstimmen.

Dazu werden zuerst die dielektrischen Funktionen der ZnO- und SiO_2 -Schichten der entsprechenden Probe durch spektroskopische Ellipsometrie bestimmt, indem jeweils ein Oszillatormodell an die gemessenen Daten im Bereich von 350 nm bis 1200 nm angepasst wird. Die Realteile der angepassten dielektrischen Funktionen für ZnO und SiO_2 werden in den Algorithmus implementiert, welcher iterativ die entsprechende Frequenz $\omega_i(\mathbf{k}_\ell)$, wobei i der Bandindex ist, an den gegebenen Punkten im k -Raum bestimmt. Der Ablauf für jeden Vektor \mathbf{k}_ℓ ist dabei wie folgt:

1. Initialaufruf (nichtdispersiv) von MPB für die Bestimmung der i -ten Frequenz $\omega_{i,\text{init}}$.
2. Einsetzen von $\omega_{i,\text{init}}$ in die jeweilige implementierte dielektrische Funktion für ZnO und SiO_2 ; man erhält $\varepsilon_{\text{ZnO}}(\omega_{i,\text{init}}) = \varepsilon_{r,\text{ZnO}}$ und $\varepsilon_{\text{SiO}_2}(\omega_{i,\text{init}}) = \varepsilon_{r,\text{SiO}_2}$.

3. Aufruf von MPB mit $\epsilon_{r,\text{ZnO}}$ und $\epsilon_{r,\text{SiO}_2}$, um $\omega_{i,\text{neu}}$ zu bestimmen.
4. Vergleich von $\omega_{i,\text{neu}}$ mit $\omega_{i,\text{init}}$: Ist die Abweichung gering genug, ± 5 meV in diesem Fall, folgt Schritt 5. Andernfalls wird $\omega_{i,\text{init}}$ in Abhängigkeit der Abweichung mit variabler Schrittweite vergrößert bzw. verringert. Darauf erfolgt ein Sprung zu Schritt 2.
5. Überprüfung, ob $\omega_{i,\text{neu}} < \omega_{\text{Lichtkegel}}$. Falls ja, wird die gefundene Frequenz gemäß des Bandindex in die Ausgabedatei geschrieben, i um eins erhöht und zu Schritt 1 gesprungen. Andernfalls wird die Schleife beendet und der nächste k -Punkt $\mathbf{k}_{\ell+1}$ betrachtet.

Dieser Algorithmus berücksichtigt somit gleichzeitig die dispersiven Eigenschaften von ZnO und SiO₂. Dissipative Effekte werden jedoch nicht in Betracht gezogen, da das MPB zugrunde liegende Lösungsverfahren nur reelle Zahlen als Permittivität akzeptiert.

Das auf diese Weise erhaltene Banddiagramm zusammen mit den entsprechenden dielektrischen Funktionen für die im letzten Abschnitt behandelte PhC-Membran mit einem Gitterparameter von $a = 180,0$ nm und einem Radius von $r = 46,3$ nm ist in Abb. 3.7 gezeigt. Obwohl der Realteil der dielektrischen Funktion für SiO₂ (links) mit höheren Energien stetig zunimmt, beträgt die Abweichung weniger als 5 % im Vergleich zum konstant angenommenen Wert von $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 2,25$, der zuvor für die nichtdispersiven Simulationen verwendet wurde. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die zwei beteiligten SiO₂-Schichten zwar mit unterschiedlichen Methoden hergestellt werden (vgl. Abschnitt 4.1), aber einen nahezu identischen Verlauf aufweisen, weshalb für beide dieselbe dielektrische Funktion genutzt wird. Für ZnO hingegen weicht die dielektrische Funktion stark von dem zuvor genutzten konstanten Wert von $\epsilon_{\text{ZnO}} = 4,5$ ab (gestrichelte vertikale Linie). Sie läuft mit stark ansteigender Steigung ab ungefähr 3,0 eV auf ein ausgeprägtes Maximum an der elektronischen Bandlücke von ZnO bei $\sim 3,3$ eV zu. Dies ist hauptsächlich auf wachstumsbedingte Elektronengrenzflächenfallen an den ZnO-Korngrenzen sowie Materialabsorptionseffekte der elektronischen ZnO-Bandkante zurückzuführen (vgl. Abschnitt 4.1). Da nur reelle Werte für ϵ_r genutzt werden können, ist der Bereich mit hoher Materialabsorption ab 3,3 eV und darüber ausgegraut.

Das zugehörige Banddiagramm für gerade Moden (rechts) zeigt zunächst ein sehr ähnliches Verhalten, wie das zuvor bestimmte, nichtdispersive Banddiagramm (vgl. Abb. 3.5). Es weist ebenfalls eine photonische Bandlücke zwischen dem höchsten Punkt des ersten

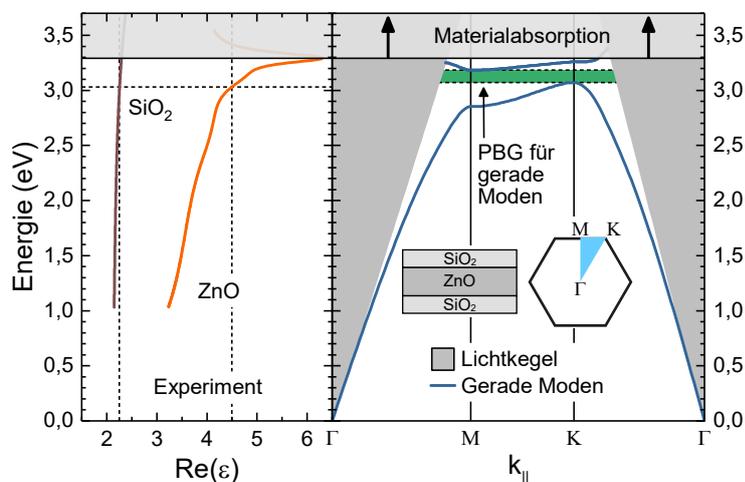


Abbildung 3.7: Links: Realeil der durch spektroskopische Ellipsometrie ermittelten dielektrischen Funktionen von SiO_2 und ZnO . Rechts: Dispersives Banddiagramm einer PhC-Membran ($a = 180 \text{ nm}$, $d_{\text{ZnO}} = 45 \text{ nm}$ und $d_{\text{SiO}_2} = 25 \text{ nm}$ mit einem Radien-Verhältnis von $r/a = 25,74 \%$). [84]

Bandes am K -Punkt ($\sim 3,19 \text{ eV}$) und dem tiefsten Punkt des zweiten Bandes am M -Punkt ($\sim 3,07 \text{ eV}$) auf. Es besteht ein antiproportionaler Zusammenhang zwischen der Permittivität und den entsprechenden Eigenwerten der Mastergleichung. Als Resultat wird das nichtdispersive Banddiagramm zu der Energie hin gestaucht, die dem Schnittpunkt der konstanten Werte für die Permittivität mit den dielektrischen Funktionen entspricht (gestrichelte horizontale Linie).

Abbildung 3.8 zeigt, dass diese Stauchung die im vorherigen Abschnitt erwähnte Diskrepanz zwischen PL-Messung und nichtdispersiver Simulation genau ausgleicht. Die Van-Hove-Singularität, bestimmt aus der Energie des ersten Bandes am M -Punkt, vergrößert sich um 50 meV auf $2,85 \text{ eV}$ und erklärt somit den geringen Anstieg der Intensität an dieser Stelle im PL-Spektrum. Die Energien der Bandkanten verringern sich um 40 meV für die untere und 70 meV für die obere Kante, das heißt die PBG ist nicht nur verschoben, sondern auch um etwa 30 meV verkleinert. Durch diese Stauchung liegt die gemessene dominante Resonator-Mode nun deutlich innerhalb der simulierten Bandlücke. Des Weiteren ist der kleinere Peak kurz vor der elektronischen Bandkante nun eindeutig der Bandkantenmode der oberen photonischen Bandkante zuzuordnen. An der theoretisch ermittelten Position der unteren Bandkante ist hingegen nur eine schwache Modulation des PL-Signals zu beobachten. Dies wird auf die Intensitätsunterschiede der

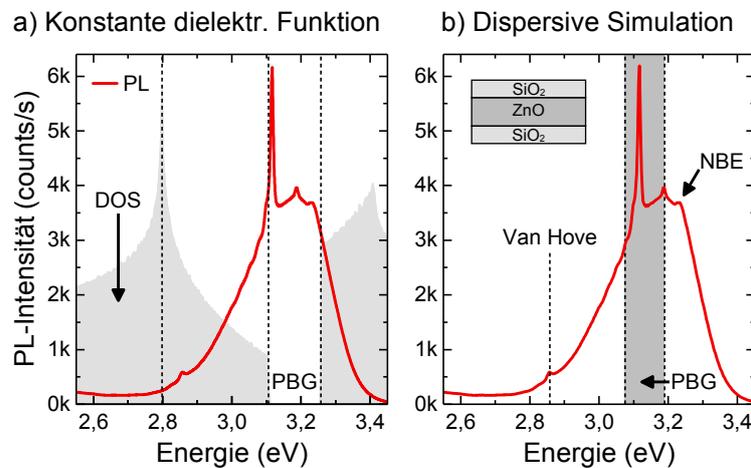


Abbildung 3.8: Ergebnisse zweier MPB-Simulationen mit a) konstanter und b) dispersiver dielektrischer Funktion im Vergleich mit dem zugehörigen, gemessenen PL-Spektrum (rot) für obige PhC-Membran ($a = 180$ nm, $d_{\text{ZnO}} = 45$ nm und $d_{\text{SiO}_2} = 25$ nm mit einem Radien-Verhältnis von $r/a = 25,74\%$). [84]

Bandkantenmoden zurückgeführt, wie sie auch in Abb. 3.6 zu sehen sind. Die obere Bandkante weist eine deutlich höhere Intensität auf, da die höhere Zustandsdichte zu einer größeren Verstärkung der spontanen Emission führt [95].

Diese exzellente Übereinstimmung der simulierten und gemessenen Positionen zeigt, dass mit Einführung des auf experimentellen Daten basierenden iterativen, dispersiven Algorithmus ein Werkzeug etabliert wurde, das auch nahe der elektronischen Bandkante des Halbleiters die photonische Bandlücke sehr genau beschreibt. Dadurch ist es möglich, die photonischen Eigenschaften gezielt vorauszusagen und somit zu beeinflussen. Die untersuchte PhC-Membran ist ein Beispiel dieser Optimierung, bei der die absichtlich schmale PBG knapp unterhalb der elektronischen Bandlücke positioniert ist, um in Kombination mit einem H₂-Resonator dort eine einzige dominante Resonator-Mode zu erzeugen, deren Gütefaktor Q auf diese Weise noch nicht signifikant durch Materialabsorption verringert wird. Umfassende Untersuchungen solcher maßgeschneiderten PhC-Membranen werden Gegenstand von Kapitel 5 sein.

3.4 Zusammenfassung

Ziel dieser theoretischen Untersuchungen war es, über möglichst genaue Simulationen von PhC-Membranen eine präzise Vorhersage der Position und Größe der PBG zu er-

möglichen, um damit maßgeschneiderte PhC-Membranen entwerfen zu können, die beispielsweise eine PBG nahe der elektronischen Bandlücke von ZnO ausweisen. Zu Beginn sind zunächst Vorüberlegungen zum groben Design für einen 3D Lichteinschluss angestellt worden. Dazu ist in vertikaler Richtung zunächst eine Untersuchung des Einflusses der Schichtdicken auf die dielektrischen Wellenführungseigenschaften erfolgt. Am Beispiel einer Welle mit $\lambda = 400$ nm konnte eine kritische ZnO-Dicke ermittelt werden, unterhalb der nur die Führung einer primär in der ZnO-Schicht lokalisierten Fundamentalmode zulässig ist, die zudem einen nur geringen evaneszenten Feldanteil aufweist. In lateraler Richtung wurden mithilfe des Programmpaketes MPB 2D PhCs simuliert und erste Abschätzungen der herzustellenden Geometrie bezüglich Lochabstand, ungefährender energetischer Lage der PBG und optimalem Lochradius für eine maximierte PBG getroffen. Auf dieser Basis wird der spätere Herstellungsprozess entwickelt.

Daraufhin folgten 3D Simulationen von PhC-Membranen, um die Auswirkungen der finiten Schichtdicke auf PBG zu quantifizieren. Die Untersuchung des Einflusses der ZnO-Schichtdicke hat dabei kritische ZnO-Schichtdicken in Abhängigkeit des Gitterparameters a für variierende Lochradien identifiziert, ab denen die PBG durch Moden höherer Ordnung drastisch reduziert wird. Diese liegen jedoch für den betrachteten, relevanten Bereich stets oberhalb der herstellbaren ZnO-Dicke, weshalb dieser Effekt als unkritisch einzustufen ist. In diesem Zusammenhang wurde auch eine starke Abhängigkeit der Größe der PBG vom Lochradien-Verhältnis, in Übereinstimmung mit den 2D Ergebnissen, sowie der ZnO-Dicke festgestellt.

Am Beispiel einer realen, nach diesen Erkenntnissen maßgeschneiderten PhC-Membran, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch genauer untersucht wird, wurde die Vorhersagekraft der entwickelten Simulationsumgebung bezüglich der PBG getestet. In diesem Rahmen wurde zusätzlich mittels theoretischer Analysen in der Zeitdomäne dieser PhC-Membran mit H₂-Defekt als Resonator die Erzeugung einer dominanten photonischen Resonanz innerhalb der PBG nachgewiesen. Die Ergebnisse zeigen dabei prinzipiell eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten PL-Spektrum. Die starke Materialabsorption aufgrund der Nähe zur elektronischen Bandlücke von ZnO führt jedoch in diesem Bereich zu Abweichungen im Millielektronenvolt-Bereich zwischen Simulation und Experiment.

Zur Optimierung wurde daraufhin ein iterativer Algorithmus implementiert, der auf dem experimentell bestimmten Verlauf der dielektrischen Funktionen der beteiligten

Schichten basierend die Simulation eines dispersiven Banddiagramms ermöglicht. Durch die individuelle Vermessung der zur PhC-Membran zugehörigen Schichten werden so Abweichungen in der Schichtqualität berücksichtigt, die zu einem veränderten Absorptionsverhalten führen und somit den Verlauf der dielektrischen Funktion beeinflussen. Die Ergebnisse zeigen dadurch eine exzellente Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und demonstrieren, dass ein adäquates Werkzeug entwickelt wurde, um im späteren Verlauf dieser Arbeit die photonischen Eigenschaften der hergestellten PhC-Strukturen durch theoretische Vorhersagen gezielt anpassen zu können.

Herstellung der Membranstrukturen

IM vorangegangenen Kapitel ist die Geometrie für eine PhC-Membran aus einem SiO_2 - ZnO - SiO_2 -Mehrschichtsystem bestimmt worden, die es ermöglicht, eine PBG knapp unterhalb der elektronischen Bandlücke von ZnO zu erzeugen und gleichzeitig nur die Ausbildung einer Fundamentalmode erlaubt, welche zum Großteil innerhalb der ZnO -Schicht lokalisiert ist. Dafür wurde unter anderem der Einfluss der ZnO -Dicke untersucht. Für jeweils 25 nm dicke SiO_2 -Schichten sollte die Dicke der dazwischenliegenden ZnO -Schicht einen Wert von etwa 82 nm nicht überschreiten, um die Ausbildung von geführten Moden höherer Ordnung zu verhindern. Das zentrale Ziel dieses Kapitels ist die Entwicklung eines Herstellungsprozesses, der das Wachstum und die Strukturierung eines solchen Schichtsystems ermöglicht.

Dabei stellt das Unterätzen von Schichten aus ZnO an sich bereits eine große Hürde dar, denn typische Substrate für epitaktisches Wachstum wie zum Beispiel Saphir [96, 97], Siliziumcarbid (SiC) [98] oder Galliumnitrid (GaN) [99] weisen gegenüber ZnO nur eine deutlich geringere Ätzrate in nasschemischen Lösungen (Selektivität < 1) auf [35]. Diese massive Einschränkung wird umgangen, indem das ZnO -Wachstum auf oxidierten Silizium-Substraten stattfindet. Auf diese Weise kann das Substrat als Opferschicht beim Freistellen der Membranen genutzt werden, da es sich mit sehr hoher Selektivität gegenüber SiO_2 ätzen lässt [75, 100], welches dabei gleichzeitig einen Großteil der ZnO -Schicht abschirmt.

Allerdings resultiert aus dem ZnO -Wachstum auf dem amorphen SiO_2 -Substrat eine rotverschobene PL-Emissionsbande [87, 101]. Um bestmögliche photonische Eigenschaften der PhC-Membranen und damit den Einsatz als UV-Lichtquelle zu gewährleisten, muss der Wachstumsprozess dahingehend verbessert werden, dass die Defektlumineszenz weitestgehend reduziert und eine Emission nahe der elektronischen Bandlücke erreicht

wird. Diese Optimierungen sind Gegenstand von Abschnitt 4.1.

Um über die Anpassung von Breite und Position der PBG beispielsweise die Ausbildung von nur einer Resonator-Mode nahe der elektronischen Bandkante zu erlauben (vgl. z.B. Abb. 3.6) oder eine möglichst breite PBG zu erhalten, sind gemäß Kapitel 3 Loch-Radien-Verhältnisse von $r/a = 24\%$ bis $r/a = 40\%$ und Gitterparameter im Bereich um $a = 180$ nm erforderlich. Die Umsetzung solcher Geometrien stellt daher hohe Anforderungen an die Strukturierungsprozesse. Um Strukturen mit solchen Dimensionen reproduzierbar und mit möglichst geringen Abweichungen in einen entsprechenden Lack zu schreiben, wird die hochauflösende Elektronenstrahlolithografie eingesetzt. Diese Struktur sollte anschließend möglichst anisotrop in das Schichtsystem übertragen werden, was wegen der zum Teil großen Aspektverhältnisse eine präzise Kontrolle der Strukturierungsprozesse erfordert. Zuletzt ist es zudem nötig, das Schichtsystem durch Ätzen des Si-Substrats mit ausreichend hoher Selektivität freizustellen.

Zur Strukturierung der PhC-Membranen werden in der Regel zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Häufig wird für die Herstellung von PhC-Membranen zunächst das Schichtsystem hergestellt und dieses im Anschluss an die Lithografie durch trocken- bzw. nasschemische Verfahren strukturiert (*Top-Down-Ansatz*). Eine zweite Vorgehensweise besteht darin, bereits das Substrat oder die erste funktionale Schicht mit der entsprechenden Struktur zu versehen. Diese wird anschließend mit der Emitterschicht überwachsen, so dass sich die PhC-Struktur in das gewünschte Material überträgt (*Bottom-Up-Ansatz*). Abhängig von der Beschichtungsmethode und dem Material kann der Strukturübertrag hier jedoch zu einer Verschlechterung der Qualität, zum Beispiel durch Deformationen der ursprünglichen Geometrie führen. Im Vergleich dazu ermöglicht die nachträgliche Strukturierung mittels *Top-Down-Ansatz* potentiell einen genaueren Strukturübertrag und bietet mehr Flexibilität beim Wachstum der aktiven Schicht.

In diesem Kapitel werden zwei entsprechende Prozessketten entwickelt, die es ermöglichen, völlig freistehende ZnO-basierte PhC-Membranen herzustellen. Beim *Top-Down-Ansatz* in Abschnitt 4.2 gilt es zunächst eine geeignete Maskierung für die Lithografie und die anschließende Strukturierung zu entwickeln. Letztere erfolgt mittels sukzessivem reaktiven Ionenätzen, welches auf das Schichtsystem abgestimmt werden muss. Im Anschluss wird in Abschnitt 4.3 ein *Bottom-Up*-Prozess behandelt, bei dem mit den gleichen Methoden die SiO₂-Schicht vorstrukturiert und anschließend mit ZnO überwachsen wird. Hier liegt der Fokus vor allem auf der Evaluation der Qualität des Strukturübertrags beim

Wachstum, weshalb in Abschnitt 4.4 beide Ansätze miteinander verglichen werden, um die jeweiligen Vor- und Nachteile zu identifizieren. Der Großteil dieses Kapitels ist bereits veröffentlicht worden [102].

4.1 Wachstum funktionaler Zinkoxid-Schichten

Das Wachstum der ZnO-Schicht erfolgt bei beiden Ansätzen auf SiO₂, welches als amorphes Dielektrikum dabei kein herkömmliches Epitaxie-Substrat darstellt. Um eine geschlossene Schicht zu erreichen, erfolgt das ZnO-Wachstum bei vergleichsweise niedriger Substrattemperatur. Durch die daraus resultierende verringerte Oberflächenenergie wird die Oberflächendiffusion der auftreffenden Spezies verringert und die Desorptionsrate reduziert. Letztere würde sonst aufgrund der fehlenden energetisch günstigen Gitterplätze der SiO₂-Oberfläche, im Vergleich zu einkristallinen Oberflächen zur Lückenbildung führen.

4.1.1 Präparation der Substrate

Für das Wachstum der ZnO-Schichten ist es notwendig, eine möglichst glatte und saubere SiO₂-Oberfläche zu präparieren. Zur Auswahl stehen dafür prinzipiell zwei Verfahren: das Abscheiden von SiO₂ aus der Gasphase und die direkte thermische Oxidation des Siliziums. Mögliche Abscheideverfahren sind hierbei die PVD und chemische Gasphasenabscheidung (engl. *Chemical Vapor Deposition*, CVD), also das Sputtern oder Verdampfen von SiO₂ in fester Form oder die Abscheidung durch chemische Reaktionen aus der Gasphase heraus. Eine gezielte Oxidation des Siliziums kann in trockener oder nasser Sauerstoff-Umgebung erfolgen. Zur Verfügung stehen für diese Arbeit die folgenden drei Methoden: Die Abscheidung von SiO₂ mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (engl. *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, PECVD), die Elektronenstrahlverdampfung und die Oxidation in trockener Sauerstoffatmosphäre in einem Röhrenofen.

In Abb. 4.1 sind die Ergebnisse von AFM-Messungen der auf diese Weise hergestellten SiO₂-Schichten dargestellt. Dabei ist für alle drei Abbildungen ein parabolischer Untergrund subtrahiert worden, um Krümmungseffekte zu kompensieren, sowie eine identische Skalierung für einen besseren Vergleich gewählt. Wie deutlich zu erkennen ist, bietet die oxidierte Probe die geringste Oberflächenrauheit, was sich auch im quadratischen Mittelwert (engl. *Root Mean Square*, RMS) der Rauheit R_q von $(0,31 \pm 0,03)$ nm widerspiegelt. Die mittels PECVD hergestellten Schichten weisen mit im Mittel $(1,92 \pm 0,05)$ nm die

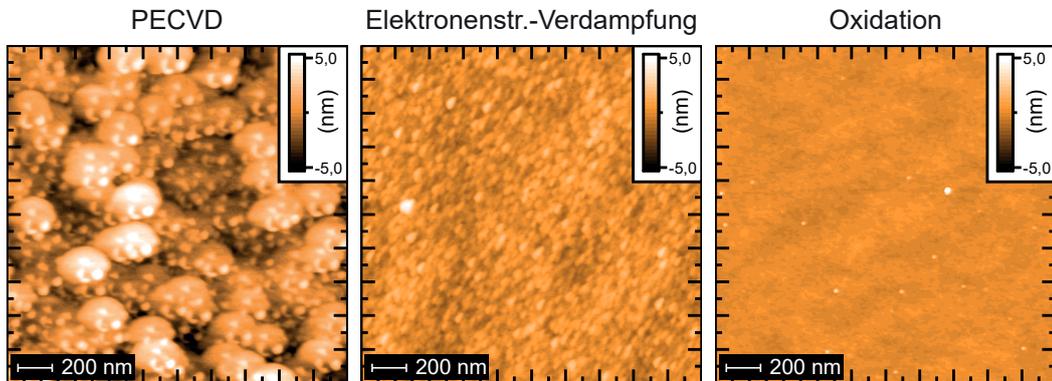


Abbildung 4.1: AFM-Messungen der mit den verschiedenen Methoden hergestellten SiO₂-Oberflächen. Die Skalierung ist bei allen Graphen gleich gewählt. [103]

höchste Rauheit auf, während die im Elektronenstrahlverdampfer prozessierten Proben trotz einer geringen Rauheit von $(0,56 \pm 0,20)$ nm einen um etwa 81 % gegenüber der Oxidation erhöhten Wert zeigen.

Dieses Ergebnis ist wenig überraschend, da bei der trockenen Oxidation Sauerstoffmoleküle in das Silizium-Gitter eingebaut werden. Letzteres liegt heutzutage in sehr hoher Kristall-Qualität vor und kann nahezu atomar glatt präpariert werden [104]. Da es sich bei der Oxidation zudem um einen diffusionsgesteuerten Prozess mit geringen Oxidationsraten handelt, werden sehr glatte SiO₂-Schichten geschaffen, deren Dicke sehr präzise gewählt werden kann und die somit einen reproduzierbaren Ausgangspunkt für das ZnO-Wachstum bilden. Folglich wird die Oxidation im Röhrenofen für die Erzeugung der unteren SiO₂-Schichten gewählt.

Um eine bestmögliche Substratoberfläche für das ZnO-Wachstum zu präparieren, werden verschiedene Bearbeitungsschritte durchgeführt, die darauf ausgelegt sind, dünne SiO₂-Schichten von möglichst hoher Qualität zu ermöglichen. Zunächst werden kommerziell erhältliche Si-Substrate mit (111)-Oberfläche mehrstufig gereinigt. Dazu wird als erstes der Schutzlack in einem jeweils 15-minütigen Ultraschallbad in Aceton, Isopropanol und deionisiertem Wasser (DI-Wasser) entfernt. Um verbleibende organische Rückstände zu entfernen, werden die Proben anschließend bei 60 °C für 3 min in Peroxomonoschwefelsäure ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}$) getaucht und danach mit DI-Wasser gespült. Die natürliche Oxidschicht auf der Siliziumoberfläche wird mittels gepufferter Flusssäurelösung (engl. *Buffered Oxide Etch*, BOE) entfernt, welche wiederum durch Eintauchen der Proben in mehrere Bäder aus DI-Wasser gelöst wird. Dies schafft

einen definierten Ausgangspunkt für die gezielte Oxidation. Die Proben verbleiben bis kurz vor dem Oxidationsschritt im letzten Wasserbad, um eine ungewollte Kontamination und Oxidation der Proben zu verhindern. Getrocknet werden die Proben dabei durch Abblasen mit Stickstoff, bevor die Proben auf einem Probenhalter aus Quarzglas auf einer Schiene in die Mitte des aufgeheizten Röhrenofens transferiert werden, wo sie zur Oxidation mit einem konstanten Sauerstoff (O_2)-Gasfluss umspült werden.

Um die gewünschten Schichtdicken möglichst genau und reproduzierbar zu erreichen, wird eine vergleichsweise niedrige Temperatur von $950\text{ }^\circ\text{C}$ ¹ für eine geringe Oxidationsrate genutzt. Die Oxidationsdauer für eine 25 nm dicke Schicht beträgt etwa 43 min 26 s, weshalb der Einfluss der Unsicherheit beim Probentransfer in Bezug auf die Oxidationsdauer vernachlässigbar ist.

Obwohl die durchgeführten Oxidationen in der Regel dem prognostizierten Verlauf [105] folgen, werden für dünne Schichten Abweichungen festgestellt. Schichtdicken unterhalb von 22 nm konnten nur bedingt kontrolliert hergestellt werden. Selbst bei verringerter Temperatur führten identische Zeiten zu unterschiedlichen Schichtdicken. Dieses Verhalten wurde bereits 1965 von B. Deal *et al.* beobachtet [106]. Die Extrapolation der SiO_2 -Schichtdicke auf den Zeitpunkt $t = 0\text{ s}$ ergab dort eine Startdicke im Bereich um 20 nm, die nicht durch die natürliche Oxidschicht des Siliziums erklärt werden konnte. Weiterführende Untersuchungen zeigten, dass zu Beginn der Oxidation ein rapides Wachstum bis zu einer Dicke von $(23 \pm 3)\text{ nm}$ stattfindet [106]. Diese Ergebnisse decken sich mit den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen. Wegen der Reproduzierbarkeit und aus Gründen der späteren strukturellen Stabilität der Membran, wird die minimale SiO_2 -Dicke auf 25 nm festgesetzt.

4.1.2 Wachstum und Optimierung der Emitterschicht

Eine geeignete Emitterschicht aus ZnO für die PhC-Membranen zeichnet sich durch eine möglichst glatte und homogene Schicht aus, die eine UV-Emission möglichst nahe an der des ZnO-Einkristalls aufweist. Um dieses Ziel auch auf dem SiO_2 -Substrat zu erreichen, müssen Wachstums-Parameter ermittelt werden, die eine Beschichtung mit geschlossener

1 Die angezeigte Temperatur wird über ein Thermoelement in der Mitte des Ofens direkt unterhalb des Glasrohrs gemessen. Eine Kalibrierung bzgl. der effektiven Oxidationstemperatur wurde durch Schichtdickenbestimmung mittels Ellipsometrie an Proben durchgeführt, die unterschiedlich lange und bei verschiedenen Temperaturen oxidiert wurden.

Oberfläche bei höchstmöglicher Kristallinität ermöglichen.

Durch eine verringerte Substrattemperatur von 150 °C ist das flächendeckende Wachstum von ZnO möglich [87, 107]. Die Schicht besteht in diesem Fall aus einkristallinen ZnO-Körnern, die präferiert mit der *c*-Achse entlang der Oberflächennormalen ausgerichtet, aber zueinander verdreht sind. Durch die hohe Anzahl an Korngrenzflächen, die nach Corado *et al.* als Elektronenfallen wirken [108], ist das zugehörige PL-Spektrum durch eine intensive Lumineszenz bei etwa 3,0 eV geprägt. Durch nachträgliches, thermisches Ausheilen der Schicht konnte dieser Peak zwar teilweise stark reduziert werden, allerdings dominiert im Spektrum weiterhin die Defektlumineszenz im Bereich zwischen 3,0 eV bis 3,2 eV [87].

Für den Einsatz der PhCs als UV-Emitter wäre jedoch eine möglichst defektfreie Emission, die sich hauptsächlich aus Interband-Übergängen (vgl. Abschnitt 2.5) zusammensetzt wünschenswert. Deshalb wird der Wachstumsprozess dahingehend optimiert, die Defektlumineszenz weitestgehend zu reduzieren, um so die verbleibende Rotverschiebung von 100 meV zu kompensieren und gleichzeitig die RMS-Rauheit der Oberfläche im akzeptablen Bereich ≤ 3 nm zu halten. In Tabelle C.3 (siehe Anhang C.1) sind die zentralen Prozessschritte und -parameter, die im Rahmen dieser Optimierung geändert oder hinzugefügt wurden, zusammengefasst. Als Ausgangspunkt dient der oben erwähnte Prozess bei 150 °C Wachstumstemperatur, anhand dessen im Folgenden die prinzipielle Vorgehensweise beim ZnO-Wachstum beschrieben wird.

Niedrigtemperaturwachstum

Direkt nach der Oxidation im Röhrenofen werden die Proben für das MBE-Wachstum eingeschleust und die Substrattemperatur auf 300 °C geregelt. Es folgt ein Reinigungsschritt zur Entfernung organischer Ablagerungen von der Probenoberfläche durch ein Sauerstoffplasma bei einer Flussrate von 1,8 sccm und einer eingestellten Plasma-Leistung von 300 W, welches gleichzeitig eine O-Terminierung gewährleistet [87, 109]. Anschließend werden die Proben mit einer entsprechenden Rate (siehe Tabelle C.3) auf Wachstumstemperatur, hier 150 °C abgekühlt. Das Wachstum der etwa 60 nm dicken ZnO-Schichten erfolgt unter stöchiometrischen Bedingungen bei einem Zn-Fluss von $2,6 \cdot 10^{-7}$ Torr (BEP) und einem O₂-Fluss von 0,7 sccm.

Die adsorbierten Atome diffundieren dabei zunächst über die Oberfläche. Aufgrund der relativ glatten und somit keim- und defektarmen, aber amorphen Oberfläche ist die

Bindungsenergie der auftreffenden Atome zueinander größer als zum Substrat. Beim Wachstum mit höheren, für ZnO üblichen Temperaturen von etwa 500 °C bis 600 °C [110, 111] finden sich daher nur vereinzelt Körner auf der sonst freiliegenden SiO₂-Oberfläche. Folglich dominieren hier zwei Prozesse, nämlich der Zusammenschluss zu Inseln (Volmer-Weber-Wachstumsmodus, vgl. Abschnitt 2.6) und die Desorption der Atome. Um letztere zu verringern, findet das Wachstum bei einer vergleichsweise niedrigen Substrattemperatur statt, was die kinetische Energie der Adatome reduziert und somit den Haftungskoeffizienten näher an eins bringt. In der Summe wird so eine flächendeckende Beschichtung unter stöchiometrischen Wachstumsbedingungen erreicht.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der gewachsenen Schicht werden PL-Messungen durchgeführt. Dazu wird der lineare Aufbau mit Dauerstrich-Anregung (engl. *continuous wave*, cw), wie in Abschnitt 2.5.1 beschrieben, verwendet. Der rote Graph in Abb. 4.2a) zeigt, dass die gewachsenen Schichten zum einen durch eine intensive Defektlumineszenz im Bereich tiefer Störstellen um 2,3 eV und zum anderen durch eine auf 3,0 eV rotverschobene UV-Emission ausgezeichnet sind. Dieser Peak ist auf Korngrenzen zurückzuführen [108] und charakteristisch für auf diese Art gewachsene ZnO-Schichten [107, 112]. Im Bereich der Energie des freien Exzitons (vgl. Abschnitt 2.5) bei etwa 3,3 eV ist ein Peak mit vergleichsweise schwacher Intensität zu erkennen. Ziel ist es nun, das Emissionsmaximum auf diesen zu verschieben, da dies der einzige Übergang ist, der nicht auf Defekten basiert und somit die höchstmögliche Energie aufweist.

Um dieses zu erreichen, werden die Proben direkt nach dem Wachstum *ex situ* thermisch behandelt. Dazu stehen der Röhrenofen (Ausheilen unter Sauerstoff- oder Stickstoff-Atmosphäre), der auch zur Oxidation genutzt wird, sowie ein RTA-Ofen (schnelles Ausheilen im Vakuum) zur Auswahl. Die experimentellen Untersuchungen der beiden Verfahren ergaben dabei optimale Parameter von 30 min bei 950 °C für den Röhrenofen und 30 s bei 950 °C für den RTA-Ofen (siehe auch [87]).

Durch die thermische Behandlung verschiebt sich der Hauptteil der PL in unterschiedlichem Maße zu höheren Energien. Das beste Ergebnis ist hier für den Ausheilungs-Prozess im Röhrenofen zu beobachten (grüner Graph in Abb. 4.2a)), der zu einem Spektrum führt, dass durch einen intensiven Peak im Bereich der NBE¹ dominiert wird. Gleichzeitig

1 Die NBE setzt sich zusammen aus der Rekombination freier Exzitonen und LO-Phononen-Repliken von freien Exzitonen, die mit Phononen wechselwirken (vgl. auch Abschnitt 2.5) [63, 64].

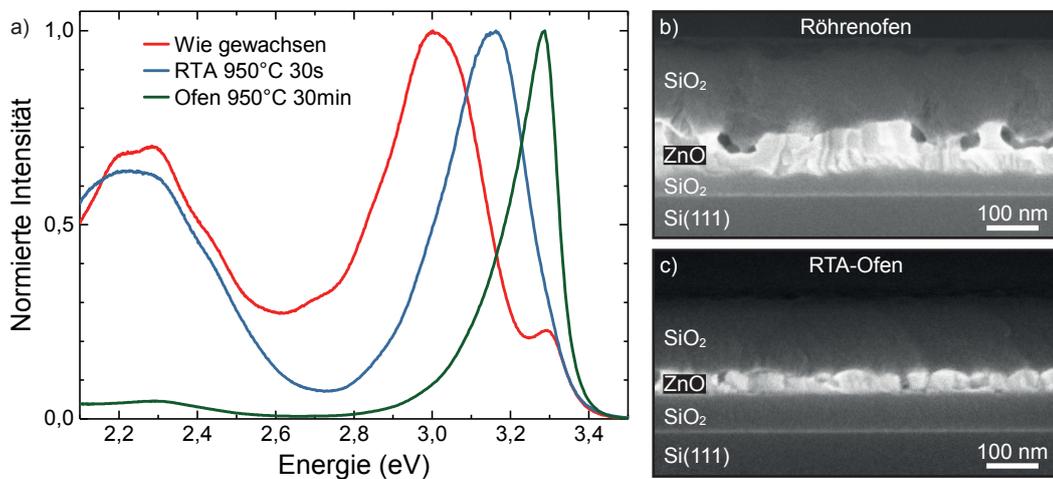


Abbildung 4.2: Ergebnisse des Niedrigtemperaturwachstums von ZnO auf SiO₂. **a)** PL-Spektren nach Wachstum im Vergleich zu *ex situ* thermisch ausgeheilten Schichten. **b)** REM-Aufnahme des Querschnitts der im Röhrenofen und **c)** RTA-Ofen ausgeheilten Schicht.

ist die DLE um etwa 2,3 eV drastisch reduziert und auch im Bereich der Emission durch Korngrenzen (engl. *Grain Boundary Emission*, GBE) ist nur noch eine schwache Emissionsbande zu erkennen. Zusammen mit den DAP-Anteil¹ ist dadurch die Asymmetrie des Hauptemissionspeaks zu erklären. Aus Gründen der Übersicht wird auf die Darstellung der zugehörigen Anpassungen in diesem Abschnitt verzichtet. Eine detailliertere Analyse des PL-Spektrums folgt in Abschnitt 4.4 und in Abschnitt 5.2. Für das Ausheilen im RTA-Ofen verschiebt sich der Körnungspeak auf etwa 3,17 eV. Dies deutet auf eine Veränderung der ZnO-Körner hin, da diese Energie ebenfalls den Korngrenzen zugeordnet werden kann [108]. Im Gegensatz dazu ist die Defektlumineszenz aus tiefen Störstellen nahezu unverändert. Dies ist auch zu erwarten, da diese Defekte nur durch größere Umstrukturierungen im ZnO-Gitter kompensiert werden können, die durch den kurzen RTA-Prozess nicht erfolgen können.

Diese Beobachtungen decken sich mit den zugehörigen REM-Untersuchungen. In

¹ Die Bezeichnung DAP fasst in dieser Arbeit die Übergänge zusammen, an denen Donatoren und Akzeptoren beteiligt sind und denen zusätzlich die LO-Phononen-Repliken höherer Ordnungen des freien Exzitons überlagert sind (vgl. auch Abschnitt 2.5) [63, 66, 67].

Abb. 4.2b) und c) sind die Querschnitte der jeweiligen ausgeheilten Proben dargestellt¹. Nach dem Ausheilen im Röhrenofen ist eine deutliche Umstrukturierung der ZnO-Schicht zu erkennen, die zur Bildung von relativ großen und, basierend auf den PL-Ergebnissen, vermutlich einkristallinen Bereichen führt. Aufgrund der dadurch entstehenden Mulden und Stufen steigt die Oberflächenrauheit im nicht akzeptablen Maße. Zusätzlich ist ein unregelmäßiger Diffusionsbereich an der ursprünglich scharfen Grenzfläche zwischen ZnO und der unteren SiO₂-Schicht zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung ist dort eine veränderte ZnO-Struktur zu beobachten. Insgesamt haben die induzierten Veränderungen der Schicht negative Auswirkungen auf eine zuverlässige und reproduzierbare Strukturierung der PhC-Membranen. Obwohl die gewünschten optischen Eigenschaften erreicht werden, ist diese Methode folglich eher ungeeignet.

Dagegen ist die Morphologie nach dem RTA-Schritt nahezu unverändert. Es ist weiterhin eine gerade Trennung zwischen der unteren SiO₂-Schicht und dem ZnO zu beobachten. Die Korngröße, Form und Verteilung ist vor allem im direkten Vergleich mit dem Ergebnis des Röhrenofens deutlich einheitlicher. Stellenweise sind allerdings auch hier Lücken zwischen den Körnern zu erkennen. Durch das Ausheilen im RTA-Ofen wird also die Morphologie und folglich auch die PL der ZnO-Schicht weniger stark verändert, wodurch diese Methode prinzipiell vorzuziehen ist. Um eine für die Herstellung von PhC-Membranen optimale ZnO-Schicht zu erhalten, müsste also die PL der gewachsenen Schicht bereits deutlich näher am gewünschten Ergebnis liegen, sodass ein Ausheilen der Schichtdefekte im RTA-Ofen ausreichend ist, um einen möglichst defektarmen Kristall zu erhalten, ohne die Schicht dabei zu stark aufzurauen.

Doppelbeschichtung mit veränderter Wachstumstemperatur

Der im vorherigen Abschnitt vorgestellte Prozess ermöglicht aufgrund einer niedrigen Substrattemperatur ein flächendeckendes Wachstum. Dieses basiert auf der Reduzierung der Beweglichkeit der auf der Oberfläche adsorbierten Atome. Trotz Nachbehandlung der gewachsenen Schichten weist das PL-Spektrum allerdings eine Rotverschiebung der Hauptemission auf. Ziel ist es nun, diese Verschiebung durch Steigerung der Schichtqualität zu minimieren.

¹ Im Querschnitt ist bereits die mittels PECVD abgeschiedene SiO₂-Schicht zu erkennen, da die Proben erst zu einem späteren Zeitpunkt im Prozess durchgebrochen wurden. Das Ausheilen ist jedoch direkt im Anschluss an das ZnO-Wachstum und somit ohne Deckschicht erfolgt.

Bei der Heteroepitaxie auf Saphir herrscht aufgrund der starken Gitterfehlpassung zwischen dem Saphir- und ZnO-Kristallgitter eine ähnliche Situation, die durch einen mehrschrittigen Wachstumsprozess bei unterschiedlichen Temperaturen gelöst werden kann [109, 113]. Dabei sorgt eine bei niedrigen Temperaturen gewachsene, dünne Pufferschicht für eine geschlossene Oberfläche, auf der im Anschluss das homoepitaktische Wachstum bei für ZnO üblichen Bedingungen stattfinden kann.

Dieses Vorgehen soll nun auf das vorliegende Materialsystem übertragen werden. Als erstes wird dazu die maximal mögliche Temperatur ermittelt, bei der noch eine geschlossene ZnO-Schicht auf den SiO₂-Substraten erzeugt werden kann. Dabei zeigt sich ein Trend zu größeren Körnern mit steigender Wachstumstemperatur. Ab einer Temperatur im Bereich zwischen 200 °C bis 250 °C ist dadurch ein Anstieg der Oberflächen-Rauheit der ZnO-Schichten zu beobachten, weshalb eine Temperatur von 200 °C als Ausgangspunkt für die Pufferschicht gewählt wird.

Damit das Wachstum weiterhin unter stöchiometrischen Bedingungen stattfindet, werden die Materialflüsse zu $1,8 \cdot 10^{-7}$ Torr (BEP) für Zink und 0,5 sccm für Sauerstoff angepasst. Da aufgrund des Substrats und dem daraus resultierenden Wachstumsmodus am vorhandenen System keine *in situ* Bestimmung der Wachstumsrate möglich ist, wird vor jedem Wachstum eine Kalibrierungsprobe gewachsen, an der *ex situ* eine Schichtdickenmessung durch spektroskopische Ellipsometrie erfolgt. Bei diesen Flüssen wird eine Wachstumsrate von knapp 4 nm/min erreicht. Da sich diese aufgrund von Flussänderungen der Zn-Zelle über die Dauer des Wachstums geringfügig ändert (vgl. Abschnitt 2.6), kann durch den in den MBE-Rezipienten eingebauten Schwingquarz über eine entsprechende Kalibrierung die gewünschte Schichtdicke dennoch mit hinreichender Genauigkeit erreicht werden. Gemäß den üblichen Dicken solcher Pufferschichten [97, 114], wird eine ZnO-Schichtdicke von 30 nm angestrebt.

Da das amorphe SiO₂-Substrat nun vollständig mit ZnO bedeckt ist, welches eine vorwiegend c-achsen-orientierte Oberfläche aufweist, kann als nächstes das Wachstum bei erhöhten Temperaturen stattfinden. Dabei zeigen die mit 450 °C gewachsenen Schichten einen guten Kompromiss aus Oberflächenrauheit, -bedeckung und PL-Eigenschaften. Um weiterhin unter stöchiometrischen Bedingungen zu wachsen, wird der Zn-Fluss auf $2,1 \cdot 10^{-7}$ Torr (BEP) angehoben.

In Abb. 4.3a) sind die Ergebnisse der PL- und REM-Untersuchung zu sehen. Als Referenz ist das zuvor gezeigte PL-Spektrum des Ausgangsprozesses aus Abb. 4.2a) abgebildet

(roter Graph), welches in diesem Fall auf die Intensität des NBE-Peaks bei 3,3 eV der neuen Probe (blauer Graph) renormiert wird. Im direkten Vergleich fällt dadurch der mit dem verbesserten Prozess gewachsenen Proben sofort die signifikante Reduzierung des GBE-Peaks bei etwa 3,0 eV auf, sodass das Maximum der Intensität der UV-Emission nun in der Nähe der elektronischen Bandlücke liegt. Allerdings ist die DLE zum einen deutlich intensiver als die Bandkantenemission und zum anderen auch gegenüber dem Referenzspektrum verstärkt. Ungeachtet der in der Literatur weiterhin andauernden Diskussion, ob es sich hierbei um Zink- [61] oder Sauerstoff-Fehlstellen [62] handelt, bewirken diese Störstellen eine ungewollte Reduktion der UV-Emission und sollten mit Blick auf die Anwendung der PhCs so gering wie möglich gehalten werden.

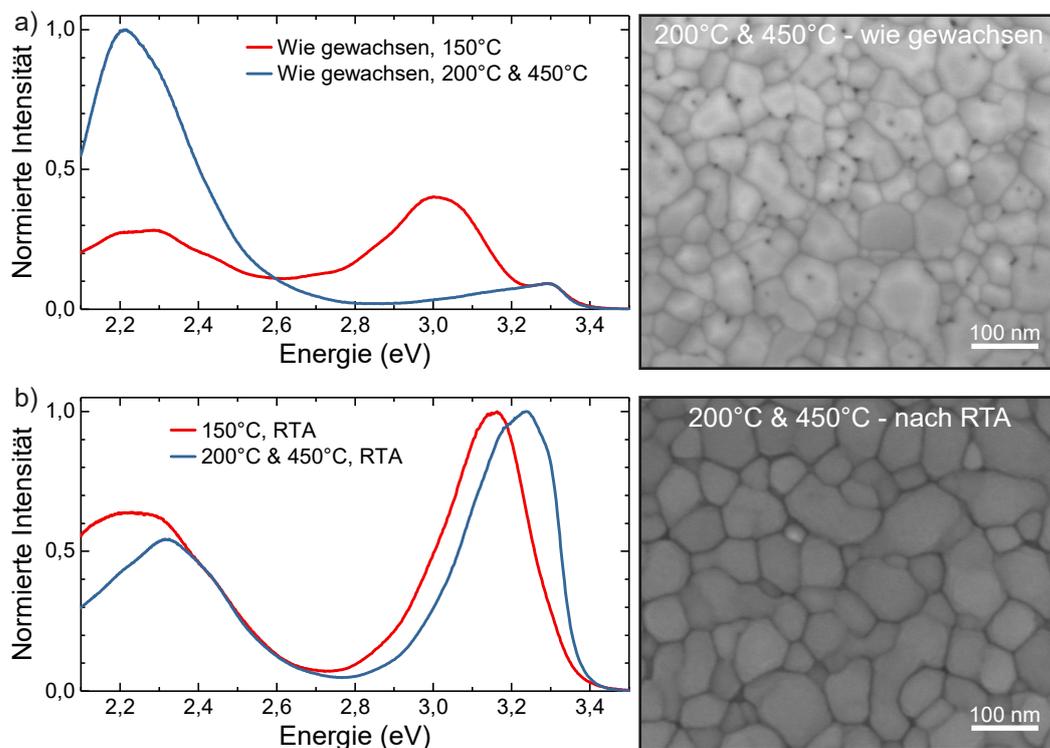


Abbildung 4.3: Vergleich der PL-Ergebnisse des zweistufigen ZnO-Wachstums mit dem Niedrigtemperaturwachstum. **a)** Analyse der gewachsenen, unbehandelten Schichten. Für einen besseren Vergleich ist das Spektrum für den zweistufigen Prozess auf die Intensität der NBE des Referenzspektrums renormiert. **b)** PL-Spektren der im RTA-Ofen ausgeheilten Schichten. Rechts sind jeweils die zugehörigen REM-Aufnahmen der ZnO-Oberfläche des zweistufigen Prozesses abgebildet.

Die Ursache für diese intensive DLE wird höchstwahrscheinlich darin begründet sein,

dass das Wachstum auf der rauen Pufferschicht bezüglich der Oberflächenkinetik nicht mit Homoepitaxie zu vergleichen ist. Trotz der gesteigerten Mobilität aufgrund der erhöhten Wachstumstemperatur erfolgt der Einbau der Adatome primär an bestehenden Inseln und Schichtdefekten bzw. Keimen. Dies ist auch in der zugehörigen REM-Aufnahme, rechts in Abb. 4.3a) zu sehen. Es liegt weiterhin eine raue Schicht mit unterschiedlich großen Körnern vor. Eventuell auftretende Lücken zwischen benachbarten großen ZnO-Körnern sind aufgefüllt mit entsprechend kleineren Körnern. Auffällig sind zudem kleinere Löcher, zu erkennen als schwarze Punkte, die bei genauerer Betrachtung meist an den Stellen zu finden sind, an denen sich mehrere Körner zu einem größeren Korn zusammengeslossen haben. Hier wären Kristalldefekte in Form von nicht besetzten Gitterplätzen oder Versetzungen durchaus denkbar. Dafür spricht auch die Tatsache, dass nach dem Ausheilen im RTA Ofen, erneut für 30 s bei 950 °C, keine solchen Löcher mehr zu erkennen sind und die Defektulmineszenz deutlich verringert ist (vgl. Abb. 4.3b)). Als Referenz ist erneut das zugehörige Spektrum des einfachen Wachstumsprozesses bei 150 °C abgebildet, welches hier jedoch wieder auf das Maximum der Intensität normiert ist. Der direkte Vergleich beider Schichten nach dem Ausheilen zeigt zunächst eine ähnliche DLE, wobei die Intensität des blauen Graphs (zweistufiger Prozess) unter 2,3 eV stark abfällt.

Im Bereich der UV-Emission sind im Vergleich beim neuen Prozess (blauer Graph) größere Intensitäten des DAP-Anteils und vor allem der NBE auszumachen, die zu einem um etwa 100 meV blauverschobenen Gesamtpeak führen. Das Maximum der Intensität liegt allerdings nicht mehr wie vor dem Ausheilen bei 3,3 eV, sondern an der Position der DAP-Übergänge bei etwa 3,23 eV. Die GBE bei 3,17 eV, welche bei der einfachen Schicht das Intensitätsmaximum bildet, ist jetzt als Knick auf der niederenergetischen Flanke der Hauptemission auszumachen. Für beide Schichten ist der niederenergetische GBE-Peak bei 3,0 eV ebenfalls nur noch als leichter Knick zu erkennen. Insgesamt ist also der Einfluss der Korngrenzen auf das Spektrum des zweistufigen Prozesses verhältnismäßig geringer, aber noch vorhanden. Dies zeigt sich auch in der REM-Aufnahme der Oberfläche, bei der weiterhin eine deutliche Körnung zu erkennen ist. Beim direkten Vergleich mit der gewachsenen Schicht fällt jedoch eine homogenere Verteilung von größeren Körnern auf, die auf den Zusammenschluss einzelner Bereiche zurückgeführt wird und zur Reduzierung der GBE-Intensität durch eine Verringerung der Oberfläche führt. Allerdings erscheinen die Kanten der Körner abgerundet, wodurch sich im Vergleich zur unbehandelten Schicht größere Furchen zwischen den Körnern gebildet haben.

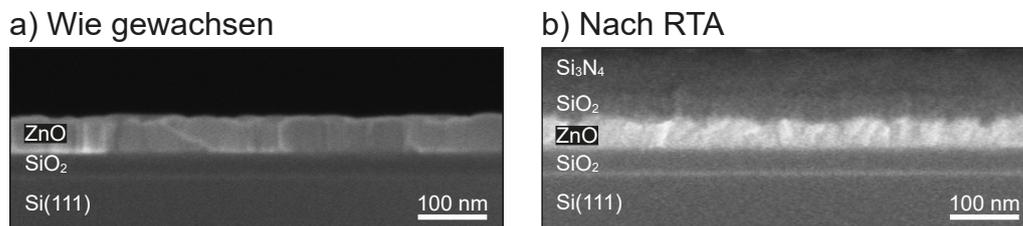


Abbildung 4.4: REM-Messungen des Querschnitts zum Vergleich der ZnO-Morphologie beim zweistufigen Prozess **a)** der gewachsenen und **b)** mittels RTA ausgeheilten Schicht.

Um eine Tiefeninformation zu erhalten, werden die Proben im Querschnitt mittels REM untersucht. Abbildung 4.4 zeigt die jeweiligen Schichten a) vor und b) nach dem RTA-Schritt. Die gewachsene Schicht zeichnet sich durch kristalline und kompakte Bereiche ohne erkennbare Trennung zwischen den beiden jeweils 30 nm dicken ZnO-Schichten oder große Lücken zwischen den Körnern aus. Dies lässt darauf schließen, dass sich das Gitter der Niedrigtemperatur-Pufferschicht beim Wachstum der Hochtemperatur-Schicht überträgt. Nach dem thermischen Ausheilen im RTA-Ofen ist eine erhöhte Oberflächenrauheit zu beobachten. In Kombination mit der Veränderung in der PL lässt sich dies auf eine Bildung einkristalliner Domänen zurückführen, ähnlich zum Röhrenofen, jedoch nicht so stark ausgeprägt. Vor allem bleibt hier die definierte Grenzschicht zwischen dem SiO₂-Substrat und der ZnO-Schicht bestehen. Die in der Draufsicht beobachteten Furchen (vgl. Abb. 4.3b)) reichen zudem nicht bis auf das Substrat, sondern bilden sich nur an der Oberfläche.

Insgesamt können also durch die Anpassung der Wachstumsparameter der mit einer niedrigen Temperatur gewachsenen Pufferschicht in Kombination mit dem Wachstum bei einer höheren Temperatur die morphologischen Eigenschaften und die PL der ZnO-Schicht deutlich verbessert werden. Bei nach dem RTA-Schritt vergleichsweise ähnlichen PL-Intensitäten wird das Maximum der UV-Emission nicht mehr aus der GBE, sondern maßgeblich durch DAP generiert. Gleichzeitig bleibt die Rauheit der ZnO-Oberfläche in Bezug zur RTA-behandelten einfachen Schicht nahezu unverändert und somit in einem akzeptablen Bereich. Zusätzlich sind keine Lücken mehr innerhalb der Schicht erkennbar, was eine wichtige Verbesserung für die späteren PhC-Membranen darstellt, da diese nicht nur die strukturelle Integrität gefährden, sondern auch die periodische Modulation des Brechungsindexkontrastes stören würden.

In-situ-Ausheilen der Niedrigtemperatur-Pufferschicht

Nach dem Ausheilen der ZnO-Schicht im RTA-Ofen ist trotz der Doppelbeschichtung das Intensitätsmaximum der PL weiterhin nicht durch die NBE dominiert, sondern durch die Lumineszenz im Bereich der DAP-Übergänge um etwa 3,23 eV. Allerdings hat sich gezeigt, dass ein besseres Ergebnis, also eine verringerte Defektlumineszenz, durch den RTA-Schritt erzielt werden kann, wenn die Defekte bereits innerhalb der gewachsenen, unbehandelten Schicht reduziert sind. Zwar besteht eine Möglichkeit, die Kristalldefekte weiter zu reduzieren in der Verlängerung des RTA-Schritts, allerdings ist die Dauer bereits so gewählt, dass eine starke zu starke Neuordnung unterbunden wird.

Deshalb wird zwischen dem Wachstum der beiden ZnO-Schichten ein *in situ* Ausheilen innerhalb der Wachstumskammer untersucht. Dieses Verfahren wird ebenfalls bei der Heteroepitaxie eingesetzt, um entstandene Inseln aufgrund von Verspannungen im Niedrigtemperatur-Puffer zu glätten und so ein 2D-Wachstum zu ermöglichen [113]. Aufgrund des amorphen SiO₂-Substrats wird Letzteres hier zwar nicht stattfinden, jedoch können Punktdefekte ausgeheilt und Verspannungen gelöst werden. Dabei darf auch hier die Temperatur nicht zu hoch gewählt werden, da sonst genügend thermische Energie für eine Koaleszenz, also die Umverteilung bzw. das Zusammenwachsen zu Inseln erreicht wird [86]. In der Literatur werden bei der Heteroepitaxie für diesen Schritt Temperaturbereiche von 700 °C bis 800 °C berichtet [113, 115]. Die angegebenen Dauern variieren oder sind abhängig von einer Veränderung im RHEED-Muster. Als Erfahrungswert bei der Heteroepitaxie in der verwendeten Anlage tritt diese Veränderung nach etwa 10 min ein. Zudem konnte bei der Untersuchung von Kornwachstum durch thermisch angeregte Diffusion vergleichbarer Schichten [86] ein signifikanter Anstieg der Oberflächenrauheit ab 700 °C beobachtet werden. Aus diesem Grund wird für diesen Prozess eine Zeit von 15 min bei einer Temperatur von 650 °C genutzt.

Für das *in situ* Ausheilen wird also direkt nach dem Wachstum der Pufferschicht eine Temperatur von 650 °C eingestellt, für 15 min gehalten und im Anschluss die Temperatur für den zweiten Wachstumsschritt auf 450 °C reduziert. Da die PL der bei 150 °C gewachsenen Schicht nach dem Ausheilen im Röhrenofen, also unter Sauerstoffatmosphäre, eine deutlich geringere Defektlumineszenz in Bezug auf die RTA-Alternative aufweist, werden hier zwei Szenarien getestet. Bei beiden wird der O₂-Fluss auf 0 sccm geregelt und folglich das Sauerstoff-Plasma gelöscht. Bei einer Variante wird durch ein zusätz-

liches Nadelventil die Versorgungsleitung zwischen MFC und MBE abgedichtet. Dies führt zu einem Kammerdruck während des Ausheilens von etwa $2,3 \cdot 10^{-9}$ Torr, was dem Hintergrunddruck der Effusionszellen entspricht. Bei nicht geschlossenem Ventil sinkt der Kammerdruck durch die Leckrate des MFCs dagegen nur auf $7,5 \cdot 10^{-6}$ Torr ab, wodurch ein erhöhter O_2 -Partialdruck herrscht.

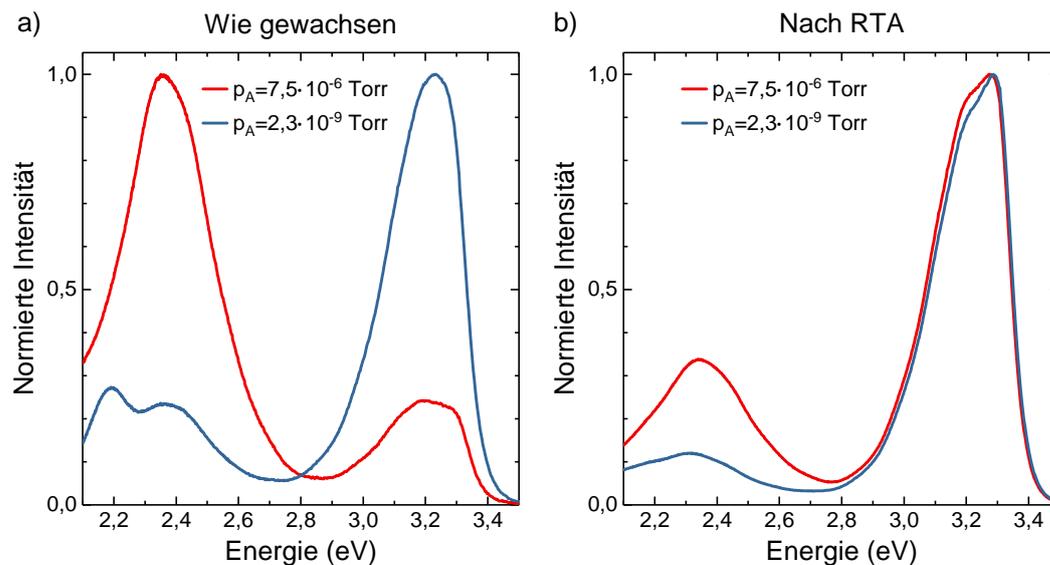


Abbildung 4.5: a) PL-Spektren der durch den zweistufigen Prozess mit *in situ* Ausheilen bei zwei verschiedenen O_2 -Partialdrücken gewachsenen ZnO-Schichten. b) PL derselben ZnO-Schichten nach zusätzlichem RTA-Schritt.

Abbildung 4.5a) zeigt die PL beider Varianten nach dem Wachstum. Das Ausheilen bei erhöhtem O_2 -Partialdruck (roter Graph) führt hier im Vergleich zum Prozess ohne *in situ* Ausheilen zu keiner nennenswerten Verbesserung, da die DLE weiterhin um ein vielfaches intensiver ist als die UV-Emission. Dagegen haben sich die PL-Eigenschaften durch das Ausheilen im Ultrahochvakuum (UHV) deutlich verbessert. Hier sind die Verhältnisse zwischen DLE und UV-Emission nun umgekehrt, sodass das Spektrum bereits nach dem Wachstum mit dem PL-Spektrum der doppelbeschichteten Probe, die nur mittels RTA-Schritt thermisch behandelt wurden, vergleichbar ist (vgl. Abb. 4.3b)).

Mit Blick auf die enorme Verbesserung der PL nach dem Ausheilen im Röhrenofen und die im Vergleich dazu hohe DLE nach dem RTA zu Beginn dieses Abschnitts (vgl. Abb. 4.2), ist dieses Ergebnis zunächst überraschend. Dort ist allerdings ein schnelles Ausheilen unter Vakuum mit einem langsamen Ausheilen unter O_2 -Atmosphäre verglichen worden.

Dadurch ist nicht ausgeschlossen, dass ein Ausheilen im Ofen unter Vakuum zu noch besseren PL-Ergebnissen führen würde, wie es hier der Fall ist.

Durch das *in situ* Ausheilen beim niedrigeren Hintergrunddruck werden folglich die Wachstumsbedingungen für die zweite Schicht verbessert. Es kann darauf geschlossen werden, dass die Verringerung der DLE durch ein Ausdiffundieren von auf Zwischengitterplätzen eingebauten Zn- oder O-Atomen hervorgerufen wird und dies gleichzeitig die Rekristallisation der Körner begünstigt, welche ein verbessertes Wachstum der zweiten Schicht ermöglicht.

In Abb. 4.5b) sind die jeweiligen Spektren beider Proben nach dem RTA-Schritt gezeigt. Wie zu erwarten, zeigt die im UHV ausgeheilte Probe (blauer Graph) ein im Vergleich eindeutig geringeres DLE-zu-UV-Verhältnis. Das Maximum der Intensität liegt jetzt für beide Fälle bei einer Energie von 3,29 eV und ist somit der NBE zuzuordnen. Auf der niederenergetischen Flanke ist ebenfalls für beide Varianten bei etwa 3,23 eV der Einfluss der DAP-Übergänge und der GBE um 3,18 eV zu erkennen. Letztere fällt bei der UHV-Probe etwas geringer aus. Folglich führt sowohl das *in situ* Ausheilen im UHV, als auch im Hochvakuum nach dem RTA-Schritt zu einer im Vergleich zu vorherigen Prozessen reduzierten Defektlumineszenz im Bereich der UV-Emission.

Um den Fortschritt der eingeführten Prozesse abschließend vergleichen zu können, sind in Abb. 4.6a)-c) alle PL-Spektren nach dem letzten Ausheilen im RTA-Ofen dargestellt. Zusätzlich ist jeweils das Spektrum der anfänglichen Schicht nach Ausheilen im Röhrenofen (gestrichelt) als Referenz für die anzustrebende PL abgebildet. Für jede Prozessverbesserung nimmt zunächst die DLE kontinuierlich ab, zunächst leicht im Bereich um 2,2 eV durch Einführung der Doppelbeschichtung mit niedriger (NT) und hoher Temperatur (HT) und schließlich deutlich durch das zusätzliche *in situ* Ausheilen. Hier ist die Gesamtintensität der DLE am geringsten (vgl. Abb. 4.6c)) und unterscheidet sich nur noch marginal von der Referenz-Probe, so dass das DLE-zu-UV-Verhältnis drastisch reduziert werden konnte.

Die zu Anfang vorherrschende Dominanz der Korngrenzen im Spektrum konnte ebenfalls deutlich reduziert werden. So ist die GBE bei den Doppelbeschichtungen (Abb. 4.6b)) nur noch als Knick auf der niederenergetischen Flanke zu erkennen und das Intensitätsmaximum liegt nun bei der DAP-Emission. Durch das zusätzliche *in situ* Ausheilen (Abb. 4.6c)) können diese beiden Anteile der Defektlumineszenz weiter verringert werden, weshalb das Maximum der UV-Emission letztlich durch die NBE bestimmt wird.

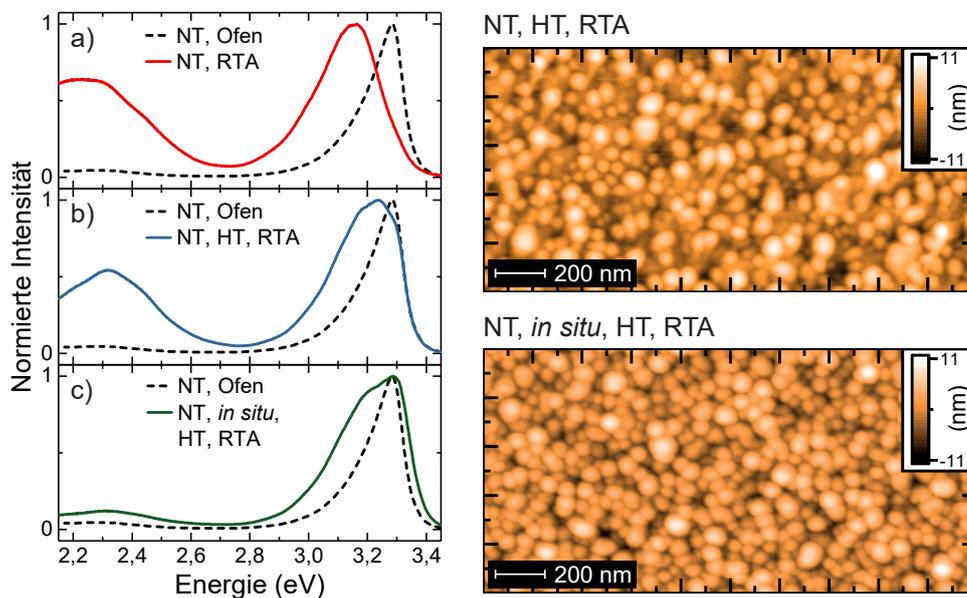


Abbildung 4.6: Vergleich der PL-Spektren der verschiedenen Optimierungen des ZnO-Wachstums. **a)** Schichtwachstum bei niedriger Temperatur (NT) mit anschließendem RTA-Schritt. **b)** Zweistufiges Wachstum mit Niedrigtemperatur-Puffer und Wachstum bei hoher Temperatur (HT), mit RTA-Schritt. **c)** *In situ* Ausheilen zwischen dem NT- und HT-Schichtwachstum und RTA-Schritt. **Rechts:** Zugehörige AFM-Messungen für b) und c).

Somit gleicht dieses Spektrum (grüner Graph, Abb. 4.6c)) bezüglich DLE und Position des Intensitätsmaximums sehr stark dem gewünschten Spektrum. Die Verbreiterung auf der niederenergetischen Seite durch die GBE bildet dabei den einzigen Kompromiss aus bestmöglicher PL bei gleichzeitiger Erhaltung der geforderten Morphologie (möglichst glatte Oberfläche, keine Vermischung mit SiO_2). Dabei hat sich im Vergleich zur Doppelbeschichtung ohne Ausheilen die Oberflächenrauheit nur geringfügig erhöht. Rechts in Abb. 4.6 sind die Ergebnisse der zugehörigen AFM-Untersuchungen dargestellt. Trotz der Zunahme der RMS-Rauheit von 2,4 nm (Doppelbeschichtung mit RTA) auf 3,0 nm (Doppelbeschichtung mit *in situ* Ausheilen und RTA) ist jedoch keine signifikante Veränderung der Morphologie, wie beispielsweise größere Lücken zwischen den Körnern, festzustellen. REM-Aufnahmen des Querschnitts folgen im weiteren Verlauf der Arbeit bei der Strukturierung (siehe z. B. Abschnitt 4.2, Abb. 4.11).

4.2 Top-Down-Prozessierung

4.2.1 Herstellung der Schichtstruktur

Da nun ein für die gewünschten PhC-Membranen geeigneter Wachstumsprozess der ZnO-Schicht zur Verfügung steht, kann jetzt das weitere Schichtsystem hergestellt werden. Im Anschluss erfolgt die Strukturierung mittels Elektronenstrahlolithografie und reaktivem Ionenätzen. Der Herstellungsprozess folgt zunächst der in Abb. 4.7 dargestellten Prozessskizze.

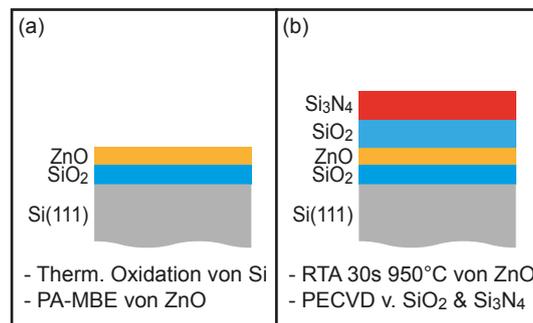


Abbildung 4.7: Skizze des Herstellungsprozesses mittels *Top-Down*-Ansatz. Gezeigt sind die Schritte a) und b) zur Herstellung der Schichtstruktur. [102]

Die Präparation der unteren SiO₂- und der ZnO-Schicht erfolgt wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, mit dem abschließend in Abschnitt 4.1.2 ausgearbeitetem Prozess (vgl. Abb. 4.7a) und b)). Bei der Wahl der Schichtdicken sind diverse Faktoren zu berücksichtigen. Die Auswirkungen auf die Wellenführungseigenschaften der Membran sowie die Lage und Breite der photonischen Bandlücke wurden bereits ausführlich im Laufe von Kapitel 3 untersucht. Gemäß den gewonnenen Erkenntnissen sollte bei einer SiO₂-Dicke von 25 nm die ZnO-Schicht nicht dicker als 82 nm sein. Bedingt durch die zu erreichenden Lochdurchmesser im Bereich um 120 nm ergeben sich herstellungstechnische Limitierungen der Schichtdicken. Zunächst ist die maximale Dicke der Lackschicht für die Elektronenstrahlolithografie durch die laterale und vertikale Auflösung begrenzt. Zusammen mit der Ätzrate des Lacks ergibt sich daraus, wie lange die lithografierten Strukturen in die darunter liegenden Schichten geätzt werden können. Unter Berücksichtigung der Selektivität der entsprechenden Ätzprozesse¹ ergeben sich dann die maximal

¹ Auf diese Thematik wird im späteren Verlauf der Arbeit weiter eingegangen, vgl. Abschnitte 4.2.2 und 4.2.3.

möglichen Dicken der beteiligten Schichten.

Um die in Kapitel 3 aufgestellte Bedingung einer symmetrischen Struktur zu erfüllen, soll auf die ZnO-Schicht eine weitere SiO₂-Schicht aufgebracht werden. Im Gegensatz zur unteren Schicht ist hier die thermische Oxidation ausgeschlossen. Zur Verfügung stehen also nur die beiden Verfahren PECVD und Elektronenstrahlverdampfung (vgl. Abschnitt 4.1.1). Neben der für die Symmetrie erforderlichen Schichtdicke ergibt sich allerdings im Prozessverlauf noch eine weitere Anforderung.

Da die spätere Übertragung der mittels Elektronenstrahlithografie geschriebenen PhC-Strukturen in die darunterliegenden Schichten durch reaktives Ionenätzen erfolgt, wird eine dem Ätzprozess gegenüber widerstandsfähige Maskierung benötigt. Für die genutzten Ätzprozesse bietet ein Lack allerdings nicht genügend Stabilität und weist zu hohe Ätzraten auf. Da es sich um ein vergleichsweise dickes Schichtsystem handelt und insbesondere der ZnO-Ätzprozess eine hohe Leistung erfordert, muss auf eine Hartmaske zurückgegriffen werden. Diese bestehen üblicherweise aus Metallen, Oxiden oder Nitriden.

Da das Entfernen einer Metallhartmaske aufgrund typischer metallischer Absorptionseigenschaften zwingend nötig wäre, es sich aber in Verbindung mit den gewachsenen ZnO-Schichten als schwierig erwiesen hat, wird diese Möglichkeit nicht weiterverfolgt. Eine geeignetere Wahl besteht in der ebenfalls häufig verwendeten Hartmaske aus SiO₂. Zum einen ist dieses Material und somit auch das Ätzverhalten durch die enormen Fortschritte in der Silizium-Technologie weitreichend erforscht, zum anderen kommt es bereits als Substrat für die ZnO-Schicht zum Einsatz und wird daher für das symmetrische Brechungsindexprofil benötigt.

Nähere Untersuchungen haben gezeigt, dass mittels PECVD hergestellte SiO₂ im Vergleich zu den durch Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedenen Schichten eine um knapp 30 % geringere Ätzrate aufweist, die außerdem mit der des thermischen SiO₂ übereinstimmt [103]. Da die Oberflächenrauheit nach dem Ätzen keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Methoden offenbart, wird die SiO₂-Schicht im finalen Prozess mittels PECVD abgeschieden (vgl. Abb. 4.7b)).

Im späteren Verlauf (Abschnitt 4.2.3) wird gezeigt, dass die Ätzrate mit der Tiefe der Löcher abnimmt, was eine besondere Herausforderung beim Ätzen der unteren SiO₂-Schicht darstellt. Aus diesem Grund wird eine zusätzliche Hartmaske aus Siliziumnitrid (Si₃N₄) verwendet (vgl. Abb. 4.7b)). Über die Nutzung von O₂ anstelle von Argon (Ar)

im auf Fluoroform (CHF_3) basierenden Ätzprozess, kann eine Selektivität $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiO}_2 \geq 1$ erreicht werden [116, 117]. Zudem lässt sich die Resistenz von Si_3N_4 durch ein O_2 -Plasma, welches auch bei der späteren Entfernung des Lacks verwendet wird, weiter steigern [118].

Die Entfernung der Si_3N_4 -Hartmaske erfolgt im letzten, auf Schwefelhexafluorid (SF_6) basierendem Plasma-Schritt aufgrund einer ausreichend hohen Ätzrate vollständig [119]. Aus diesem Grund muss die Dicke der oberen SiO_2 -Schicht entsprechend der Selektivität zum Si-Ätzprozess vergrößert werden, sodass am Ende eine symmetrische Membranstruktur übrig bleibt. Im finalen Prozess wird eine zusätzliche SiO_2 -Dicke von etwa 60 nm und eine Si_3N_4 -Dicke von etwa 90 nm benötigt. Beide Schichten werden mittels PEVCD direkt hintereinander abgeschieden (siehe Anhang C.1 für Prozessparameter). Dies hat den Vorteil, dass eine optimale Haftung beider Schichten erreicht und eine potentielle zwischenzeitliche Verunreinigung vermieden wird.

4.2.2 Strukturierung

Für die Strukturierung der PhCs wird die Elektronenstrahlolithografie verwendet. Herkömmliche optische Lithografie-Verfahren scheiden an dieser Stelle aufgrund der im Allgemeinen schlechteren Auflösung aus. Zudem bietet der Einsatz eines Elektronenstrahl-Systems die größte Flexibilität im Rahmen der Prozessentwicklung, da die Belichtung des Lacks im Vergleich zum festen Design einer Schattenmaske leicht angepasst werden kann. Die Wahl des Elektronenstrahl-Lacks fällt auf den häufig verwendeten Positivlack ZEP520A, der gegenüber anderen verfügbaren Positivlacken eine erhöhte Ätzstabilität und geringere Schwelldosis aufweist [120, 121]. Dabei ist die Auflösung mit etwa 10 nm Linienbreite ausreichend für die herzustellenden Strukturen [122].

Aufgebracht wird der Lack in einer Drehschleuder, in der eine gleichmäßige Schichtdicken von etwa 380 nm erreicht wird. Die zugehörigen Prozessparameter für die gesamte Lithografie sind im Anhang C.3 aufgelistet. Ein vorheriges Erhitzen der Probe auf einer Heizplatte zur Desorption von auf der Oberfläche angelagerten Wassermolekülen begünstigt die Haftung und Benetzung. Im Anschluss wird die aufgeschleuderte Lackschicht erneut auf einer Heizplatte erhitzt, um die Restlösemittelkonzentration zu verringern. Dies verbessert die Haftung weiter, verringert den Dunkelabtrag beim Entwickeln und steigert zudem die thermische Stabilität beim späteren Trockenätzen durch Erhöhung des Erweichungspunkts.

Im Anschluss wird der Lack im Elektronenstrahlithografie-System an den zuvor über die Software definierten Bereichen solange dem Elektronenstrahl ausgesetzt, bis die eingestellte Flächendosis erreicht ist. Um den Lack über die gesamte Dicke gleichmäßig zu „belichten“ und somit später steile Lackflanken zu erhalten, ist eine Beschleunigungsspannung von 25 kV bei einer Flächendosis von mindestens $65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ nötig. Da auch rückgestreute Elektronen zur Belichtung beitragen (*Proximity-Effekt*, [123]), ist dieser Schwellenwert abhängig vom vorliegenden Schichtstapel, was aber hier durch die erhöhte Eindringtiefe aufgrund der hohen Beschleunigungsspannung kompensiert wird.

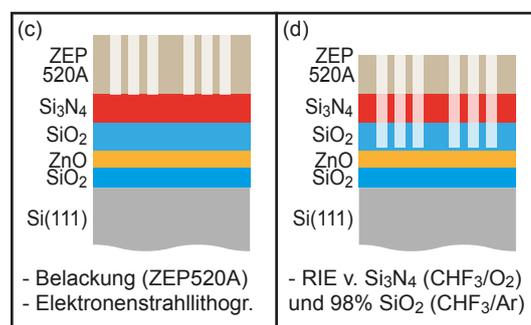


Abbildung 4.8: Skizze des Herstellungsprozesses mittels *Top-Down*-Ansatz. Gezeigt sind die Schritte c) und d) zur Strukturierung des Lacks und der Hartmasken. [102]

Um die unterschiedlichen in Kapitel 3 erwähnten Geometrieparameter zu realisieren, wird stets ein Array einzelner PhCs strukturiert. So wird der Gitterparameter a zwischen 160 nm bis 210 nm in der einen und der Lochdurchmesser durch ansteigende Flächendosen im Bereich von $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bis $180 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in der anderen Richtung variiert. Letztere ermöglichen eine sehr feine Änderung der Radien-Abstandverhältnisse, die zu Radien-Variationen von etwa 1 nm führen. Bei der nachfolgenden Entwicklung des Lacks in *n*-Amylacetat werden die zuvor belichteten Bereiche herausgelöst (vgl. Abb. 4.8c).

Anschließend erfolgt ein zweiter Elektronenbelichtungsschritt mit einer großflächigen Belichtung der einzelnen PhCs unter Verwendung einer höheren Flächendosis von $6500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV. Diese Flutbelichtung erhöht die Ätzresistenz gegen Nass- und Trockenchemie aufgrund einer schwachen Wasserstoffbindung, die zu einer Art Dimer-Bildung der Carbonylgruppen des Lack-Polymers führt [124]. In Abb. 4.9 ist eine REM-Aufnahme der Lackoberfläche nach dem Trockenätzen der Hartmaske zu erkennen. Der rechte Bereich ist mittels Flutbelichtung ausgehärtet worden und zeigt im Vergleich zur linken Hälfte eine glatte und nicht merklich beschädig-

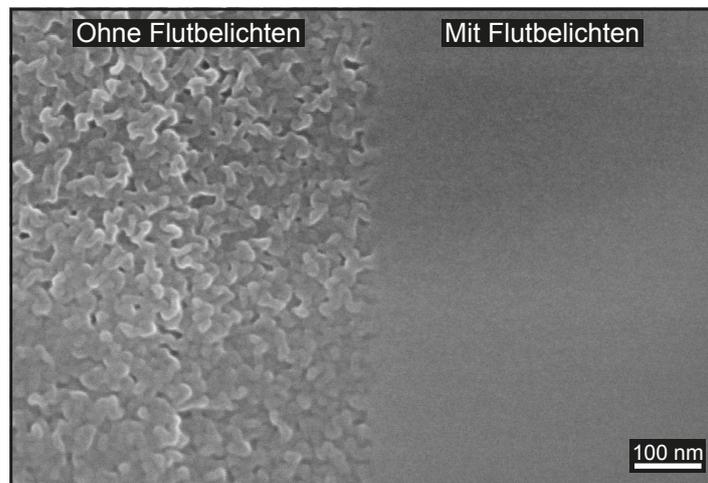


Abbildung 4.9: REM-Aufnahme zur Bestimmung der optimalen Dosis beim Flutbelichten des Lacks. **Links:** Angegriffener, unbehandelter Teil des Lacks. **Rechts:** Nahezu unverändert glatte Lackoberfläche. [102]

te Oberfläche. Ohne diesen Schritt bildet sich eine inhomogene Lackoberfläche, die vor allem im Bereich der Löcher als Schattenkanten wirkt und zu deutlichen Abweichungen von der Idealform führen.

4.2.3 Strukturübertragung in den Schichtstapel

Nach der Elektronenstrahlolithographie werden die Strukturen des Lacks mittels reaktivem Ionenätzen in die darunterliegenden Schichten übertragen (siehe Tabelle C.2 für Prozessparameter). Dabei werden auf CHF_3 basierende Plasma-Prozesse mit niedriger Leistung zum Ätzen der Si_3N_4 -Hartmaske und der darunterliegenden SiO_2 -Schicht verwendet. Durch die Zugabe von Ar oder O_2 zum Plasma wird die Ätzselektivität beider Materialien stark beeinflusst [117, 125, 126]. Folglich wird die Si_3N_4 -Schicht mit einem O_2 -Anteil und die SiO_2 -Schicht mit beigemischtem Ar geätzt (vgl. Abb. 4.8d)). Durch den bis hier auf der Probe verbleibenden Lack ist eine hohe Selektivität zwar erst wichtig, wenn die durch Oxidation hergestellte, untere SiO_2 -Schicht (zur Einfachheit fortan „thermisches SiO_2 “ genannt) unter Verwendung der Si_3N_4 -Hartmaske geätzt wird. Allerdings sind die Prozesse zuvor für jedes Material einzeln auf die Erzeugung steiler Flanken optimiert worden.

Zudem wird berücksichtigt, dass die Ätzraten von Si_3N_4 und SiO_2 im Laufe der Prozessdauer aufgrund der Abscheidung von Fluorkohlenstofffilmen auf den neutralen

Oberflächen der Vakuum-Kammer allmählich reduziert werden (siehe z. B. Quelle [87]). Zusätzlich nimmt mit steigendem Aspektverhältnis die Ätzrate auf dem Boden der Löcher weiter ab, da der Partikelaustausch und die Materialentfernung in tief geätzten Strukturen reduziert sind (engl. *RIE lag* [127]). Die mittels REM-Querschnitt-Aufnahmen bestimmten Ätzraten sind in Abb. 4.10a) aufgetragen. Um mit diesen Daten reproduzierbare Ätzergebnisse zu erzielen, wird vor dem Ätzen und jedem Wechsel der Gaszusammensetzung eine gründliche Kammerreinigung mit einem Tetrafluormethan (CF_4)/ O_2 -Gasgemisch und einem anschließenden O_2 -Schritt zur Entfernung von Kohlenstoffverbindungen auf den Kammerwänden durchgeführt.

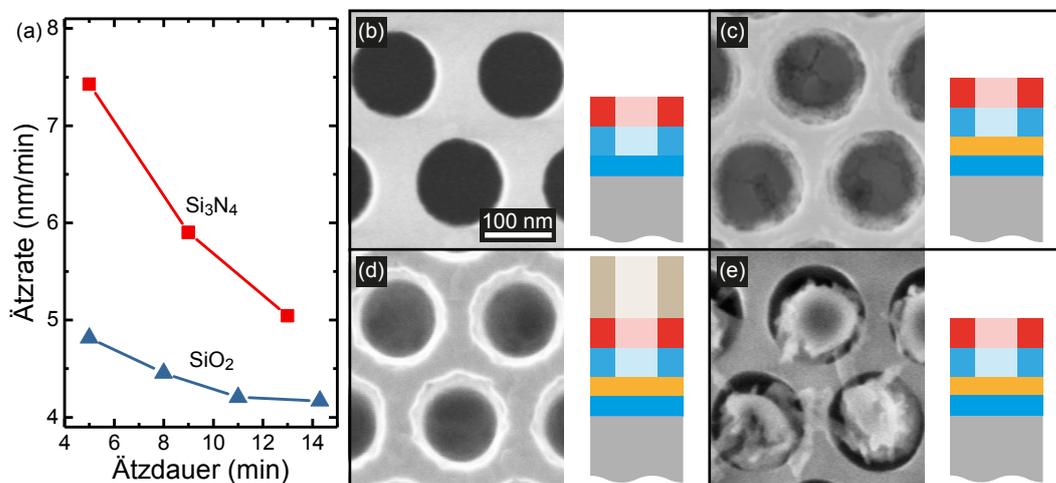


Abbildung 4.10: a) Veränderung der Ätzrate der oberen SiO_2 - und Si_3N_4 -Schichten in Abhängigkeit der Ätzdauer. **Rechts:** REM-Aufnahmen der gleichen Membran **b)** ohne und **c)** mit ZnO -Schicht nach dem Ätzen der oberen SiO_2 -Schicht mittels CHF_3/Ar -Prozess. Mit ZnO sind Ablagerungen erkennbar. **d)** REM-Ergebnisse nach verdreifachter Ätzdauer zur Erzeugung von Ablagerungen. Die Struktur der oberen Schicht aus ZEP520A ist weiterhin erhalten. **e)** Oberfläche derselben Probe nach Entfernung des Lacks im O_2 -Plasma, bei denen deutliche Ablagerungen zu identifizieren sind. [102]

Das Ätzen der SiO_2 -Schicht wird unmittelbar vor dem Erreichen der ZnO -Schicht gestoppt (vgl. Abb. 4.8d)), da die Ergebnisse Reaktionen des CHF_3 -Plasmas mit ZnO zeigen, die zur Bildung unerwünschter Ablagerungen führen, wenn die freiliegende ZnO -Oberfläche in den Löchern dem zum Ätzen von SiO_2 eingesetzten Gasgemisch ausgesetzt ist. In Abb. 4.10b) und c) ist der Einfluss des CHF_3 -basierten Prozesses auf die ZnO -Oberfläche zu erkennen. Beide REM-Aufnahmen entsprechen der gleichen Probe nach vollständigem Ätzen der Si_3N_4 -Hartmaske und der SiO_2 -Schicht, aber der in b) gezeigte

Ausschnitt ist von einem PhC, der am Rand der Probe strukturiert wurde. Aufgrund der Haltergeometrie beim MBE-Wachstum ist dort keine ZnO-Schicht vorhanden. Zwecks einer besseren Auflösung und somit einer genaueren Analyse insbesondere innerhalb der Löcher, wurde der Lack durch ein O₂-Plasma entfernt. Im direkten Vergleich zeigt Abb. 4.10b) vollständig runde Löcher ohne Ätzrückstände, während Ablagerungen an den Wänden innerhalb der Löcher in Abb. 4.10c) identifiziert werden können.

Am wahrscheinlichsten ist dies auf eine Reaktion des ZnO mit den Fluorkohlenstoffverbindungen zurückzuführen, die sich beim Ätzen von SiO₂ im vorliegenden Regime der Bias-Spannung (vgl. Tabelle C.2) auf der Oberfläche bilden [128–131]. Diese Vermutung wird durch ein zusätzliches Experiment unterstützt, bei dem die nötige Dauer beim Ätzen von SiO₂ in etwa verdreifacht wurde, um die oben erwähnte Reaktion zu erzwingen. Die Ergebnisse der REM-Messungen direkt nach dem Ätzen (Abb. 4.10d)) zeigen bereits unregelmäßige Strukturen innerhalb der Löcher. Nach dem Entfernen des Lacks im O₂-Plasma (Abb. 4.10e)) können diese dann deutlich als Reaktionsprodukte, die bereits aus den Löchern herausragen, identifizieren werden.

Daher wird die gesamte Prozesskette dahingehend optimiert, Rückstände und raue Loch-Seitenwände zu minimieren. Dies beinhaltet vor allem eine genaue Bestimmung der Schichtdicken und der entsprechenden Ätzzeiten. Zudem hat die Reduzierung der Plasmaleistung und damit der Oberflächentemperatur eine verringerte Bildung von Ablagerungen gezeigt, bei gleichzeitiger Steigerung der Haltbarkeit des Lacks und der Hartmaske. Die Verringerung der Leistung ist jedoch durch bestimmte Faktoren, wie das Erreichen steiler Seitenwände (Anisotropie) und die Beibehaltung hinreichend hoher Ätzraten begrenzt. Als Konsequenz werden zusätzliche Schritte unternommen, um die Temperatur während der Ätzprozesse zu minimieren.

Einerseits werden Ätzpausen eingeführt, bei denen der Ätzprozess nach 1 min durch eine drei-minütige Pause unterbrochen wird. Diese Pause ermöglicht einen Wärmeaustausch zwischen der Probenoberfläche und dem Transfer-Wafer beziehungsweise der Kammer, während gleichzeitig Restgase und Reaktionsnebenprodukte abgepumpt werden. Andererseits wird eine aktive Helium-Rückseitenkühlung installiert, die mit dem lokalen Einlass von Helium auf Raumtemperatur mit Flussraten von 0,5 sccm bis 5 sccm unterhalb des Wafers den Druck erhöht und somit den Wärmeaustausch verbessert. Für den gleichen Zweck wird zudem zwischen Wafer und der vergleichsweise rauen Probenunterseite eine geringe Menge an Silikonöl eingesetzt. Außerdem wird verhindert, dass das bei dem

SiO₂-Ätzprozess eingesetzte Gasgemisch mit der ZnO-Oberfläche innerhalb der Löcher in Verbindung kommt. Aus diesem Grund erfolgt der Ätzstopp kurz vor Erreichen der ZnO-Schicht. Um die verbleibenden Nanometer der oberen SiO₂-Schicht zu ätzen, wird stattdessen ein inerte Sputterprozess mit Ar eingesetzt (vgl. Tabelle C.2).

Reaktives Ionenätzen von ZnO

Das reaktive Ionenätzen von ZnO erfolgt prinzipiell mit Chlor- oder Methan-basierter Chemie [132]. Zur Verfügung stehen Tetrachlorsilan (SiCl₄) und eine Kombination aus Methan (CH₄) zusammen mit Wasserstoff (H₂) und Ar. Allerdings wurde in einer früheren Studie gezeigt, dass SiCl₄-Plasmen die NBE von ZnO reduzieren, was auf Veränderungen der Oberflächenstöchiometrie zurückgeführt wurde [133]. Zudem zeigt dieser Prozess im direkten Vergleich eine starke Isotropie, weshalb sich die Optimierungen auf den Methan-basierten Prozess beschränken.

Die Untersuchungen zeigen zunächst einen starken Einfluss dieses Plasmaprozesses auf den Zustand des Lacks, was bereits früh zu Material innerhalb der PhC-Löcher und somit zu einem unregelmäßigen oder sogar gehemmten Strukturübertrag führt. Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um Lackreste, da diese beim Entfernen des Lacks im O₂-Plasma ebenfalls aufgelöst werden. Durch das Flutbelichten des Lacks und der damit verbundenen Steigerung der Ätzresistenz in Verbindung mit den oben erwähnten Maßnahmen zur Reduzierung der Probertemperatur konnte dieser Effekt zwar reduziert, aber nicht vollständig unterbunden werden. Als Konsequenz wird vor dem Ätzen der ZnO-Schicht der Lack vollständig durch ein O₂-Plasma entfernt (siehe Tabelle C.2), so dass nun die obere Si₃N₄- und SiO₂-Schicht als Hartmaske zum Einsatz kommen.

REM-Untersuchen nach dem CH₄/H₂/Ar-Prozess zeigen jedoch ebenfalls eine Reaktion des Plasmas, dieses Mal mit Si₃N₄ und SiO₂. Abb. 4.11a) zeigt den Querschnitt einer Testprobe zur Untersuchung des Ätzverhaltens, bevor die ZnO-Schicht geätzt wird. In Abb. 4.11b) ist deutlich ein abgeschiedener Film auf beiden SiO₂-Oberflächen zu erkennen, nachdem die gleiche Probe im CH₄/H₂/Ar-Plasma geätzt wurde. Nach der Optimierung der Ätzdauer der ZnO-Schicht sind die Ablagerungen zwar verringert (siehe Abb. 4.11c)), aber nicht vollständig vermieden, weshalb diese nachträglich entfernt werden müssen.

Herkömmliche Lösungsmittel wie Aceton oder Isopropanol zeigen hier keine Wirkung. Bei Verwendung aggressiverer Chemikalien wie Peroxomonoschwefelsäure oder dem „Microposit Remover 1165“ wird die ZnO-Schicht an den Seitenwänden der Löcher ange-

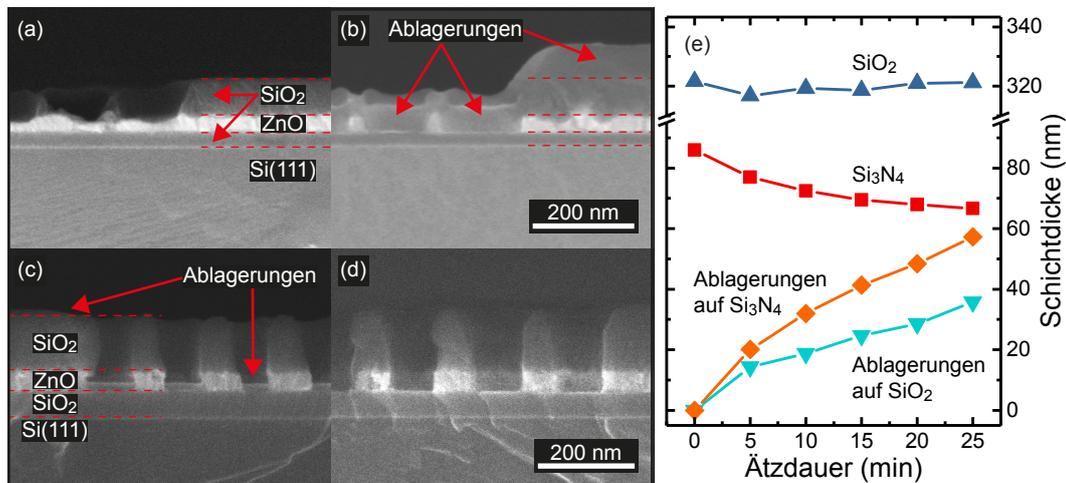


Abbildung 4.11: Untersuchung der Ablagerungen beim ZnO-Ätzen in Verbindung mit dem CH₄/H₂/Ar-Prozess. **Links:** REM-Aufnahmen des Querschnitts einer Testprobe **a)** vor und **b)** nach dem ZnO-Ätzen. **c)** Ergebnis nach ZnO-Ätzen mit optimierten Parametern und dadurch reduzierten Ablagerungen, **d)** die durch ein O₂/Ar-Plasma entfernt werden. **e)** Veränderung der Schichtdicken von SiO₂ und Si₃N₄ im CH₄/H₂/Ar-Prozess mit zunehmender Ätzdauer. [102]

griffen und teilweise entfernt, während die Ablagerungen nicht messbar geätzt werden. Neben der Nasschemie zeigt auch der O₂-Plasmaprozess zur Lackentfernung keine nennenswerten Auswirkungen auf die Ablagerungen, weshalb es sich aller Wahrscheinlichkeit nach nicht um Lackreste handelt, die zuvor nicht vollständig entfernt worden sind. Letztendlich hat sich gezeigt, dass die Ablagerungen rückstandsfrei entfernt werden können, wenn dem O₂-Prozess zusätzlich Ar als physikalische Abtragskomponente beigemischt wird (vgl. Abb. 4.11d)).

Für eine weiterführende Untersuchung der Auswirkung dieses Ätzschrittes auf die involvierten Materialien werden planare Filme aus Si₃N₄ und SiO₂ wiederholt dem gleichen CH₄/H₂/Ar-Plasma in Intervallen von je 5 min ausgesetzt. Die Schichtdicken werden dabei vor und nach jedem Ätzschritt durch Messungen mittels spektroskopischer Ellipsometrie unter verschiedenen Einfallswinkeln bestimmt. In Abb. 4.11e) sind die modellierten Schichtdicken für SiO₂ und Si₃N₄ sowie die zugehörigen Ablagerungen aufgetragen. Für beide Materialien offenbart sich dabei eine Zunahme der Gesamtdicke, also der Addition der jeweiligen Graphen-Paare, während des Plasmaätzens. Dabei ist die Abscheidungsrate nach den ersten 5 min für die restliche Dauer ungefähr konstant bei etwa 1,1 nm/min für SiO₂ und 1,8 nm/min für Si₃N₄. Zusätzlich ist die Abscheidungsrate zu Beginn, wenn

auf den Nitrid- und Oxidoberflächen keine Ablagerungen vorhanden sind, erhöht. Obwohl die Gesamtzunahme der Dicke beider Proben in etwa gleich ist, nimmt die Dicke der Si_3N_4 -Schicht ab, während die SiO_2 -Schicht relativ konstant bleibt, was die höhere Depositionsrates für Ablagerungen auf dem Nitrid erklärt.

Die Form dieser Graphen, insbesondere für Si_3N_4 , könnte auf eine diffusionsbegrenzte Aggregation einer SiC-Verbindung hindeuten, ähnlich der thermischen Oxidation von Si. Dies scheint plausibel, da CH_4 -basierte Plasmen zum Entstehen von Polymerverbindungen führen können [133, 134] und für die SiC-Bildung die Plasmasynthese von Si und CH_4 [135] sowie die CH_4 -Plasma-Immersionen-Ionenimplantation [136] genutzt werden können. Dafür spricht ebenfalls die Tatsache, dass sich die entstandenen Ablagerungen nicht signifikant durch die CHF_3 -basierten Prozesse ätzen lassen.

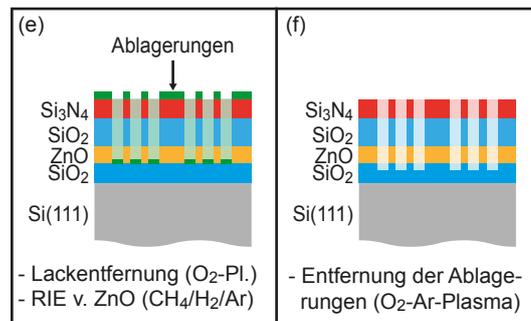


Abbildung 4.12: Fortführung der Prozessskizze des *Top-Down*-Ansatzes mit reaktivem ZnO -Ätzen. Gezeigt sind die Schritte e) und f) zum Entfernen von Ablagerungen und Ätzen des ZnO s.

Prinzipiell kann mit dem untersuchten $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ -Prozess die ZnO -Schicht also geätzt werden. Zu beachten ist allerdings, dass zunächst der Lack vor dem Prozess entfernt werden muss und auch hier die Ätzdauer genau auf die Schichtdicke abgestimmt ist, da auch hier erneut Ablagerungen entstehen (vgl. Abb. 4.12e)). Letztere können dann in einem kombinierten O_2 -Ar-Plasma in gewissem Maße wieder entfernt werden (vgl. Abb. 4.12f)).

Reaktives Ionenätzen der thermischen SiO_2 -Schicht

Zum Ätzen der thermischen SiO_2 -Schicht wird erneut der optimierte CHF_3/Ar -Prozess der oberen Schicht eingesetzt. Dabei entstehen allerdings unweigerlich Ablagerungen als Reaktionsprodukte des CHF_3 -Plasmas mit den nun freiliegenden ZnO -Seitenflächen. Deshalb wird abwechselnd für jeweils 30 s das SiO_2 geätzt, gefolgt von einem O_2 -Plasma

und dem obigen Ar-Sputtern (vgl. Abb. 4.13g)). Dazwischen erfolgen jeweils die üblichen Pausen von 3 min.

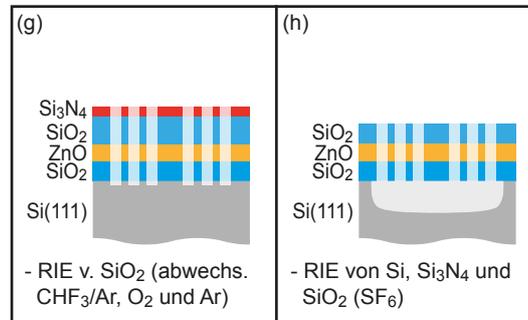


Abbildung 4.13: Fortführung der Prozessskizze des *Top-Down*-Ansatzes mit reaktivem ZnO-Ätzen. Gezeigt sind die Schritte e) und f) zum Ätzen der thermischen SiO₂-Schicht und Freistellen der Membran.

In Abb. 4.14 sind REM-Aufnahmen dargestellt, die dem Probenzustand nach den jeweiligen Prozessschritten aus Abb. 4.12e) und Abb. 4.13g) entsprechen. Dabei sind in der oberen Zeile PhCs derselben Probe mit und in der unteren Zeile ohne ZnO-Schicht abgebildet.

Abb. 4.14a) und b) zeigen den Zustand nach dem Ätzen der Hartmaske und der oberen SiO₂-Schicht, bei der die letzten Nanometer zur Vermeidung von Ablagerungen gesputtert werden, sowie nach dem Entfernen des Lacks im O₂-Plasma. Bei beiden Proben sind auf den Stegen vereinzelte Lackreste auszumachen, die allerdings durch einen weiteren O₂-Plasma-Schritt entfernt werden können. Im direkten Vergleich fällt eine unregelmäßigere Form der Loch-Seitenwände bei der Probe mit ZnO auf (Abb. 4.14a)), ähnlich zu den bereits in Abb. 4.10c) gezeigten Ergebnissen ohne den Ar-Sputter-Schritt. Die Bildung von Ablagerungen aus Reaktionsprodukten kann also nicht vollständig vermieden werden, was auf die prozessbedingte Variation der Schichtdicken über die Probenfläche zurückgeführt wird, die eine hier bereits kritische Abweichung zwischen Messposition¹ und der Position der PhC-Felder zur Folge hat. Dies führt nach dem ZnO-Ätzen mit CH₄/H₂/Ar zu einer begünstigten Bildung von Ablagerungen an den Seitenflächen der Löcher, die trotz eines

¹ Zur Bestimmung der bereits erreichten Ätztiefe werden bei der Elektronenstrahlolithografie zusätzlich Steifen aus den hexagonal angeordneten Löchern über einen Großteil der Probe geschrieben, beginnend in der Nähe der PhC-Felder bis zum Rand der mit ZnO bewachsenen Fläche. Da es sich bei den Proben um etwa 5×10 mm²-Stücke handelt und sich die PhC-Felder nahe des Randbereichs befinden, können entlang dieser Linie bis zu fünf Bruchstücke zur Bestimmung erzeugt werden.

O_2 -Ar-Plasmas nicht vollständig entfernt werden können (vgl. Abb. 4.14c)). Eine längere Behandlung resultiert an dieser Stelle lediglich in einem Abtrag und einer Aufweitung der Hartmaske. Auch hier zeigt der Vergleich zum Schichtstapel ohne ZnO (Abb. 4.14d)), dass diese Ablagerungen nur in Verbindung mit der ZnO-Schicht auftreten. Auf den Stegen bzw. der Oberfläche sind diese hingegen für beide Fälle nicht mehr zu erkennen.

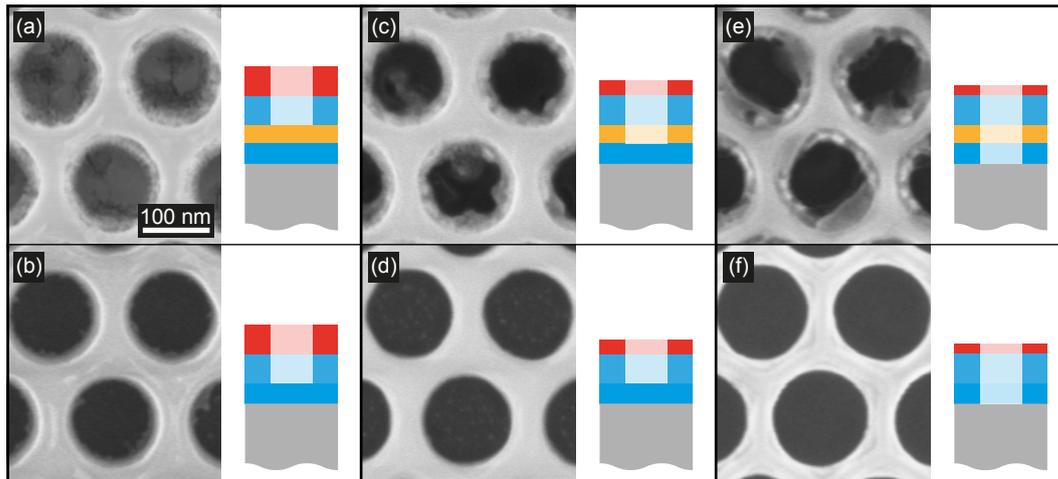


Abbildung 4.14: REM-Untersuchung der Prozessschritte um das ZnO-Ätzen. **Unten:** REM-Aufnahmen derselben Probe ohne ZnO-Schicht. **a)** und **b)** Zustand vor dem reaktiven ZnO-Ätzprozess. **c)** und **d)** Nach dem ZnO-Prozess. **e)** und **f)** Zustand nach dem Ätzen der thermischen SiO_2 -Schicht. [102]

Ein ähnliches Bild zeigt sich nach dem dreistufigen Ätzen der thermischen SiO_2 -Schicht gemäß Abb. 4.13g). Während ohne ZnO weiterhin keinerlei Ablagerungen auszumachen sind (Abb. 4.14f)), ist ein deutliches Zuwachsen der Löcher in Abb. 4.14e) zu beobachten. Zudem haben die Experimente gezeigt, dass der Grad der Ablagerungen bei diesem Prozess zunimmt, wenn, wie hier abgebildet, bereits Reste von Ablagerungen durch vorangegangene Ätzschritte vorliegen. Dies legt die Vermutung nahe, dass die vorhanden Partikel und zusätzlich der dadurch veränderte Materialfluss die Bildung neuer Ablagerungen an diesen Stellen begünstigt.

Da in der Praxis die Vermeidung von jeglichen Ablagerungen über die gesamte Probenfläche eine große Herausforderung darstellt, wird nach einer Möglichkeit gesucht, das Reaktionspotential zu verringern und somit die Reproduzierbarkeit bzw. die Zuverlässigkeit des ZnO-Ätzens zu steigern. Dazu wird im späteren Verlauf der Arbeit der Ar-Sputter-Prozess, welcher bereits erfolgreich beim Entfernen der letzten Nanometer

der oberen SiO_2 -Schicht eingesetzt wird, auf die Eignung als Ersatzprozess untersucht (vgl. Abschnitt 4.2.5). Zuvor wird jedoch der Prozesskette entsprechend der letzte Schritt, das Freistellen der Membran (vgl. Abb. 4.13h)) behandelt.

4.2.4 Freistellen der Membran

Bei der Separation von PhC-Membranen zum Substrat oder zu einer speziellen Opferschicht wird üblicherweise ein nasschemischer Prozess mit hoher Selektivität zwischen den beteiligten Materialien eingesetzt.

Für Kombinationen aus Si und SiO_2 werden meist alkalische Lösungen, wie beispielsweise Kaliumhydroxid (KOH) eingesetzt, da die Ätzrate von Si die von SiO_2 um mehrere Größenordnungen übersteigt, abhängig von der Kristallorientierung der Si-Oberfläche. Durch die Richtungsabhängigkeit kann bei einer (100)-Orientierung ein v-förmiges Ätzprofil mit (111)-Orientierung der Pyramidenflächen erreicht werden, da die (111)-Flächen die geringste Ätzrate aufweisen und in (100)-Richtung am schnellsten geätzt wird [75]. Um also die vorliegenden Si(111)-Substrate so zu ätzen, dass der Bereich unterhalb der Löcher freigestellt wird, werden die Lochstrukturen zunächst mit dem anisotropen Bosch-Prozess (siehe z. B. [137]) für die gewünschte Tiefe der Unterätzung in das Si übertragen. Aufgrund des evaneszenten Feldanteils (vgl. Abschnitt 3.1.1) sollte diese Tiefe zur Minimierung optischer Verluste mindestens 150 nm betragen. Ein anschließendes Eintauchen in eine KOH-Lösung trägt dann das Si primär in lateraler Richtung ab, wie es in Abb. 4.15a) zu erkennen ist.

Die Abbildung zeigt die REM-Aufnahme des Probenquerschnitts nach dem Ätzen des Si-Substrats. Wie zu erkennen ist, führt der Prozess jedoch zusätzlich zu einer Auflösung der ZnO-Schicht, so dass von der Heterostruktur hauptsächlich nur noch die thermische SiO_2 -Schicht verbleibt. Durch die Änderung der KOH-Konzentration oder der Temperatur konnte weiterhin keine Steigerung der Selektivität zur granularen ZnO-Schicht erzielt werden.

Um dieses Problem zu überwinden, wird stattdessen die Anisotropie des Bosch Prozesses aufgehoben, indem auf die Gaskomponente (C_4F_8), die zu einer Benetzung der Seitenflächen mit einem Polymerfilm, der hier als Ätzschutzschicht wirkt, verzichtet wird. Der somit ausschließlich aus einem SF_6 -Plasma bestehende Prozess wird auf ein möglichst isotropes Ätzprofil der Si-Schicht bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Integrität der oberen Schichten optimiert. Erreicht wird dies über die Verringerung der Plasmaleistung,

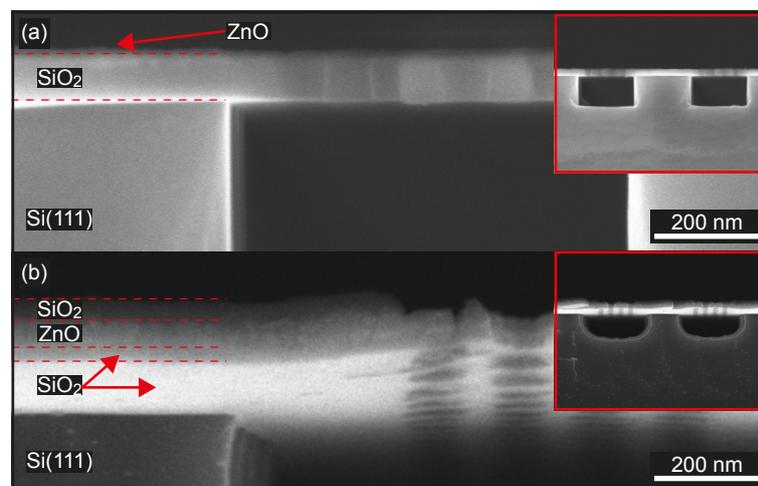


Abbildung 4.15: REM-Untersuchung des Querschnitts nach dem Freistellen der Membran.
 a) Ergebnisse des Unterätzens durch KOH, bei dem auch der Schichtstapel aufgelöst wird.
 b) Selektives, reaktives Ionenätzen von Si mit SF_6 , sodass eine $\text{SiO}_2\text{-ZnO-SiO}_2$ -Membran verbleibt.

während sowohl der Gasfluss, als auch der Kammerdruck erhöht werden, um die chemische und somit isotrope Ätzwirkung zu maximieren [138, 139]. Aufgrund der etwa fünffach höheren Ätzrate von Si_3N_4 im SF_6 -Plasma im Vergleich zu SiO_2 [140], werden die ungleichmäßigen Reste der Si_3N_4 -Schicht bereits in den ersten Sekunden entfernt, sodass ausschließlich die obere SiO_2 -Schicht als Hartmaske dient. Werden die Dicken und Ätzraten aufeinander abgestimmt, ist es möglich, die PhCs zu unterätzen und gleichzeitig eine Rest- SiO_2 -Dicke zu erhalten, die der unteren SiO_2 -Dicke entspricht (vgl. Schritt h) in Abb. 4.13 und 4.17).

Eine auf diese Weise freigestellte PhC-Struktur mit annähernd symmetrischem Brechungsindexprofil ist in Abb. 4.15b) dargestellt. Es ist deutlich der unterätzte Bereich unterhalb der Löcher sowie der intakte Schichtstapel zu erkennen. Oberhalb der Löcher liegt die ZnO-Schicht zwar frei, was aber damit zu erklären ist, dass es sich hier um die bereits erwähnten Streifen zur Analyse handelt, die aufgrund ihrer Größe kein zusätzliches Flutbelichten erfahren. Dadurch wird die Lackstabilität und aufgrund des erhöhten lateralen Abtrags letztlich die Schutzwirkung reduziert. Die Ergebnisse demonstrieren jedoch, dass hier ein Prozess entwickelt wurde, der ein selektives Unterätzen insbesondere bezüglich der ZnO-Schicht ermöglicht.

4.2.5 Inertes ZnO-Sputtern

Um die Löcher der PhC-Struktur ohne die Reaktionen des Methan-basierten Prozesses mit den anderen Materialien der Heterostruktur in die ZnO-Schicht zu übertragen, soll nach dem Ätzen der oberen SiO_2 -Schicht (Schritt d) in Abb. 4.8) der Ar-Prozess auch für das Ätzen der ZnO-Schicht angewandt werden. Da es sich um einen Prozess mit inertem Gas handelt, der somit allein auf der physikalischen Komponente beruht, ist die Selektivität der Materialien deutlich reduziert. Entsprechende Charakterisierungen ergeben sowohl für Si_3N_4 , als auch für SiO_2 und ZnO eine Sputterrate von etwa 4 nm/min. Die thermische SiO_2 -Schicht weist eine verringerte Rate von ca. 3 nm/min auf, was vermutlich teilweise auf das steigende Aspektverhältnis zwischen Löchertiefe und -breite zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wird der Lack vor dem ZnO-Sputtern noch nicht entfernt, um einen zusätzlichen Schutz der Heterostruktur zu ermöglichen. Somit wird die Prozessdauer für das Sputtern der letzten Nanometer der oberen SiO_2 -Schicht entsprechend verlängert, um im gleichen Schritt die ZnO-Schicht zu sputtern. Dabei wird auch hier der Prozess nach jeweils 1 min für 3 min pausiert.

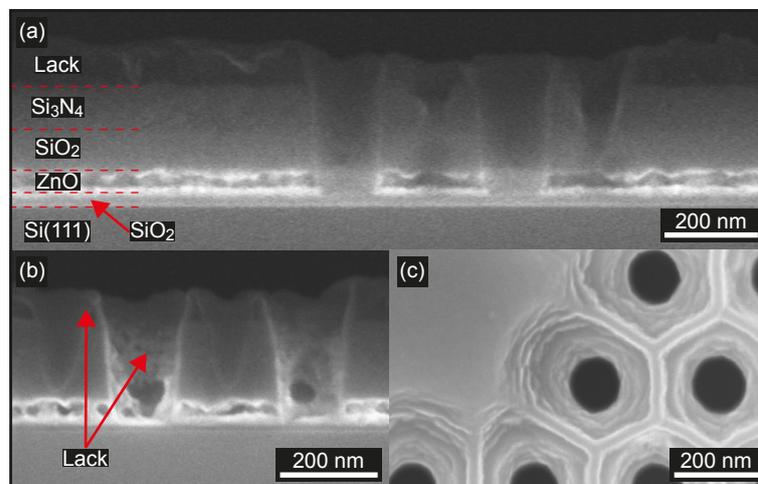


Abbildung 4.16: REM-Untersuchung des alternativen ZnO-Ätzens durch einen Ar-Plasmaprozess. **a)** Querschnitt zur Beurteilung der Lochflankensteilheit. **b)** und **c)** zeigen den angegriffenen, stark aufgeweiteten Lack, der auch innerhalb der Löcher zu erkennen ist. [102]

In Abb. 4.16a) und b) sind die Querschnittsaufnahmen mittels REM einer auf diese Weise behandelten Probe gezeigt. Im Bereich der Löcher ist die ZnO-Schicht erfolgreich entfernt worden. Zudem ist nur eine geringe, trichterförmige Aufweitung der Löcher zu beobach-

ten, welche allerdings für die Lackschicht deutlich stärker ausfällt (vgl. Abb. 4.16c)). Dies hat zur Folge, dass insbesondere bei größeren Lochdurchmessern die Lackmaske an den Stegen zwischen benachbarten Löchern deutlich schneller degradiert. Da eine Erhöhung der Lackdicke auf diesen Effekt keinen starken Einfluss hat, ist dadurch das maximale Lochradien-Abstand-Verhältnis in Bezug auf die ZnO-Dicke limitiert. Des Weiteren akkumuliert sich trotz Ätzpausen gegen Ende des Prozesses immer mehr Lack innerhalb der Löcher (vgl. Abb. 4.16c)), was wiederum die ZnO-Schichtdicke begrenzt. Durch eine auf etwa 430 nm erhöhte Lackdicke¹ konnte eine ZnO-Schicht mit einer Dicke von maximal 45 nm erfolgreich gesputtert werden.

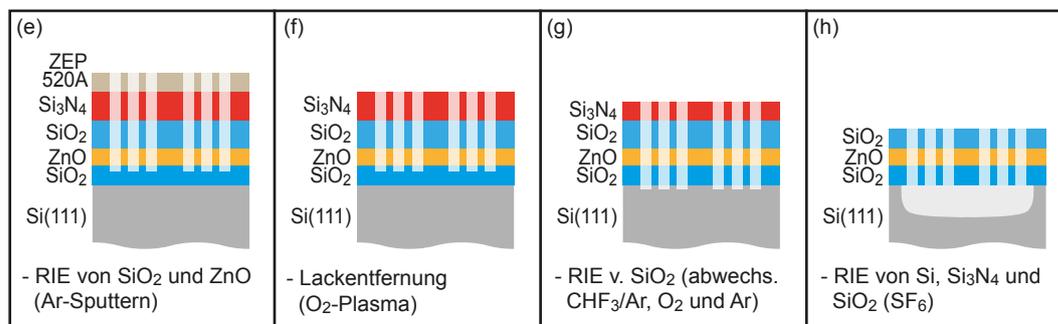


Abbildung 4.17: Alternative zum *Top-Down*-Ansatz, bei der ein Ar-Plasma für das Ätzen der ZnO-Schicht eingesetzt wird. Gezeigt sind die Schritte **e)** bis **h)** ab dem Ätzen von ZnO bis zum Freistellen der Membran. [102]

Die alternative Prozesskette ist in Abb. 4.17 dargestellt. Die Abfolge ähnelt dabei stark dem reaktiven Ätzen von ZnO. Allerdings wird der Lack hier auch beim ZnO-Ätzen als zusätzlicher Schutz eingesetzt. Um Höhenunterschiede aufgrund der Oberflächenrauheit auszugleichen, wird das Sputtern der ZnO-Schicht für mindestens 5 nm in das darunter liegende thermische SiO₂ fortgesetzt (vgl. Abb. 4.17e)). Auf diese Weise wird sichergestellt, dass der Kontakt zwischen dem ZnO und dem CHF₃-Plasma auf die Seitenflächen minimiert wird, wodurch mögliche Reaktionsprodukte an dieser Stelle verringert werden.

Aufgrund der starken Degradation des Lacks und der Akkumulation innerhalb der Löcher wird dieser im folgenden Schritt im O₂-Plasma entfernt (Abb. 4.17f)). Hierdurch kann nicht nur auf Nasschemie, die ebenfalls das ZnO angreifen könnte, verzichtet werden,

¹ Eine weitere Erhöhung der Lackdicke ist prinzipiell möglich, jedoch reicht die Beschleunigungsspannung des zur Verfügung stehenden Elektronenstrahlithographiesystems dann nicht mehr aus, um den Lack vollständig durchzubelichten.

sondern auch eventuell verbleibende Fluorkohlenstofffilme aus den vorherigen CHF_3 -Plasmen entfernt werden [141]. Darüber hinaus verbessert die O_2 -Plasmabehandlung die Trockenätzbeständigkeit der Si_3N_4 -Schicht durch eine homogene Verdichtung der Oberfläche [118] gegenüber den nun folgenden fluorbasierten Ätzprozessen. Danach erfolgt das Ätzen der verbleibenden SiO_2 -Schicht analog zur Prozesskette mit reaktivem ZnO-Ätzen durch den dreischrittigen Ätzprozess aus CHF_3/Ar , O_2 und Ar-Sputtern (vgl. Abb. 4.17g)).

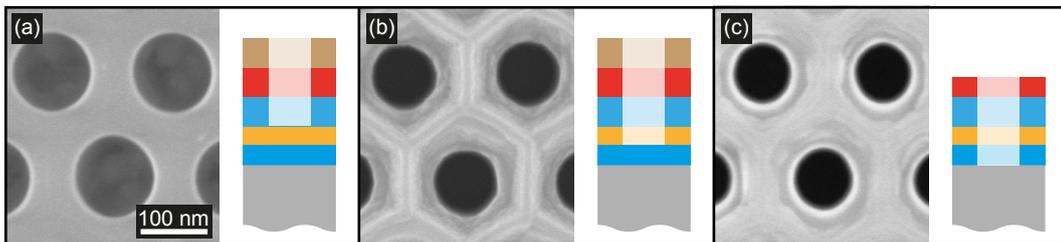


Abbildung 4.18: REM-Untersuchung der Prozessschritte um das ZnO-Ätzen analog zu Abb. 4.14. Durch die Verwendung des Ar-Prozesses können Ablagerungen **a)** vor und **b)** nach dem ZnO-Ätzen, sowie **c)** beim Ätzen der thermischen SiO_2 -Schicht vermieden werden.

Für den Vergleich beider Prozessketten bis zu diesem Punkt ist in Abb. 4.18 ebenfalls der Zustand der Proben vor (Abb. 4.18a)) und nach dem ZnO-Ätzen (Abb. 4.18b)) sowie nach dem Ätzen der thermischen SiO_2 -Schicht (Abb. 4.18c)) dargestellt. Die REM-Aufnahmen zeigen bei keinem Prozessschritt Ablagerungen auf der Oberfläche und an den Seitenwänden. Wie zu erwarten, ist der Lack nach dem ZnO-Sputtern stark angegriffen und aufgrund der trichterförmigen Aufweitung im Bereich um die Löcher bereits nicht mehr vorhanden. Dies überträgt sich in die Si_3N_4 -Hartmaske, die nach dem SiO_2 -Ätzen eine ähnliche Aufweitung zeigt (Abb. 4.18c)). Im vorliegenden Ausmaß ist dies allerdings unproblematisch, da die Hartmaske im folgenden, letzten Schritt, dem Freistellen der Membran entfernt wird. Das Freistellen der Membran (vgl. Abb. 4.17h)) erfolgt wie bei der reaktiven Prozesskette durch reaktives Ionenätzen mittels SF_6 -Plasma.

In Abb. 4.19 sind abschließend zwei vollständig prozessierte PhC-Membranen mit H2-Resonator dargestellt, die mit den jeweiligen ZnO-Ätzprozessen behandelt wurden. Der direkte Vergleich der Oberfläche bei hoher Vergrößerung zeigt, dass diese bei der komplett reaktiven Prozesskette (Abb. 4.19a)) deutlich stärker deformiert ist. Dahingehen ist durch den Einsatz des Sputter-Prozesses für die ZnO-Schicht die SiO_2 -Schicht gleichmäßig abgetragen (Abb. 4.19d)), was darauf zurückzuführen ist, dass zum einen der Lack die

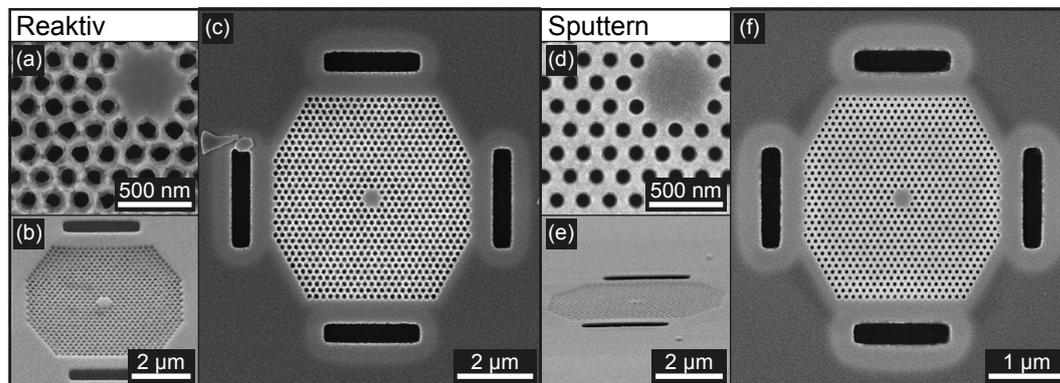


Abbildung 4.19: REM-Untersuchung vollständig prozessierter PhC-Membranen, die durch reaktives (a-c) und inertes ZnO-Ätzen (d-f) hergestellt wurden. b) Messung unter 45°. e) Messung unter 77°. [102]

Oberfläche länger schützt und zum anderen auf den O₂-Ar-Prozess zum Entfernen der Ablagerungen verzichtet werden kann. Dadurch ist vor dem Freistellen der Membran nur die Hartmaske aus Si₃N₄ angegriffen, welche aber schnell im SF₆-Plasma entfernt wird und somit ein gleichmäßiges Ätzen der oberen SiO₂-Schicht ermöglicht. Dies spiegelt sich auch in der mittels AFM zu $(1,02 \pm 0,01)$ nm bestimmten RMS-Rauheit der Oberfläche der teilweise gesputterten Probe wieder.

Dass die reaktive Prozesskette die Morphologie der Membran stärker beeinflusst zeigt sich auch in Abb. 4.19b), bei der die Probe um 45° verkippt mittels REM untersucht worden ist. Bei genauer Betrachtung ist hier ein leichtes Durchhängen zu erkennen, welches bei der anderen Probe (Abb. 4.19e)) nicht festzustellen ist. Beide Proben sind allerdings vollständig unterätzt, was sich sehr gut anhand des Kontrastes erkennen lässt. Die PhC-Strukturen und der umliegende Bereich erscheinen aufgrund der veränderten Rückstrahlcharakteristik der Elektronen deutlich heller als die restliche Oberfläche. Ebenfalls deutlich zu erkennen sind die vier Streifen, welche um die PhC-Felder herum angeordnet sind. Diese sollen die sonst durch die kleinen Löcher limitierte Abtragsrate von Si steigern, indem durch die vergleichsweise große Öffnung die Angriffsfläche und das Transportvolumen vergrößert wird. Die erhöhte Rate ist hier daran zu erkennen, dass die hellen Bereiche neben den Streifen breiter ausfallen als an den schrägen Kanten des PhCs. Vor allem Felder mit geringen Lochradien oder großen Resonatoren (z. B. H3) profitieren von diesen „Ätzstreifen“.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass prinzipiell beide Varianten die ZnO-Schicht

zu ätzen zum gewünschten Ergebnis führen. Somit konnten erstmals erfolgreich ZnO-basierte PhC-Membranen mittels *Top-Down*-Ansatz hergestellt werden. Die Untersuchungen der Resonator-Eigenschaften von auf diese Weise hergestellten PhCs folgen in Abschnitt 5.1.1 anhand von PL-Messungen. Allein aufgrund des verringerten Risikos unerwünschter Ablagerungen und der deutlich besseren Morphologie, ist die Variante mit dem ZnO-Sputterprozess trotz der Einschränkungen bezüglich ZnO-Schichtdicke (45 nm im Vergleich zu 60 nm) und Lochradien-Abstand-Verhältnis jedoch die favorisierte Herstellungsmethode. Eine komplette Prozesskette, die beide Varianten enthält, befindet sich im Anhang C.2.

4.3 Alternativer Bottom-Up-Prozess

Im vorherigen Abschnitt ist ein sehr komplexer Prozessablauf vorgestellt worden der es ermöglicht, das zuvor hergestellte Schichtsystem zu strukturieren. Der Vorteil dieser Herangehensweise liegt vor allem in der Möglichkeit, das Wachstum der ZnO-Schicht dahingehend beeinflussen zu können, dass eine dem ZnO-Einkristall ähnelnde PL erreicht werden kann. Dem gegenüber steht eine sehr aufwändige Herstellung, die hohe Anforderungen an die Prozesskontrolle stellt und dadurch in der Praxis vor allem zeit- und kostenintensiv werden kann.

Ein alternativer Herstellungsansatz ist der *Bottom-Up*-Prozess, bei dem ein vorstrukturiertes Substrat mit einer aktiven Emitterschicht überwachsen wird. Aus der Zusammenarbeit mit Dr. Marcel Ruth ist bereits ein solcher Prozess hervorgegangen, über den in seiner Dissertation berichtet worden ist [71, S. 113ff]. Die dort vorgestellten PhCs wurden mit dem in Abschnitt 4.1.2 erwähnten Wachstumsprozess bei 150 °C hergestellt. Dieser soll nun anhand der gewonnenen Erkenntnisse weiterentwickelt werden, um ein zum *Top-Down*-Ansatz vergleichbares PL-Signal zu erhalten.

Zur Steigerung der Übersicht wird der *Top-Down*-Prozess fortan als „Typ A“ bezeichnet, während der *Bottom-Up*-Prozess mit „Typ B“ abgekürzt wird. Die gesamte Prozessabfolge ist in Abb. 4.20 skizziert. Als erstes werden die Si(111)-Substrate wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben präpariert, das heißt gereinigt und im Röhrenofen oxidiert. Im Unterschied zu Typ A folgt nun direkt die Strukturierung mittels Elektronenstrahlithografie (vgl. Abb. 4.20a)), ebenfalls wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Da es sich nur um eine etwa 25 nm dicke thermisch oxidierte SiO₂-Schicht handelt, bietet der Lack ausreichend Schutz für den Strukturübertrag mittels reaktivem Ionenätzen. Für das Oxid wird der

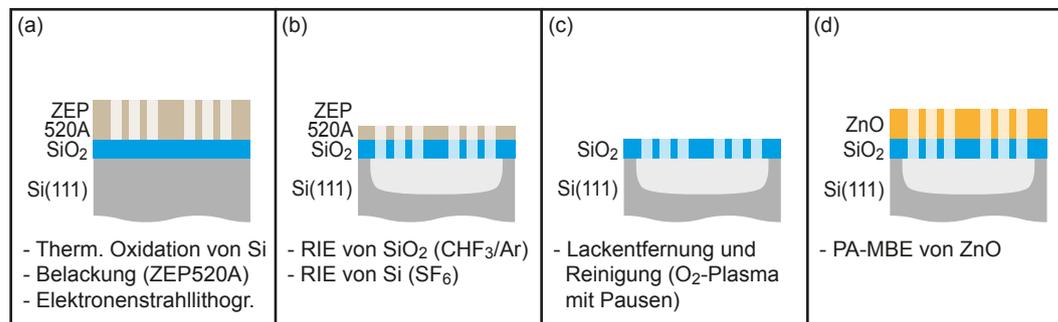


Abbildung 4.20: Skizze des Herstellungsprozesses mittels *Bottom-Up*-Ansatz. **a) – c)** Herstellung und Strukturierung der SiO₂-PhC-Membranen. **d)** Überwachsen mit ZnO.

aus Abschnitt 4.2.3 bekannte CHF₃/Ar-Prozess mit einer ein-minütigen Ätzdauer, gefolgt von einer drei-minütigen Pause eingesetzt. In der Arbeit von Dr. Marcel Ruth erfolgte das Freistellen der dort 80 nm dicken SiO₂-Schicht mittels KOH-Lösung. Für die hier vorliegenden, dünneren Oxidschichten führt dieser Prozess allerdings zu einem Aufbrechen oder komplettem Abreißen der PhC-Strukturen. Ein möglicher Grund dafür können die Kapillarkräfte sein, die durch die KOH-Lösung entstehen. Folglich wird an dieser Stelle ebenfalls der für Typ A verwendete SF₆-Prozess genutzt (vgl. Abb. 4.20b)), allerdings weiterhin unter Verwendung des Lacks als einzige Maske, welcher im Anschluss im bekannten O₂-Plasma entfernt wird (vgl. Abb. 4.20c)).

Direkt danach folgt das Einschleusen in das MBE-System für das Wachstum der ZnO-Schicht (vgl. Abb. 4.20d)). Hier existieren die größten Unterschiede zu Typ A, da die Membranen aufgrund ihrer geringen Dicken und der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Si, SiO₂ und ZnO [142] mit äußerster Vorsicht behandelt werden müssen. Als Folge werden die thermischen Belastungen möglichst gering gehalten, indem nur geringe Temperaturen eingesetzt werden, die wiederum mit langsamen Temperaturrampen erreicht werden.

Diese Maßnahmen beginnen bereits bei der auf 100 °C verringerten Transferrtemperatur. Die anschließende Sauerstoffbehandlung erfolgt ebenfalls bei deutlich reduzierten 200 °C. Für das Wachstum der Pufferschicht bei 200 °C werden die gleichen Parameter (Temperatur, Flüsse) genutzt, wie bei Typ A (vgl. Tabelle C.3 im Anhang C.1). Auf das *in situ* Ausheilen wird aufgrund der hohen Temperatur verzichtet, sodass direkt das Wachstum der aktiven Schicht bei 450 °C folgt. Als Gesamtschichtdicke werden 60 nm gewählt, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. Zum Schluss erfolgt der Transfer wieder bei

100 °C. Auf ein Überwachsen mittels PECVD wird an dieser Stelle verzichtet, da die Löcher bei diesem ungerichteten Prozess zuwachsen, was die Resonatoreigenschaften negativ beeinflussen würde.

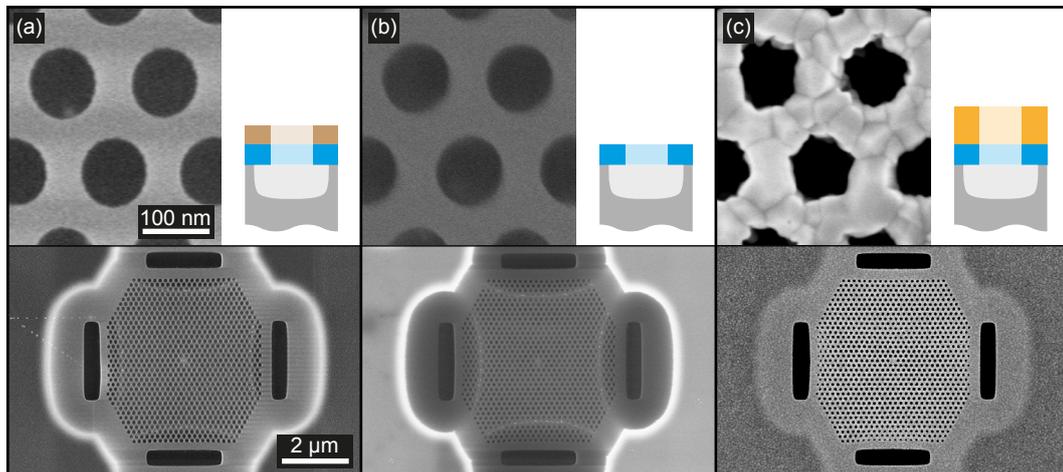


Abbildung 4.21: REM-Untersuchungen an kritischen Stellen beim *Bottom-Up*-Ansatz. **a)** Übertragung der PhC-Struktur in das SiO₂ und Freistellen der Schicht. **b)** Nach Entfernen des Lacks bleibt die 25 nm dünne SiO₂-Schicht intakt. **c)** Überwachsen der SiO₂-PhCs mit ZnO.

Analog zu Typ A ist in Abb. 4.21 der Probenzustand nach kritischen Prozess-Schritten dargestellt. Die REM-Aufnahmen in Abb. 4.21a) zeigen, dass die PhC-Struktur erfolgreich vom Lack in die SiO₂-Schicht übertragen worden ist und der gesamte Bereich unterätzt ist. Die Form der Löcher liegt in einer mit Typ A vergleichbaren Qualität vor (siehe z. B. Abb. 4.18a)). Aufgrund der geringen Dicke der Membran ist hier deutlich die darunterliegende Si-Oberfläche und das Ätzprofil zu erkennen. Nach der Entfernung des Lacks wird dieser Effekt noch deutlicher (Abb. 4.21b)). Hervorzuheben ist, dass keine Schäden an der 25 nm dünnen Membran zu erkennen sind. Das Überwachsen mit ZnO (Abb. 4.21c)) führt zu einer gleichmäßigen, geschlossenen Bedeckung der Oberfläche, ebenfalls ohne sichtbare Beschädigungen. Prozessbedingt ist allerdings die Form der Löcher durch das Wachstum verändert. Durch die Größe der ZnO-Körner, welche je nach gewähltem Gitterparameter und Lochradien die Stegbreite zwischen benachbarten Löchern überschreiten kann, kommt es zu einer unregelmäßigen Abweichung von der idealen Form. Folglich ist dieser Effekt am stärksten bei den geringsten Abständen und größten Lochradien zu beobachten. Insgesamt können die ZnO-basierten Membranen aber auf diese Weise mit deutlich reduziertem Aufwand erzeugt werden.

4.4 Vergleich beider Herstellungsmethoden

Um die Auswirkungen der verringerten Qualität besser beurteilen zu können, folgt an dieser Stelle ein abschließender Vergleich von Typ-B-Proben mit denen vom Typ A. Während es mit Typ A möglich ist, PhC-Strukturen hoher Qualität (PL, Morphologie) herzustellen, reagiert der Prozess durch die Komplexität des Herstellungsprozesses empfindlich auf äußere Einflüsse wie die Änderungen der Schichtdicken oder der Ätzumgebung. Durch die Reaktionsprodukte und das daraus resultierende Risiko für Ablagerungen, ist es zudem nötig, den Zustand der Probe an kritischen Prozesspunkten durch REM-Messungen zu kontrollieren. Dies kann zwar durch das Ar-Sputtern der ZnO-Schicht reduziert werden, allerdings auf Kosten einer verringerten maximalen ZnO-Schichtdicke von etwa 45 nm und Lochradien-Abstand-Verhältnissen, die nicht über den Wert von $r/a = 32\%$ hinausragen. Bei den verwendeten Gitterparametern um 180 nm beträgt das geringste getestete Verhältnis $r/a = 24\%$. Letzteres ist aber ausreichend, da sich nach den Ergebnissen aus Abschnitt 3.2.3 die PBG zwischen Werten von $r/a = 20,3\%$ bis $r/a = 45,1\%$ ausbildet.

Auf der anderen Seite ermöglicht der Typ-B-Prozess eine zuverlässigere Herstellung aufgrund von einer deutlich reduzierten Anzahl an notwendigen Schritten. Zudem muss die ZnO-Schicht nicht geätzt werden, was den Aufwand erheblich verringert. Neben der Vermeidung von Ablagerungen kann so zusätzlich aufgrund der hohen Ätzraten-Selektivität auf eine Hartmaske verzichtet werden. Allerdings bietet dieser Ansatz eine nur begrenzte Kontrolle bei der Übertragung der PhC-Struktur während des ZnO-Wachstums. Abhängig von der gewählten Geometrie kann die Stegbreite zwischen benachbarten Löchern deutlich kleiner ausfallen als die mittlere Korngröße, was zu Abweichungen von der idealen PhC-Form führt. Daraus ergibt sich ein Bereich möglicher Radien-Abstand-Verhältnisse von 33 % bis 42 %, die also den oberen Bereich möglicher PBG-Größen abdecken. Zudem ist die thermische Behandlung zum Verbessern der PL-Eigenschaften zumindest bei der gewählten Membrandicke nicht ohne das Risiko anwendbar, die Strukturen aufgrund von thermisch induzierten Verspannungen zu zerstören.

Abbildung 4.22 zeigt REM-Messungen von zwei mit beiden Ansätzen vollständig prozessierten PhC-Membranen. Zunächst ist die deutlich höhere Qualität der Löcher beim Typ A zu erkennen, die im direkten Vergleich zur Typ-B-Probe nahezu perfekt kreisförmig ausfallen. Darüber hinaus fällt bei schräger Aufnahme eine Modulation des Kontrastes für die Typ-B-Probe auf (vgl. Abb. 4.22f)), was auf eine wellenförmige Deformation hindeutet.

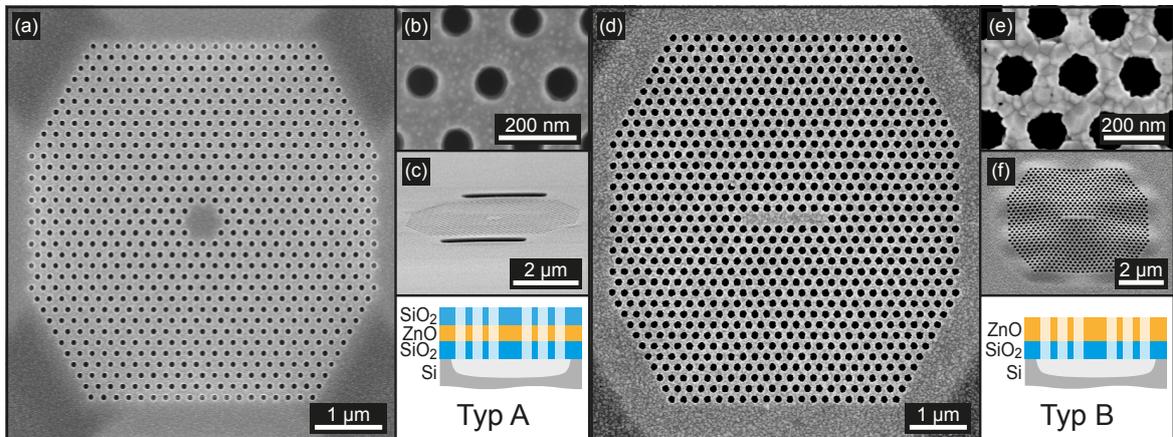


Abbildung 4.22: REM-Aufnahmen zum Vergleich der Herstellungsmethoden für Typ A (a-c) und Typ B (d-f). c) Messung unter 77°. f) Messung unter 45°. [84]

Diese ist erstmalig nach dem Entfernen des Lacks im O₂-Plasma (vgl. Abb. 4.20c)) zu erkennen. Durch eine dickere SiO₂-Schicht könnte dieser Effekt vermutlich vermieden werden. Da allerdings keine Verformung in der Draufsicht zu erkennen ist, wird nur eine geringe Verformung vermutet.

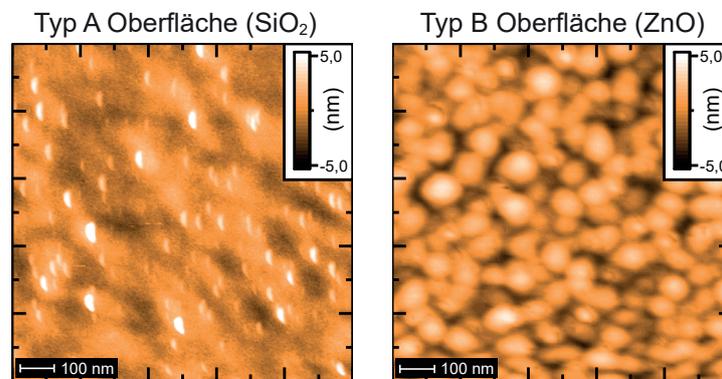


Abbildung 4.23: AFM-Messungen der Oberflächen der vollständig prozessierten PhC-Resonatoren vom Typ A und B.

Die in Abb. 4.23 dargestellten Ergebnisse von AFM-Messungen geben Aufschluss über die Rauheit der Oberflächen, die aufgrund von Streueffekten Auswirkungen auf das Auskoppelverhalten und die Qualität der Lichtführungseigenschaften haben. Wie zu erwarten fällt, die Oberfläche mit einer RMS-Rauheit von $(1,02 \pm 0,01)$ nm beim Typ A durch die zusätzliche Deckschicht aus SiO₂ etwas glatter aus als die offenliegende ZnO-Oberfläche mit $(1,35 \pm 0,01)$ nm der Typ-B-Probe.

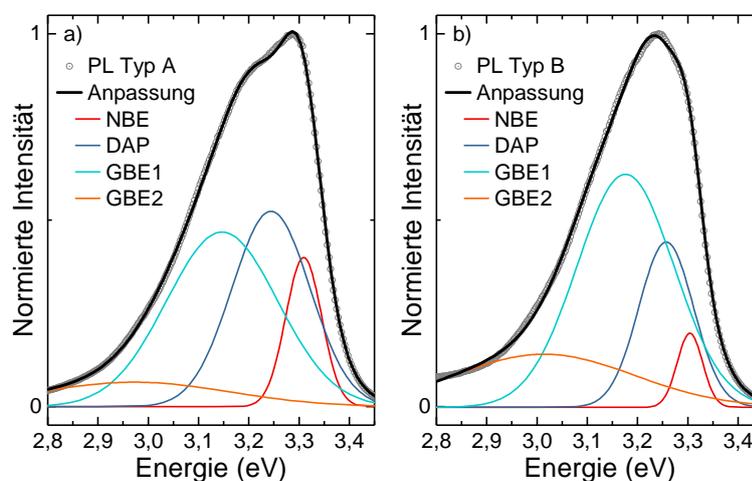


Abbildung 4.24: PL-Messungen zum Vergleich beider Herstellungsmethoden. Die Messdaten werden durch kumulative Anpassungen der einzelnen PL-Beiträge (GBE, DAP und NBE, siehe Abschnitt 4.1.2) beschrieben.

Abschließend folgt ein Vergleich der PL-Emissionen der beiden Proben. Da bei Typ B auf den nachträglichen RTA-Schritt verzichtet wird, fällt die UV-Emission deutlich geringer aus als die DLE (vgl. Abb. 4.3a)). Für einen besseren Vergleich sind die PL-Spektren in Abb. 4.24 deshalb auf das Maximum der UV-Emission normiert. Dieses ist entsprechend für Typ B im Vergleich zu Typ A rotverschoben, was wegen der fehlenden Möglichkeit des Ausheilens auf eine erhöhte Defektlumineszenz durch Korngrenzen zurückzuführen ist. Die entsprechenden Anteile (GBE1 und GBE2) weisen eine verhältnismäßig erhöhte Intensität gegenüber der DAP-Emission und der NBE für Typ B auf. Im Vergleich zur Ausgangssituation (vgl. Abb. 4.2) konnte das UV-Maximum jedoch bis auf etwa 50 meV an das bisher beste Ergebnis herangebracht werden. Somit ist diese Methode (Typ B) als Kompromiss aus simpler, schneller und somit günstiger Herstellung zu verstehen, die in einem Qualitätsverlust in Form einer geringfügig rotverschobenen UV-Emission resultiert. Für das erzielen bestmöglicher Ergebnisse steht der deutlich aufwändigere Typ-A-Prozess zur Verfügung. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Herstellungsmethoden auf die Resonatoreigenschaften der PhC-Membranen werden im nachfolgenden Kapitel thematisiert.

4.5 Zusammenfassung

Ziel dieses Teils der Arbeit war die Entwicklung einer Prozessabfolge, die eine Herstellung von ZnO-basierten PhC-Membranen hoher Qualität mit den in Kapitel 3 ermittelten PhC-Geometrien ermöglicht. Durch die Herstellung einer $\text{SiO}_2\text{-ZnO-SiO}_2$ -Struktur ist hier zunächst die Grundlage für ein selektives Ätzen des Substrats geschaffen worden, was das spätere Freistellen der Membran ermöglicht. Das dadurch bedingte Wachstum auf einem amorphen Substrat konnte durch einen zweistufigen Wachstumsprozess bei unterschiedlichen Temperaturen dahingehend optimiert werden, dass eine vollständige Bedeckung des Substrates bei gleichzeitig optimierter UV-Emission erreicht wird. In Kombination mit einem *in situ* Ausheilen zwischen den beiden Wachstumsphasen sowie einem nachträglichen RTA-Schritt wurde die Defektlumineszenz durch tiefe Störstellen (DLE) und Korngrenzen (GBE) soweit reduziert, dass die Gesamtemission durch bandkantennahe Rekombinationen (NBE) dominiert wird. Gleichzeitig konnten die Oberflächenrauheit erhalten und die Homogenität der ZnO-Korngrößen gesteigert werden.

Die Strukturierung des Schichtsystems ist durch zwei verschiedene Ansätze erfolgreich umgesetzt worden. Beide basieren auf der Strukturierung durch Elektronenstrahlithografie und werden im Anschluss mittels reaktivem Ionenätzen in das Schichtsystem übertragen. Beim *Top-Down*-Prozess wird zunächst das komplette Schichtsystem inklusive Hartmasken abgeschieden. Anschließend folgt die Strukturierung mittels Elektronenstrahlithografie sowie das reaktive Ionenätzen der Probe. Dies resultiert in ZnO-basierten PhC-Membranen hoher Qualität, die sich hauptsächlich durch äußerst zylinderförmige Löcher und eine geringe Oberflächenrauheit auszeichnen. Allerdings ist dieser Ansatz mit hohem Aufwand und dem Risiko von unerwünschten Ablagerungen verbunden. Letztere konnten jedoch erfolgreich durch die Modifikation der Prozesskette verhindert werden, indem der reaktive ZnO-Ätzprozess durch einen inerten Sputter-Prozess ausgetauscht wurde.

Im Gegensatz dazu werden beim *Bottom-Up*-Prozess zuvor strukturierte PhC-Membranen aus SiO_2 mit ZnO überwachsen. Dieser Ansatz erfordert deutlich weniger Prozessschritte, wodurch die Fehleranfälligkeit verringert und die Reproduzierbarkeit gesteigert werden kann. Im Vergleich weisen die hergestellten Membranen aber eine schlechtere Qualität auf, was sich vor allem in der Form der Löcher äußert. Prozessbedingt führt das Wachstum in Form von Körnern zu einem Aufrauen der Loch-Seitenflächen, wodurch

die zylindrischen Löcher gestört werden. Dieser Effekt skaliert mit der zur Verfügung stehenden Wachstumsfläche zwischen benachbarten Löchern und ist umso ausgeprägter, je kleiner diese werden. Dadurch fallen die minimal erreichbaren Lochradien bei diesem Prozess deutlich größer aus. Des Weiteren reichen die Emissionseigenschaften nicht ganz an das Niveau der *Top-Down*-Proben heran, da auf thermische Behandlungen der äußerst dünnen Membranen verzichtet werden musste. Das Maximum der UV-Emission weist somit noch eine geringe Rotverschiebung auf.

Für alle Herstellungsansätze konnte jedoch ein Freistellen der PhC-Membranen durch selektives und isotropes Ätzen des Si-Substrats in einem SF_6 -Plasma erreicht und somit der Einsatz von Nasschemie komplett vermieden werden. Insgesamt können also mit beiden Ansätzen freischwebende, ZnO-basierte PhC-Membranen hergestellt werden, bei denen zum einen ZnO-Schichtdicken von bis zu 60 nm erreicht werden. Zum anderen deckt die Kombination beider Methoden den Bereich an Lochradien, für die sich eine PBG ausbildet, gleichmäßig ab, so dass durch beide Ansätze eine Variation der PBG erzeugt werden kann.

Maßgeschneiderte UV-Emission

MIT der theoretischen Beschreibung der optischen Eigenschaften der PhC-Membranen in Kapitel 3 und durch die Entwicklung geeigneter Herstellungsprozesse im Rahmen von Kapitel 4 sind nun alle notwendigen Voraussetzungen für die Herstellung ZnO-basierter PhC-Membranen mit maßgeschneiderter Emission geschaffen, die in diesem Kapitel abschließend optisch charakterisiert werden. Zunächst werden hierfür in Abschnitt 5.1 PhCs, die mit den verschiedenen Methoden hergestellt werden, mit dem Ziel untersucht, die erreichbare Qualität zu bestimmen. Dazu zählt insbesondere die Identifikation und Quantifizierung optischer Verlustmechanismen.

Für eine kostengünstige Integration in optische Schaltkreise ist die Möglichkeit einer IR-Anregung erforderlich. In Abschnitt 5.2 wird daher die Eignung der hergestellten PhC-Membranen als IR-getriebene UV-Quellen getestet, indem die PL-Ergebnisse linearer und nichtlinearer Anregung miteinander verglichen werden. Des Weiteren ist es für den Einsatz als UV-Quelle notwendig, eine maßgeschneiderte Emission zu erreichen. Die Möglichkeit, durch entsprechende Parametervariation die PBG und dadurch die Emission der PhC-Membranen unter UV- als auch NIR-Anregung gezielt anpassen zu können, wird in Abschnitt 5.3 demonstriert. Der Großteil der präsentierten Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht [84, 102].

5.1 Charakterisierung der Membran-Resonatoren

Im vorangegangenen Kapitel wurden drei verschiedene Herstellungsprozesse der PhC-Membranen vorgestellt. Nachdem entsprechend hergestellte PhC-Strukturen dort bereits bezüglich ihrer Morphologie und der daraus resultierenden PL charakterisiert wurden, folgt nun die weiterführende Untersuchung der photonischen Resonator-Eigenschaften. Dazu sind in Tabelle 5.1 die relevanten Informationen zum Schichtaufbau und den

Geometrieparametern für einen besseren Überblick zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung relevanter Informationen zu den untersuchten PhC-Membranen beim Vergleich der drei Herstellungsmethoden.

Typ	Herstellung	d_{tSiO_2} (nm)	d_{ZnO} (nm)	d_{SiO_2} (nm)	a (nm)	r/a (%)
A*	<i>Top down</i> (CH ₄ /H ₂ /Ar)	29 ± 1	58 ± 3	26 ± 7	179 ± 1	28,7
A	<i>Top down</i> (Ar-Sputtern)	25 ± 1	45 ± 3	25 ± 3	180 ± 1	25,7
B	<i>Bottom up</i>	25 ± 1	57 ± 6	–	177 ± 1	36,4

Anhand von PL-Messungen an diesen PhC-Membranen werden zunächst am Beispiel eines H₂-Resonators die resultierenden photonischen Eigenschaften verglichen. Im Anschluss erfolgt die Identifizierung dominanter Verlustmechanismen für Resonatoren vom Typ A und B.

5.1.1 Vergleich der Herstellungsmethoden

Zum Vergleich der Herstellungsmethoden wird zuerst eine PhC-Membran des Typs A* (vgl. Tabelle 5.1) analysiert. Die Parameter sind so gewählt, dass die PBG nur wenige Millielektronenvolt unterhalb der elektronischen Bandlücke von ZnO liegt. Um eine 60 nm dicke ZnO-Schicht zu erreichen, ist der Methan-basierte Ätzprozess für ZnO eingesetzt worden. Aufgrund der entstehenden Ablagerungen (vgl. Abschnitt 4.2.3) ist die SiO₂-Deckschicht stark beschädigt, was zu einer inhomogenen Dickenverteilung über die PhC-Membran führt. Obwohl die mittlere Dicke mittels REM-Analyse des Querschnitts zu (26 ± 7) nm bestimmt wird, ist es für die Simulationen der dispersiven PBG sinnvoll, eine Dicke von ebenfalls 29 nm zu nutzen, da bei einer asymmetrischen Schichtverteilung gerade und ungerade Moden nicht mehr unterschieden werden können.

Die Anregung erfolgt im linearen PL-Aufbau ($\lambda = 325$ nm, siehe Abb. 2.10) mit einer Anregungsleistung von 3 mW. Die zugehörigen Spektren in Abb. 5.1 zeigen neben der Anregung innerhalb des Resonators (rot) auch die PL des unterätzten Randbereichs (blau) und des unstrukturierten Bereichs einige Mikrometer neben der PhC-Membran (braun). Für den Resonator und die Membran ist die ZnO-NBE als kleine Schulter bei 3,3 eV

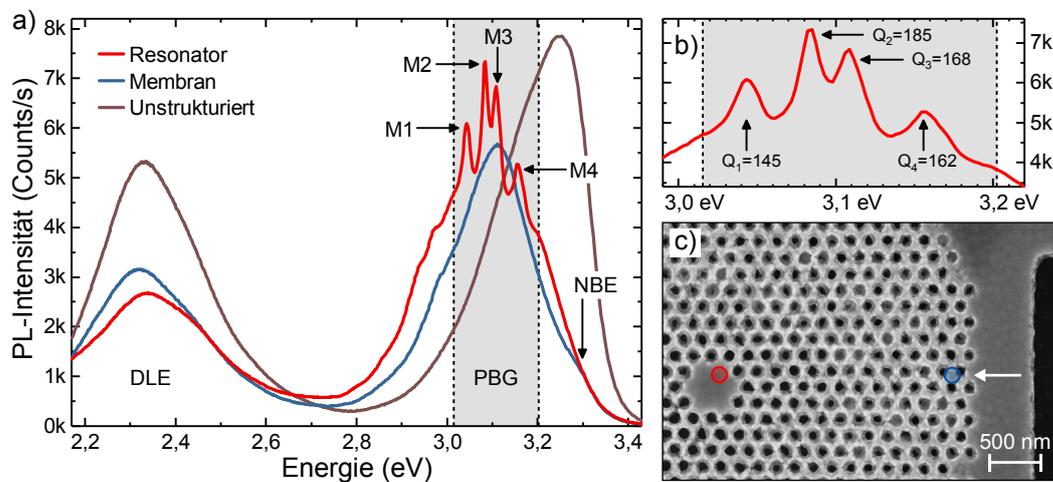


Abbildung 5.1: a) PL-Spektrum eines H2-Resonators vom Typ A* (vgl. Tabelle 5.1) im Vergleich zum unterätzten Membranbereich (blauer Graph) und dem völlig unstrukturierten Schichtstapel (brauner Graph). Innerhalb der mittels dispersiven Simulationen bestimmten PBG (grau) sind die Resonator-Moden M1-4 zu erkennen. b) Vergrößerte Darstellung der Resonator-Moden mit ermittelten Gütefaktoren. c) Zugehörige REM-Aufnahme mit markierten Anregungspositionen (rot und blau). [102]

erkennbar, während die Emissionsmaxima aufgrund von Verspannungseffekten in den leicht durchhängenden, freistehenden Bereichen um etwa 130 meV rotverschoben sind [16]. Denkbar ist hier auch die Detektion erhöhter GBE- und DAP-Anteile im Bereich der Membran aufgrund einer durch die Prozessierung beschädigten ZnO-Schicht. Dementsprechend liegt die Hauptemission des unstrukturierten Bereichs der Heterostruktur neben den PhCs mit 3,25 eV ungefähr an der Position der NBE, in Übereinstimmung mit dem PL-Spektrum nach dem RTA-Schritt (vgl. Abb. 4.6). Die DLE liegt für alle Graphen bei Energien um 2,3 eV, wobei die DLE-Intensitäten für die beiden unterätzten Bereiche nahezu gleich sind und zudem geringer als im unstrukturierten Bereich. Allerdings ist UV-DLE-Verhältnis der Membran vergleichbar mit dem unstrukturierten Bereich.

Für die Anregung des Resonators an der mit einem roten Kreis markierten Stelle (vgl. Abb. 5.1c)) treten vier eindeutige Peaks im Bereich der mit dem iterativen Algorithmus (vgl. Abschnitt 3.3) simulierten photonischen Bandlücke zwischen 3,015 eV und 3,202 eV auf. Folglich handelt es sich um Resonator-Moden, die aus dem 3D Lichteinschluss aufgrund der dielektrischen Variation, dem Einbau des H2-Defekts (vgl. Abschnitt 2.2.3) sowie dem Brechungsindexkontrast aufgrund der freistehenden SiO₂-ZnO-SiO₂-Membran

resultieren. Die entsprechenden Gütefaktoren der Moden M1-M4 werden durch eine Gauß-Anpassung ermittelt und reichen von einem Minimum von 145 für M1 bis zu einem Maximum von 185 für M2 (vgl. Abb. 5.1b)).

An der Position der oberen photonischen Bandkante ist beim roten Graph eine Erhöhung der Intensität auszumachen, was vergleichbar mit dem entsprechenden Peak in Abb. 3.8 in Abschnitt 3.3 ist, der auf eine stark ausgeprägte Bandkantenmode zurückgeführt worden ist. Zudem sind für den roten Graphen weitere leichte Intensitätsschwankungen links neben der PBG zu erkennen. Da die Löcher nicht ideal in den Schichtstapel übertragen wurden (nicht kreisförmig, schiefe Lochkanten), ist die PhC-Struktur nicht über die gesamte Membran homogen, was in einer lokal veränderten DOS und somit PBG resultiert und die Ursache dieser Modulation sein kann. In Ansätzen ist diese auch bei der Anregung der PhC-Membran außerhalb des Resonators (blau) zu erkennen.

Die unregelmäßigen Abweichungen von der idealen PhC-Membran sowohl in lateraler, als auch in vertikaler Richtung können als eine Faltung von PhC-Membranen mit jeweils leicht voneinander abweichenden Geometrien angesehen werden. Die daraus resultierenden, zueinander verschobenen Moden sind dann im gemessenen Spektrum den „idealen Moden“ überlagert, was zu einer Verbreiterung der gemessenen Moden führt. Zudem ist die PBG der Hauptemission der ZnO-Membran ohne PhC-Struktur aufgrund der Rotverschiebung direkt überlagert. Die dadurch starke Reabsorption des ZnO in diesem Bereich reduziert die Gütefaktoren weiter, da diese invers mit der Lebensdauer der Moden zusammenhängen. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass die experimentelle und die theoretisch bestimmte Bandlücke übereinstimmen und verifizieren damit den auf Messdaten basierenden, iterativen Algorithmus als geeignetes Werkzeug zum Design der PBG. Außerdem sind erstmalig Moden eines H2-Resonators in einer vollständig unterätzten PhC-Membran auf Basis von ZnO erzeugt worden, die mittels *Top-Down*-Ansatz hergestellt worden ist.

Bei den PhC-Membranen des Typs A* sind die optischen Verluste maßgeblich auf die Abweichungen von der Idealstruktur aufgrund von Beschädigungen der Membran zurückzuführen, weshalb im Rahmen von Abschnitt 4.2.5 ein alternativer ZnO-Sputter Prozess zur Vermeidung von Ablagerungen eingeführt worden ist. Die auf diese Weise hergestellten Proben des Typs A (vgl. Tabelle 5.1) zeichnen sich durch eine deutlich definiertere PhC-Struktur aus, sind bezüglich der ZnO-Dicke allerdings auf etwa 45 nm limitiert. Gemäß Abschnitt 3.2.2 verschiebt sich dadurch die PBG zu höheren Energien.

Um diesen Effekt zu kompensieren, werden die Gitterkonstante und der Lochradius auf Basis von Simulationsergebnissen so aufeinander abgestimmt, dass die PBG wieder knapp unterhalb der elektronischen Bandlücke und somit noch nicht im Bereich starker Materialabsorption liegt. Gleichzeitig wird die Breite der PBG angepasst, sodass sich nur eine dominante Resonator-Mode ausbildet. Das Resultat ist die in Abschnitt 3.2.3 untersuchte PhC-Membran vom Typ A mit H₂-Resonator. Zum Vergleich wird eine Probe des Typs B hergestellt (vgl. Abschnitt 4.3), die möglichst in Lage und Breite der PBG übereinstimmt.

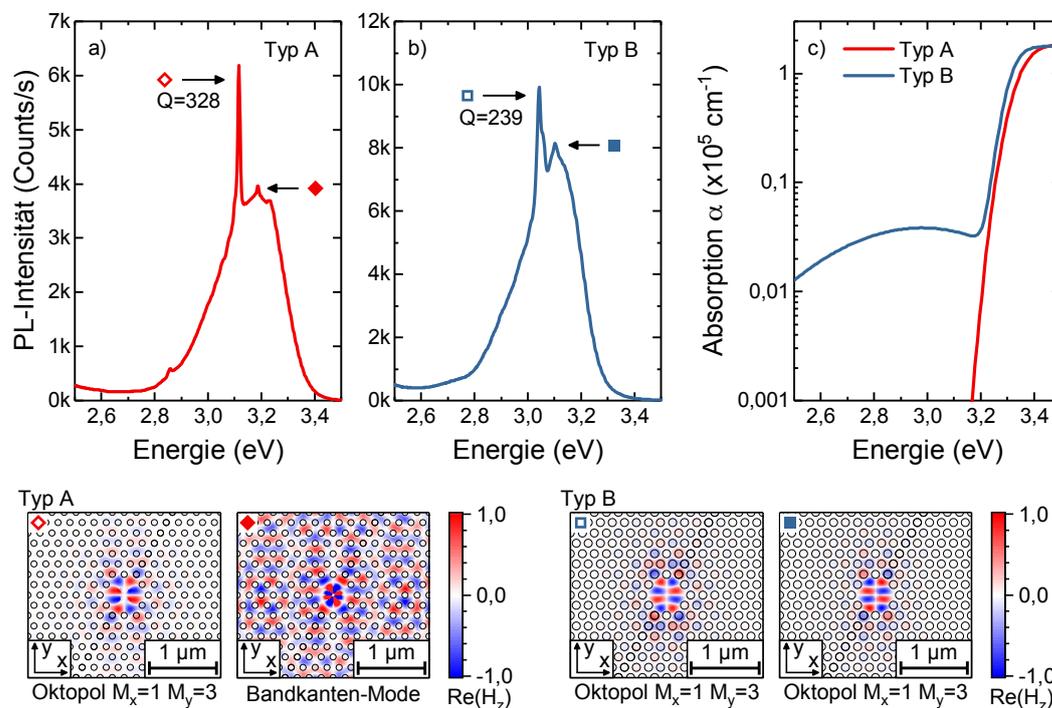


Abbildung 5.2: a) PL-Spektrum eines H₂-Resonators vom Typ A (vgl. Tabelle 5.1) mit linearer Anregung (1 mW). b) Entsprechende Daten für einen H₂-Resonator des Typs B. c) Zugehörige, mittels spektroskopischer Ellipsometrie bestimmte Absorptionskoeffizienten α . Unten: Simulierte Feldverteilungen für die im Spektrum markierten Peaks. [84]

Das durch lineare Anregung erzeugte PL-Spektrum beider PhC-Membranen ist in Abb. 5.2a) und b) gezeigt. Der Gütefaktor der jeweiligen Resonator-Mode wird wie zuvor durch eine Anpassung mittels Gauß-Funktion ermittelt und beträgt etwa $Q_A = 328$ bei einer Energie von $(3,116 \pm 0,001)$ eV. Im Vergleich zur PhC-Membran aus Abb. 5.1 liegt das Maximum der reinen ZnO-PL mit 3,23 eV jetzt nahezu bei der gleichen Energie wie vor

der Strukturierung, was sich auch im Verlauf des Absorptionskoeffizienten α (Abb. 5.2c)) widerspiegelt. Letzterer ist aus den Daten der spektroskopischen Ellipsometrie-Messungen dieser Proben ermittelt worden und beträgt bei beispielsweise 3,2 eV nur 0,5 % des Maximalwerts, welcher erst bei einer Energie oberhalb von 3,4 eV erreicht wird. Folglich ist das Ziel, die PBG knapp unterhalb der starken Materialabsorption durch die elektronische Bandlücke zu positionieren erfolgreich umgesetzt. Zusammen mit der Verbesserung der strukturellen Integrität der Membran resultiert dies in der Summe in einem beinahe verdoppelten Gütefaktor (in Bezug auf den größten Wert aus Abb. 5.1). Dies bestätigt die vorherige Annahme, dass die Materialabsorption und Störungen der PhC-Struktur maßgeblich zur Reduzierung des Gütefaktors beitragen.

Die in Abb. 5.2b) gezeigte PL eines H2-Resonators vom Typ B zeigt ein ähnliches Spektrum im Vergleich zur Probe des Typs A. Eine dominante Resonator-Mode mit einem Gütefaktor von $Q_B = 239$ bildet sich bei einer Energie von $(3,043 \pm 0,001)$ eV aus. Auf der höherenergetischen Flanke dieser Mode ist ein weiterer Peak dem Signal der Mode überlagert. Da in den zugehörigen Spektren aus den Zeit-Domänen-Simulationen keine überlagerte bzw. dicht benachbarte Mode zu beobachten ist, wird dies, analog zu der zuerst diskutierten PhC-Membran (vgl. Abb. 5.1), auf die herstellungsbedingte Streuung der Lochradien zurückgeführt. Bei einer Energie von 3,1 eV ist ein zweiter Peak zu erkennen, welcher anhand der theoretisch berechneten Spektren einer weiteren Resonator-Mode zugeordnet wird. Aufgrund des im Vergleich zur Typ-A-Probe deutlich größeren Lochradius, ragt die PBG hier sogar bis in die elektronische Bandlücke hinein. Eine dritte Resonator-Mode zeigt sich in den Simulationen bei etwa 3,25 eV, die allerdings im PL-Spektrum aufgrund von Reabsorption durch die elektronische Bandlücke nicht zu erkennen ist. Die Absorptionskante ist hier nämlich um 130 meV geringer im Vergleich zu Typ A, was auf den fehlenden RTA-Schritt zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 4.4). Diese Rotverschiebung spiegelt sich auch im Verlauf der Absorptionskurve wieder, welche für Typ B ebenfalls etwa 130 meV früher ihr Maximum erreicht.

Die Klassifizierung der Moden erfolgt durch die theoretische Berechnung der jeweiligen Feldverteilungen. Diese werden gemäß Abschnitt 3.2.3 mit der kommerziellen Software CST durchgeführt. Zur Anregung sind hier vier Dipole x-förmig¹ ausgerichtet und in der

¹ Die Position des Dipols im 1. Quadranten ist beispielsweise durch die Punkte $P_1 = \frac{a}{4}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)$ und $P_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y)$ begrenzt. Die restlichen drei Dipole werden durch entsprechende Spiegelungen erzeugt.

Mitte des H₂-Resonators und ZnO-Schicht lokalisiert. Unten in Abb. 5.2 ist der normierte Realteil der z -Komponente des jeweiligen H-Felds (TE-Moden) abgebildet.

Für beide Probenotypen ist das Modenfeld maßgeblich innerhalb des Resonators lokalisiert. Zu erkennen sind jeweils acht Extrempunkte mit einer Knoten-Ebene in x - und drei in y -Richtung, weshalb diese Moden als Oktopole klassifiziert werden. Die beiden Moden des Typs B unterscheiden sich, neben einer Phasenverschiebung um π , nur marginal. Die Extrempunkte des Feldes der niederenergetischen Mode (links) sind tendenziell am Rand des Resonators angeordnet, während sie bei der höherenergetischen Mode eher Richtung Mittelpunkt verteilt sind. Bei Typ A ist zusätzlich zu der Modenverteilung das Signal der Anregungsquelle zu erkennen, das zeitlich betrachtet bis in das abklingende Feld hineinragt und somit nicht vollständig von der gezeigten Feldverteilung getrennt werden kann. Für Typ B ist die Dipolanregung nicht mehr zu erkennen, was darauf hindeutet, dass diese Proben-Geometrie weniger intrinsische Verluste aufweist. Im Gegensatz zur Resonator-Mode ist die Mode an der Position der oberen photonischen Bandkante für Typ A über den gesamten PhC verteilt. Insbesondere hier ist die nicht vollständig abgeklungenen Dipolanregung zu erkennen, die der Bandkanten-Mode im mittleren Bereich des Resonators überlagert ist.

Obwohl die Gesamtdicke der Membran bei Typ B zwar insgesamt geringer ist, weist die ZnO-Schicht eine etwa 27 % größere Dicke auf, was sich insgesamt positiv auf den Lichteinschluss auszuwirken scheint. Dies entspricht den Erwartungen, da bereits in Abschnitt 3.1.1 gezeigt wurde, dass bei den dünnen Membranen evaneszente Feldanteile existieren. Dennoch ist der experimentell beobachtete Gütefaktor für Typ B um 27 % geringer, als für Typ A. Wie in Abschnitt 4.4 diskutiert, unterscheidet sich die Qualität der hergestellten Löcher, insbesondere die Rauheit der Lochkanten, der beiden Methoden stark voneinander. Dies wäre eine plausible Erklärung, da durch Streueffekte die Qualität eines Resonators reduziert wird [50]. Des Weiteren ist in Abb. 5.2c) für Typ B eine erhöhte Absorption unterhalb der elektronischen Bandkante auszumachen. Beim Anpassen der Ellipsometrie-Messdaten für die Ermittlung des komplexwertigen Brechungsindex muss, neben der Berücksichtigung der ZnO-Bandlücke, ein zusätzlicher Lorentzoszillator bei der Energie der GBE von 2,95 eV genutzt werden (vgl. Abb. 4.24b)). Dieser Term ist auf die Absorption durch ZnO-Korngrenzen zurückzuführen, die bei Typ B herstellungsbedingt nicht durch einen nachträglichen RTA-Schritt verringert werden können. Wie bei der am Anfang des Kapitels untersuchten PhC-Membran vom Typ A* führt dies zur

Reabsorption und somit einer Verringerung des Gütefaktors, was in den Simulationen nicht berücksichtigt werden konnte.

Anhand der PL-Spektren und berechneten Feldverteilungen konnte also in Kombination mit REM- und Absorptionsdaten die Verringerung der Gütefaktoren auf Absorptionseffekte im ZnO, intrinsische Verluste durch den vertikalen Schichtaufbau sowie Störungen der PhC-Geometrie durch raue Lochkanten zurückgeführt werden. Um diese Einflüsse zu quantifizieren und herauszufinden, welche Effekte den jeweils größten Einfluss auf die Gütefaktoren haben, folgt im nächsten Abschnitt eine detaillierte Analyse dieser dominanten Verlustmechanismen.

5.1.2 Verlustmechanismen der PhC-Membranen

Um die Verlustmechanismen der im vorherigen Abschnitt untersuchten Proben quantitativ auszuwerten, folgt zunächst eine theoretische Analyse der vermuteten Hauptbeiträge. Durch einen Vergleich von H2-Resonatoren der Proben vom Typ A und B werden die Unterschiede, die auf die unterschiedliche Probenherstellung und -geometrie zurückzuführen sind, ermittelt. Anschließend wird der Einfluss verschiedener Resonatoren auf den Gütefaktor anhand von Proben des Typs B untersucht.

Im Allgemeinen gibt es bei PhC-Membranen viele potentielle Verlustkanäle, die den Gütefaktor reduzieren [50], wie zum Beispiel Design- und Fabrikationsfehler, die zu Streuung und einem schlechten optischen Einschluss führen (vgl. Abschnitt 2.2.3). Da die experimentell beobachteten Moden relativ breit sind, konzentriert sich diese Analyse auf die Mechanismen, die gemäß den vorherigen Untersuchungen den vermutlich größten Einfluss haben. Dies sind die intrinsischen Verluste (Q_{intr}), die Materialabsorption (Q_{abs}) und die Streuung an Oberflächendefekten der Lochwände (Q_{os}). Der gesamte Gütefaktor berechnet sich dann über:

$$Q_{\text{tot}}^{-1} = Q_{\text{intr}}^{-1} + Q_{\text{abs}}^{-1} + Q_{\text{os}}^{-1}. \quad (5.1)$$

Zur Bestimmung der intrinsischen Verluste werden Simulationen in der Zeit-Domäne für die verschiedenen Resonatoren H2, L3 und L7 jeweils für Proben-Geometrien der Typen A und B durchgeführt. Für einen besseren Vergleich beträgt bei allen Simulationen die Gitterperiode $a = 179 \text{ nm}$ und das Radienverhältnis $r/a = 36 \%$. Zuerst erfolgt die Bestimmung der Modenpositionen in den erhaltenen Frequenz-Spektren. Dabei weisen

die L7-Resonatoren jeweils zwei ausgeprägte Resonator-Moden auf, wohingegen in den Spektren der H2-Resonatoren jeweils eine Mode zu erkennen ist. Auffällig ist, dass für Typ A beim L3-Resonator keine Moden innerhalb der PBG zu finden sind, was auf die im Vergleich zu Typ B um 21 % geringere ZnO-Dicke zurückgeführt wird, die für L3-Resonatoren hier keinen ausreichenden Einschluss mehr gewährleistet.

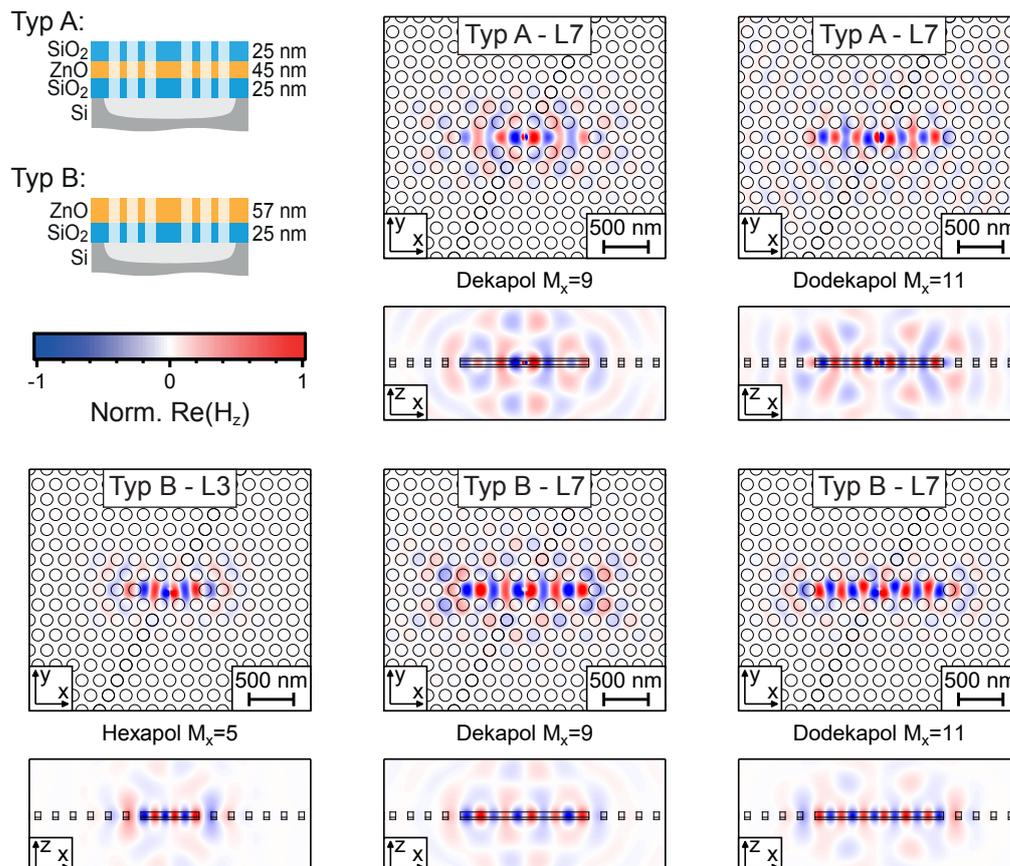


Abbildung 5.3: Theoretisch berechnete Feldverteilungen verschiedener Resonatoren für PhCs vom Typ A und B im Vergleich.

Im zweiten Simulationsschritt werden die Feldverteilungen der zuvor bestimmten Moden ermittelt. Abbildung 5.3 zeigt den Realteil der z -Komponente¹ des magnetischen Feldes H_z für die betrachteten Kombinationen, jeweils in der xy -Ebene mittig innerhalb

1 Das Koordinatensystem hat seinen Ursprung jeweils in der Mitte der ZnO-Schicht (vertikale z -Richtung) und des Resonators (xy -Ebene).

der ZnO-Schicht und im Querschnitt durch den Resonator (xz -Ebene bei $y = 0$). Dabei sind die Feldstärken für die beiden Typen A und B nur jeweils untereinander gleich normiert, da die errechneten Feldstärken für Typ A geringer ausfallen. Dies zeigt sich auch an der noch nicht abgeklungenen Dipolanregung für Typ A in der Mitte der Resonatoren, die bei Typ-B-Substraten deutlich schwächer ausgeprägt ist.

Der Vergleich der L7-Moden zeigt für beide Substrat-Typen eine bessere Beschränkung auf den Resonator beim Dodekapol, also der höherenergetischeren Mode, als beim Dekapol. Beim L7-Dekapol für Typ A ist zudem eine schlechtere Einschränkung der Mode gegenüber des anderen Substrat-Typs auszumachen. An den Enden (in x -Richtung) dieses linearen Resonators unterscheidet sich das Feld nicht signifikant von der Umgebung. Folglich klingt die Mode relativ schnell ab, was auf schlechte Resonatoreigenschaften schließen lässt. Im direkten Vergleich dazu weist das Pendant für Typ B eine deutlich homogenere Feldverteilung entlang des Resonators auf. Ebenso zeigt sich hier im Querschnitt der Struktur, dass das elektromagnetische Feld überwiegend innerhalb der Membran lokalisiert ist. Allerdings gibt es nicht zu vernachlässigende evaneszente Anteile und somit hohe Strahlungsverluste, die für Typ A intensiver sind. In Übereinstimmung mit der Analyse der dielektrischen Wellenleitereigenschaften dieses Schichtstapels (vgl. Abschnitt 3.1.1) ist dies auf die geringe ZnO- und Gesamtdicke zurückzuführen. So lässt sich auch erklären, dass die Strahlungsverluste für den Substrat-Typ B etwas geringer ausfallen, da hier die ZnO-Schicht etwa 27 % dicker ist und somit dort ein größerer Anteil des Feldes lokalisiert ist. Die Eigenschaften des L3-Resonators, die nur für Typ-B-Substrate die Ausbildung von Resonator-Moden ermöglicht, sind vergleichbar mit dem höherenergetischen L7-Dodekapol.

Aus den Zeit-Domänen-Simulationen kann über die Bestimmung der Lebensdauer τ der Resonator-Moden und der mittleren Frequenz ν direkt der intrinsische Gütefaktor

$$Q_{\text{intr}} = 2\pi\nu\tau \quad (5.2)$$

bestimmt werden. Tabelle 5.2 fasst für die untersuchten Resonatoren und Proben typen neben Q_{intr} auch alle weiteren Einzelbeiträge, sowie die nach Gleichung (5.1) berechneten und experimentell bestimmten Gütefaktoren (Q_{exp} , gemittelt über mehrere Bauteile) zusammen. Für einen besseren Vergleich ist für die L7-Resonatoren nur der Dodekapol gezeigt, da dieser bezüglich Energie und Feldverteilung innerhalb des Resonators am

ähnlichsten zum L3-Resonator ist.

Tabelle 5.2: Überblick über die effektiven Modenvolumina (V_{eff}), die theoretischen Gütefaktoren (Q_{tot}) und die Beiträge von intrinsischem Gütefaktor (Q_{intr}), Absorption (Q_{abs}) und Oberflächenstreuung (Q_{os}), zusammen mit dem experimentellen Gütefaktor, gemittelt über mehrere Bauteile (Q_{exp}). [84]

	$V_{\text{eff}} [(\lambda/n)^3]$	Q_{intr}	Q_{abs}	Q_{os}	Q_{tot}	Q_{exp}
Typ A						
H2	2,88	444	191570	40191	438	328
L7	5,12	308	191570	76041	306	–
Typ B						
H2	2,44	426	112	3531	87	231
L3	1,96	553	112	3264	91	203
L7	2,77	504	112	5169	90	211

Bei allen Resonator/Substrat-Kombinationen bestätigen sich die starken Strahlungsverluste, die zu Gesamtwerten für Q_{intr} zwischen 300 und 550 führen. Für die Proben des Typs A existieren aufgrund der geringeren ZnO-Schichtdicke keine eingeschlossenen Resonator-Moden für die L3-Resonatoren. Zudem ist hier der Gütefaktor für den linearen L7-Resonator im Vergleich zum H2 geringer. Resonatoren des Typs B zeigen, wie allgemein erwartet, höhere Werte für Q_{intr} für L-Typ-Resonatoren als für H2-Resonatoren. Letztere führen für beide Substrat-Typen zu vergleichbaren Gütefaktoren mit einem etwa 5 % geringeren Wert für Typ B. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass lineare Resonatoren stärker durch einen schwachen Lichteinschluss in vertikaler Richtung aufgrund der geringen Schichtdicke beeinflusst werden.

Dieses Verhalten wird durch die Betrachtung der effektiven Modenvolumina (vgl. Tabelle 5.2), die aus den simulierten Feldverteilungen bestimmt werden, bestätigt. Hier zeigt sich, dass der Substrat-Typ A im Allgemeinen zu größeren Modenvolumina als der Typ B führt. Zurückzuführen ist dies auf die zusätzliche SiO_2 -Mantelschicht auf dem ZnO-Film in den Substraten vom Typ A, die zu einem weichen Abklingen der elektromagnetischen Felder führt. Aus den Berechnungen geht ebenfalls hervor, dass der Einschluss für L7-Resonatoren bei Typ-A-Substraten erheblich schwächer ist als für Typ B. Dies lässt sich wieder durch die beim Typ A dünnere ZnO-Schicht mit hohem

Brechungsindex im Vergleich zum Typ B erklären. Aus den Daten ist auch ersichtlich, dass für die linearen Resonatoren das Modenvolumen mit ansteigender Resonatorlänge zunimmt. Für die Substrate vom Typ B, die einen besseren Lichteinschluss aufweisen, ist es auch plausibel, dass das Modenvolumen für L7- und H2-Resonatoren, die beide aus einer gleichen Anzahl von fehlender Löcher bestehen, ziemlich ähnlich ist.

Insgesamt zeigen die Simulationen, dass sich die dickere ZnO-Schicht des Substrat-Typs-B trotz geringerer Gesamtdicke und asymmetrischem Indexprofil durch die fehlende Deckschicht positiv auf das Modenvolumen auswirkt. Des Weiteren reagieren lineare Defekte empfindlicher auf einen, abhängig von der ZnO-Dicke, guten oder schlechten Lichteinschluss. Je höher die Ordnung der resultierenden Resonanzen, desto stärker ist dieser Effekt.

Zur Bestimmung des Einflusses der Absorption auf den Gütefaktor (Q_{abs}), wird die Absorption in den verschiedenen Schichten über deren jeweilige Absorptionskoeffizienten berücksichtigt. Wie in Abschnitt 4.3 diskutiert, erlaubt die Herstellung des Typs B kein thermisches Ausheilen während des Wachstums (*in-situ*) oder im Anschluss (*ex-situ*, zum Beispiel durch RTA), welches die PL in Hinblick auf verringerte Defektlumineszenz von Defekten und Korngrenzen stark verbessern würde [87, 102]. Dadurch ist die Materialabsorption im Bereich der Resonator-Mode um einige Größenordnungen höher als beim Typ A (siehe Abb. 4.22 und 5.2). Der resultierende Verlust kann dann durch

$$Q_{\text{abs}} = 2\pi \frac{n_{\text{eff}}}{\alpha_{\text{eff}}}, \quad (5.3)$$

berechnet werden, wobei $\alpha_{\text{eff}} = \sum_i \Gamma_i \alpha_i$ der effektive Absorptionskoeffizient als Summe der in den entsprechenden Schichten i gespeicherten Feldenergien Γ_i , multipliziert mit dem zugehörigen Absorptionskoeffizienten ist. Letzterer wird für ZnO aus den Messdaten der spektroskopischen Ellipsometrie bestimmt und für SiO₂ der Literatur [143] entnommen. Die Berechnung ergibt $Q_{\text{A,abs}} = 191570$ und $Q_{\text{B,abs}} = 112$.

Zur Bestimmung der Verluste durch Oberflächenstreuung (Q_{os}) werden die Verjüngung und Rauheit der Loch-Seitenwände der experimentell hergestellten Bauteile berücksichtigt (vgl. Abb. 5.4). Dazu dienen experimentelle REM-Daten einer großen Anzahl von PhC-Löchern der jeweiligen Resonator-Struktur als Grundlage für eine statistische Analyse. Die Polar-Diagramme in den Abb. 5.4a) und d) zeigen jeweils alle Radian $r(\varphi)$, die

durch die Anwendung eines Kantenerkennungs-Algorithmus¹ auf zugeschnittene REM-Aufnahmen der Einzel-Löcher ermittelt wurden. In dieser Darstellung werden folglich die Konturen aller Löcher überlagert. Wie zu erwarten, streuen die ermittelten Radien für Typ A deutlich weniger. Bei genauerer Betrachtung der Datenpunkte in Abb. 5.4a fällt auf, dass die Auflösung der vorliegenden REM-Daten hier der limitierende Faktor zu sein scheint. Im Gegensatz dazu ist bei Typ B eine starke Unordnung zu erkennen.

Die zugehörigen Histogramme (vgl. Abb. 5.4b) und d)) zeigen eine statistische Auswertung der ermittelten Radien, bei der, basierend auf einem Gauß'schen Modell, eine jeweilige Korrelationslänge L_C und ein mittlerer Radius r_m mit Standardabweichung σ_r bestimmt wird. Auffällig im Histogramm für Typ B ist, dass sich die zwei dominante Radien jeweils etwa 2 nm um den mittleren Radius von $r_m = (52,9 \pm 12,6)$ nm bilden, die häufiger vorkommen als r_m . Dies bekräftigt die zuvor aufgestellte Vermutung, dass eine herstellungsbedingte Streuung der Lochradien zu einem verbreiterten Peak führt (vgl. Abb. 5.2), der nicht in den Simulationen beobachtet werden kann.

Die Korrelationslänge und die Standardabweichung werden anschließend für einen semi-analytischen Ansatz zur Abschätzung des Oberflächenstreuungsgütefaktors Q_{os} verwendet. Dieser Ansatz funktioniert wie folgt. Den Ausgangspunkt bilden die durch numerischen Simulationen in der Zeit-Domäne erhaltenen elektromagnetischen Felder eines idealen Resonators. Dann wird die über alle PhC-Lochkanten summierte, normierte Energie-Dichte

$$\bar{u}_s = \epsilon_0 \sum \langle |E^0(\hat{\eta})|^2 \rangle_{i,edge} / U_C \quad (5.4)$$

numerisch bestimmt. Hierbei bezeichnet U_C die Gesamtenergie, die von der elektrischen und der magnetischen Feldenergie des ungestörten Resonators abgeleitet wird und $|E^0(\hat{\eta})|_{i,edge}^2$ ist die entlang der Wand eines PhC-Lochs i gemittelte, elektrische Feldintensität. Um die Störung der Löcher zu berücksichtigen, wird für jedes Loch i des PhCs separat die abgestrahlte Leistung $P_{rad,i}$ bestimmt. Ähnlich zum Vorgehen von M. Borselli *et al.* wird dabei ein Gauß'sches Modell für die Korrelation der Abweichung der

1 Es handelt sich um den „Canny-Algorithmus“ [144], der in einem MATLAB-Skript genutzt wurde, um zunächst die Löcher anhand der Kontraste an den Kanten zu erfassen. Im Anschluss wird der Schwerpunkt aller Punkte als Lochmitte definiert und dann mit entsprechender Umrechnung der Datensatz von Radien und zugehörigen Winkeln bestimmt.

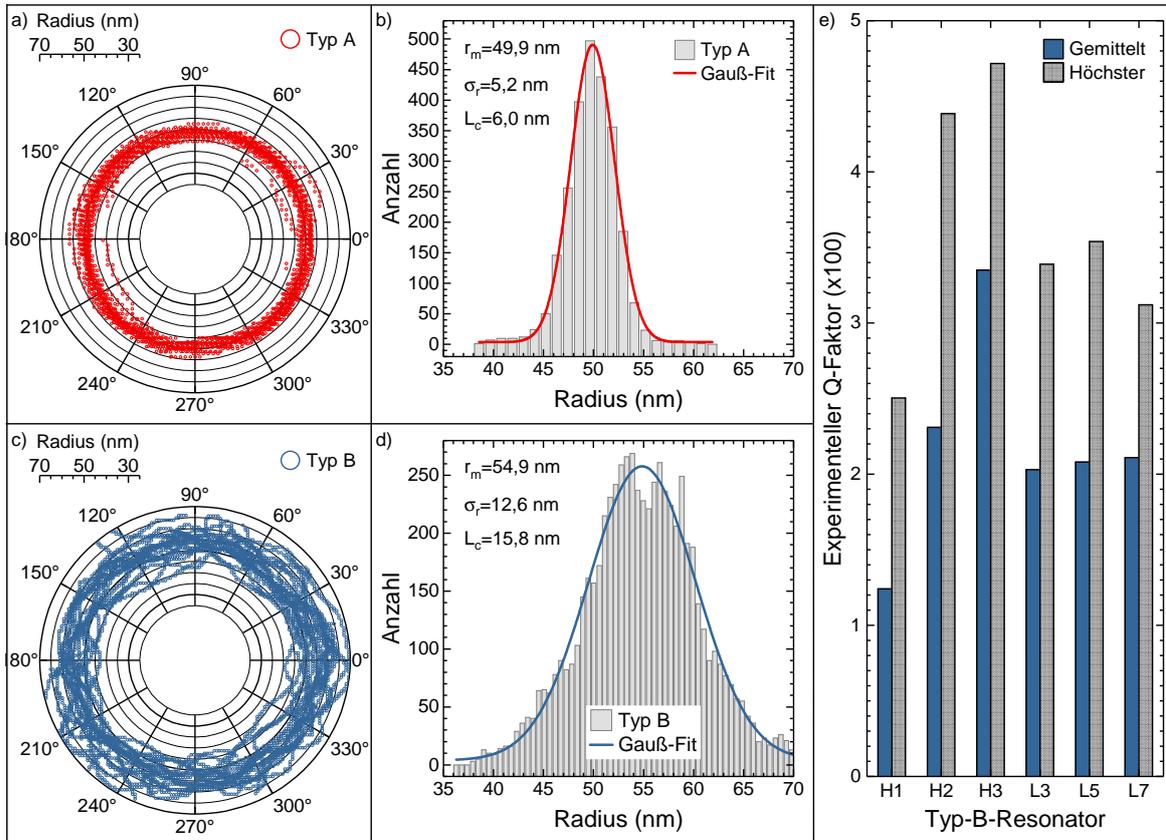


Abbildung 5.4: Statistische Analyse verschiedener Lochradien bei den H2-Resonatoren des Typs A und B (vgl. Tabelle 5.1) zur Bestimmung der Streuverluste Q_{os} . Die Radienbestimmung basiert auf der Auswertung von REM-Daten der einzelnen Löcher. e) Mittelwert und Maximum der experimentell beobachteten Gütefaktoren verschiedener Resonatoren des Typs B. [84]

Löcher von ihrer idealen, zylindrischen Form verwendet [145], welches L_C und σ_R aus er statistischen Analyse der REM-Daten (vgl. Abb. 5.4) nutzt. Die vollständige abgestrahlte Leistung aufgrund von Oberflächenstreuung wird anschließend durch Aufsummieren der abgestrahlten Leistung für jedes Loch, $P_{rad} = \sum_i P_{rad,i}$, berechnet.

Um diese abgestrahlte Leistung für ein Einzelloch $P_{rad,i}$ zu bestimmen, wird über die Feldintensität entlang der Kante des PhC-Lochs gemittelt, unter der Annahme, dass sich das Feld nur langsam innerhalb der Korrelationslänge L_C ändert. Folglich wird $P_{rad,i}$ für ein zylindrisches PhC-Loch ähnlich zu Gleichung 29 von Borselli [145] berechnet, wobei hier die Feldintensität $|E_m|^2$ einer Mikrodisk-Mode durch das gemittelte Feld entlang der Kante eines jeden PhC-Lochs, $|E^0(\hat{\eta})|_{i,edge}^2$, ersetzt wird. Der Gütefaktor wird schließlich

aus

$$Q_{\text{os}} = \frac{\omega U_C}{P_{\text{rad}}} \quad (5.5)$$

berechnet. Es ist anzumerken, dass dieser Ansatz nicht zwischen totaler Streuung und Rückstreuung unterscheidet, wie es beispielsweise von Hughes *et al.* in Erwägung gezogen wird [146]. Da die untersuchten Resonatoren jedoch von intrinsischen und Absorptionsverlusten dominiert werden, ist diese Näherung in diesem Fall ausreichend.

Die Ergebnisse für die Oberflächenstreuung sind ebenfalls in Tabelle 5.2 aufgeführt. Wie erwartet, sind die Werte für Q_{os} für den Substrat-Typ A aufgrund der glatteren Oberfläche der Seitenwände bei diesem Herstellungsprozess signifikant höher. Beim Vergleich zwischen den verschiedenen Resonatoren zeigen die semi-analytischen Werte für Q_{os} auch, dass der L7-Resonator viel robuster gegenüber Fabrikationsfehlern ist als der H2, welcher stärker von der Oberflächenstreuung sowohl für Substrate vom Typ A, als auch vom Typ B beeinflusst wird. Da der Typ A keine eingeschlossenen Moden für L3-Resonatoren ermöglicht, ist ein Vergleich für diesen Resonator nicht möglich.

Die theoretische Analyse führt zu der Schlussfolgerung, dass die Oberflächenstreuung für die untersuchten Resonator/Substrat-Kombinationen den geringsten Einfluss auf den Gesamt-Gütefaktor hat. Für den Substrat-Typ A sind die intrinsischen Strahlungsverluste dominant, während für Typ B der Absorptionsverlust den stärksten Beitrag bildet.

Für die experimentelle Analyse der Verlustmechanismen werden zunächst die Gütefaktoren der verschiedenen H2-Resonatoren, welche einen optischen Einschluss für beide Substrat-Typen ermöglichen, miteinander verglichen. Die experimentellen Daten (Q_{exp} in Tabelle 5.2) bestätigen das theoretische Ergebnis (Q_{tot} in Tabelle 5.2), dass die Gütefaktoren für Typ-A-Substrate höher sind. Während für Typ A die experimentellen Werte eine gute Übereinstimmung mit der Simulation zeigen, sind die gemessenen Gütefaktoren deutlich höher als vorausgesagt. Aus der theoretischen Analyse geht hervor, dass bei Typ-B-Substraten der Absorptionsverlust bei den betrachteten Verlustkanälen dominiert. Unter der Annahme eines Fehlerbereichs von $\pm 5\%$ bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten im Spektralbereich der Moden, würde sich der Gütefaktor Q_{abs} derart vergrößern, dass die resultierenden Gütefaktoren Q_{tot} dann die experimentell erhaltenen Werte der Gütefaktoren abdecken.

Ein Überblick über die gemittelten und höchsten experimentell beobachteten Gütefak-

toren für jeden hergestellten Resonator in den Typ-B-Substraten ist in Abb. 5.4e) gezeigt. Für die hexagonalen Resonatoren lässt sich ein stetiger Aufwärtstrend der Gütefaktoren mit zunehmender Größe beobachten. Aufgrund des verringerten Einflusses der Rauheit der Seitenwände wird dies auch erwartet, weshalb die höchsten Gütefaktoren mit H2- (439) beziehungsweise H3-Resonatoren (472) erreicht werden. Dieser Effekt ist auch für die linearen Resonatoren erkennbar, allerdings weniger stark ausgeprägt.

Aufgrund der vorherigen Analyse sind hier allerdings Werte zu erwarten, die etwas höher als die Gütefaktoren der H2-Resonatoren sind. Lineare Resonatoren hängen im Allgemeinen empfindlicher von verschobenen Löchern, insbesondere von den beiden äußeren Positionen entlang der Ausdehnungsrichtung des Resonators ab. In Materialsystemen wie beispielsweise Silizium (Si) oder SiO₂, welche die Herstellung von PhC hoher Qualität ermöglichen, wird dies oft zur Steigerung des intrinsischen Gütefaktors ausgenutzt, indem die Position und der Radius der Löcher hinsichtlich einer optimalen Feldverteilung angepasst wird [147]. Bei der Analyse der PhCs vom Typ B mittels REM unter einem schrägen Einfallswinkel (vgl. Abb. 4.22f)) ist eine leichte, wellenförmige Wölbung der Membran zu erkennen, welche effektiv zu solch einer Verschiebung der Löcher und somit zu einer Verringerung der Gütefaktoren führen könnte. Aufgrund der höheren Symmetrie der hexagonalen Resonatoren sind diese weniger stark davon beeinflusst.

Um die Analyse der Verlustmechanismen zusammenzufassen lässt sich festhalten, dass Typ-A-PhCs den Typ-B-PhCs bezüglich eines hohen Gütefaktors im Prinzip überlegen sind, da letztere stärker durch die Materialabsorption und die wachstumsbedingten Seitenwandverjüngungen und -rauheiten der Löcher beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu bietet der *Bottom-Up*-Ansatz der Proben vom Typ B einen größeren Bereich möglicher Lochradien-Verhältnisse r/a , was für eine breitere PBG vorteilhaft ist. Zudem lassen sich die Proben vom Typ B deutlich schneller und zuverlässiger herstellen.

5.1.3 Variation der Anregungsleistung

Bisher sind die hergestellten Bauteile mit konstanten Leistungen angeregt worden. Für viele Anwendungen der PhC-Membranen, beispielsweise als UV-Emitter, ist es nötig, dass die photonischen Eigenschaften über einen breiten Bereich von Anregungsleistungen stabil bleiben, also reproduzierbare Ergebnisse liefern. Entsprechende Untersuchungen sollen nun exemplarisch an einer PhC-Membran des Typs B mit ähnlichen Dimensionen

zu der Membran aus Abb. 5.2b gezeigt werden. Dazu wird die Membran zunächst mit vergleichsweise hohen Leistungen von etwa 10 mW angeregt, um im Bereich des Resonators thermische Ausheilungseffekte („Laser-Annealing“) durch den fokussierten Dauerstrich-Laser zu induzieren. Dadurch ist eine Veränderung des Spektrums aufgrund dieses Effekts während der nachfolgenden Messung ausgeschlossen, die in der Regel ab Anregungsleistungen von etwa 2 mW bis 5 mW zu beobachten ist.

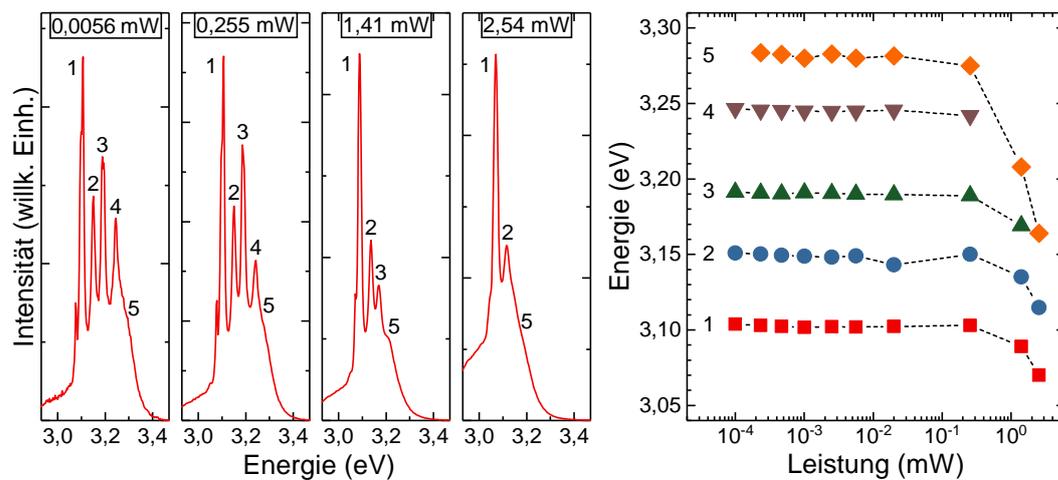


Abbildung 5.5: Ergebnisse einer leistungsabhängigen PL-Messung für einen H2-Resonator vom Typ B.

Für die anschließenden Untersuchungen wird die PhC-Membran durch Leistungen im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ mW bis 2,54 mW angeregt (linearer Aufbau). Bei kleineren Leistungen steigt die Integrationszeit für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis auf über 30 min an. Abbildung 5.5 zeigt die optischen PL-Spektren der vier letzten Messpunkte, bei denen jeweils die Peaks der photonischen Resonanzen (1-4) und die NBE (5) gekennzeichnet sind, sofern diese zu beobachten waren. Auf der rechten Seite ist der spektrale Verlauf der zugehörigen Peak-Positionen in Abhängigkeit der Anregungsleistung dargestellt. Für Leistungen kleiner als $5,6 \mu\text{W}$ ändern sich die Energien nicht signifikant, sodass das zugehörige Spektrum ebenfalls für kleinere Leistungen repräsentativ ist.

Zu erkennen sind vier dominante Peaks, die als Resonator-Moden identifiziert werden und eine Modulation der hochenergetischen Flanke, welche der NBE zuzuordnen ist. Ein weiterer kleiner Peak ist direkt links der Mode 1 zu erkennen, bei dem es sich höchstwahrscheinlich um die untere photonische Bandkante handelt. Mit steigender Anregungsleistung ist eine Rotverschiebung der Moden auszumachen. Durch die einge-

brachte thermische Energie dehnt sich die Membran aus, was zu einer Vergrößerung des Gitterparameters führt und die PBG zu niedrigeren Energien verschiebt. Zusätzlich verbreitert und verschiebt sich die elektronische Bandkante von ZnO und somit der Bereich starker Absorption mit steigender Temperatur [148]. Die bei einer Anregungsleistung von 2,54 mW ermittelte Verschiebung der NBE auf 3,164 eV würde allerdings einer vorherrschenden Temperatur von etwa 2040 K entsprechen [148, 149]. Da dieser Wert bereits über den Schmelztemperaturen aller beteiligten Materialien liegt, ist eine alleinige Verschiebung der Absorption durch erhöhte Temperatur als Ursache auszuschließen.

Wie im rechten Teil der Abbildung zu sehen, ist diese Verschiebung jedoch dadurch stärker für die elektronische als für die photonische Bandlücke. Dies führt dazu, dass die Zahl der gemessenen Resonanzen mit steigender Anregungsleistung abnimmt. Beim Design der PBG in der Nähe der elektronischen Bandlücke sollte diese Verschiebung also berücksichtigt werden. Diese Ergebnisse zeigen zudem, dass die PhC-Membranen bei kontinuierlicher Anregung eine bezüglich der Modenposition stabile Emission für Leistungen im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ mW bis $3 \cdot 10^{-1}$ mW ermöglichen.

5.2 UV-Emission durch IR-Anregung

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die hergestellten PhC-Membranen zusätzlich durch Licht mit Wellenlängen des infraroten Spektralbereichs anregen zu können, um so die Integration in Silizium-basierte photonische Schaltkreise zu ermöglichen. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, erfolgt die optische Anregung von ZnO aufgrund der starken nichtlinearen Eigenschaften durch die gleichzeitige Absorption von mehreren Photonen gleicher Energie, deren Gesamtenergie die elektronischen Bandlücke übersteigt. Um Wellenlängen aus dem IR- beziehungsweise nahinfrarot (NIR)-Bereich zu nutzen, erfolgt die Anregung mit einer Wellenlängen von $\lambda = 1030$ nm. Durch die Drei-Photonen-Absorption (3PA) mit einer effektiven Energie von 3,61 eV ist so eine Überbandanregung gewährleistet.

Die Anregung und Messung erfolgen, wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, weiterhin in konfokaler Anordnung, bei der die Wellenlänge des Ti:Saphir-Lasers durch einen OPO entsprechend moduliert werden kann (vgl. Abb. 2.10b)). Aufgrund der für die 3PA im Vergleich zur linearen Anregung höheren benötigten Leistungen (vgl. Abschnitt 2.3), werden ultrakurze Laserpulse (Pulsbreite 234 fs, Wiederholungsrate 80 MHz) mit zeitlich integrierten Leistungen im Bereich von 30 mW bis 100 mW verwendet.

Abbildung 5.6a) zeigt ein auf diese Weise erhaltenes PL-Spektrum des unstrukturier-

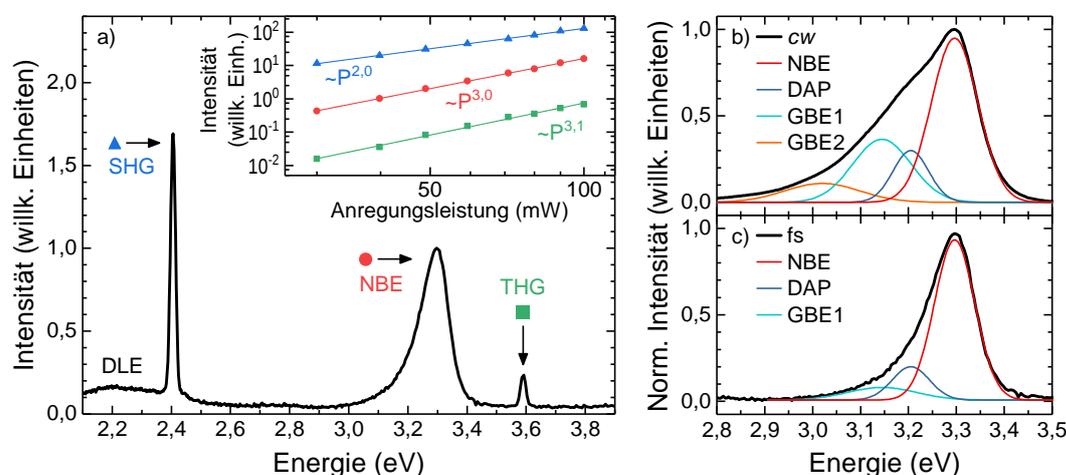


Abbildung 5.6: a) Ergebnisse der leistungsabhängigen, nichtlinearen PL-Spektroskopie an einer Probe des Typs A ($\lambda = 1030$ nm, gepulste Anregung). b) Angepasstes PL-Spektrum der selben Probe unter linearer cw-Anregung ($\lambda = 325$ nm). c) Entsprechende Anpassungen für den UV-Peak aus a).

ten Bereichs der PhC-Membranen. Wie auch bei der linearen Spektroskopie liegt die bandkanten nahe Emission (NBE) des ZnOs bei etwa 3,3 eV und die Defektlumineszenz bei Energien um 2,3 eV. Letzterer ist hier ein relativ schmaler und intensiver Peak bei 2,4 eV überlagert, was genau der doppelten Energie der Anregung entspricht und somit auf die Erzeugung der zweiten Harmonischen (Frequenzverdoppelung oder SHG) zurückzuführen ist. Analog dazu ist ein schwächerer Peak bei der dreifachen Energie zu erkennen, bei dem es sich folglich um das frequenzverdreifachte (THG) Signal des Lasers handelt. Dieses trägt, neben der Anregung von Elektronen durch 3PA, ebenfalls zur Erzeugung des ZnO-PL-Signals bei, da es durch die starke Interbandabsorption von ZnO teilweise reabsorbiert wird. Das THG-Signal kann dabei prinzipiell von allen Materialien des Schichtstapels erzeugt werden [51], wohingegen für die Frequenzverdopplung keine Inversionssymmetrie in der Kristallstruktur vorliegen darf und deshalb das SHG-Signal ausschließlich in der ZnO-Schicht erzeugt wird (vgl. Abschnitt 2.3).

Allerdings erfolgt die Anregung durch den konfokalen Aufbau senkrecht zur Oberfläche, wodurch lediglich die Komponenten des $\chi^{(2)}$ -Tensors mit z-Index angeregt werden. Wegen der c-Achsen-Orientierung der ZnO-Kristalldomänen wäre somit keine SHG zu erwarten, da in dieser Richtung alle Einträge gleich Null sind [150]. Aufgrund der hohen NA von 0,9 des verwendeten Objektivs ergibt sich allerdings ein hoher Akzeptanzwinkel von

$\pm 64,16^\circ$, wodurch die Erzeugung und Detektion des SHG-Signals trotzdem möglich ist.

Des Weiteren fällt auf, dass die Intensität des SHG-Peaks deutlich größer ist als zum Beispiel die des THG-Peaks, was durch die für SHG größere Suszeptibilität 2. Ordnung $\chi^{(2)}$ im Vergleich zu $\chi^{(3)}$ begründet ist. Die Ordnung des nichtlinearen Prozesses bestimmt dabei zusätzlich das Verhältnis aus eingestrahelter und emittierter Leistung. Abbildung 5.6a zeigt den Anstieg der gemessenen Intensitäten der jeweiligen Peaks¹ in Abhängigkeit der zuvor bestimmten Anregungsleistungen im doppellogarithmischen Plot. Wie zu erwarten, stimmen die Steigungen der linearen Anpassung für das SHG-Signal und THG-Signal mit der Ordnung des zugrunde liegenden Prozesses überein. Für die bandkanten nahe Emission von ZnO ist ebenfalls eine nichtlineare Anregung 3. Ordnung auszumachen. Dies bestätigt die 3PA und die anteilige Reabsorption des THG-Signals als Anregungsquellen. Zudem ist festzuhalten, dass ab einer Anregungsleistung von 30 mW ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis mit sinnvollen Integrationszeiten von unter 10 min erreicht wird. Bei Leistungen über 100 mW steigt das Risiko, die dünnen Membranen zu beschädigen oder sogar zu zerstören.

Aufgrund der ultrakurzen Laserpulse unterscheidet sich zudem die Form der Emission im Bereich der elektronischen Bandlücke von ZnO. Beim direkten Vergleich der PL um 3,3 eV beider Anregungsarten in Abb. 5.6b) (kontinuierlich) und Abb. 5.6c) (gepulst) ist eine deutlich die schmalere Peak-Form zu erkennen, welche auf die jeweils dominanten Rekombinationsprozesse zurückzuführen ist. Zur Identifizierung dieser werden beide Spektren mit den zugehörigen Gauß-Kurven angepasst. Wie in Abschnitt 2.5 erklärt, setzt sich das Spektrum von der hochenergetischen Seite aus durch die NBE und die als DAP abgekürzten Prozesse zusammen.

Die zwei für das Wachstum von ZnO auf SiO₂ charakteristischen Peaks sind schließlich auf der niederenergetischen Seite um 3,14 eV (GBE1) und 3,02 eV (GBE2) zu identifizieren, welche auf Elektronenfallen an den Grenzflächen der ZnO-Körner zurückzuführen sind (vgl. Abschnitt 4.1.2). Ähnlich zu Transistoren bildet sich hierdurch eine Verarmungszone endlicher Dichte [108]. Wie von C. A. Bader *et al.* bei der Untersuchung von ZnO-Sub-Band-Anregungen gezeigt, führt dies bei nichtstationärer Anregung dazu, dass

¹ Die Intensität wird bestimmt aus dem Integral der Fläche des jeweiligen Peaks. Dazu wird zunächst der Untergrund subtrahiert und anschließend über eine Anpassung einer Lorentz-Verteilung die Fläche bestimmt.

mit steigender Zeit zwischen den Anregungspulsen die direkten Übergänge zwischen Leitungs- und Valenzband die ZnO-PL dominieren [112]. Dieser Effekt ist auch hier zu beobachten und erklärt die verringerte Intensität der extrinsischen Rekombinationen bei gepulster Anregung. Während die beiden Peaks für die DAP- und NBE-Rekombinationen nahezu unverändert sind, ist für die Korngrenzen-Emission GBE1 ein starker Intensitätsverlust zu verzeichnen. Der GBE2-Peak verschwindet bei der gepulsten Anregung sogar komplett.

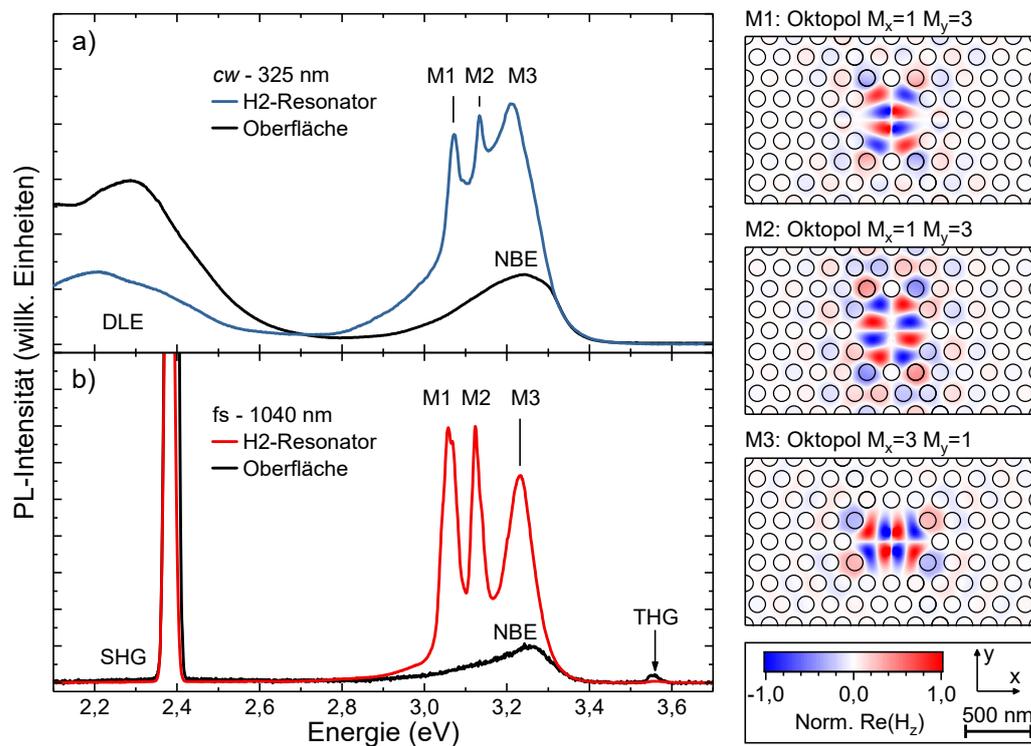


Abbildung 5.7: a) Lineare PL-Spektroskopie (Anregungsleistung 1 mW) eines H2-Resonators vom Typ B ($a = 187$ nm, $r/a = 36,4\%$) im Vergleich zur Messung an der unstrukturierten Oberfläche. Die Spektren sind auf die Intensität bei 3,3 eV normiert. b) Nichtlineare PL-Spektroskopie (Anregungsleistung 66 mW) des selben Resonators. **Rechts:** Simulierte Feldverteilungen der identifizierten Moden M1-3. [84]

Nachdem nun die Zusammensetzung des nichtlinearen PL-Spektrums geklärt ist, wird ein direkter Vergleich derselben PhC-Membran durch lineare (Abb. 5.7a)) und nichtlineare Anregung (Abb. 5.7b)) durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen H2-Resonator des Proben-Typs B mit einer Gitterkonstanten von $a = 187$ nm und einem Loch-Radien-Verhältnis von $r/a = 36,4\%$. Neben der Anregung des Resonators (blauer bzw. roter

Graph) ist zudem als Referenz die jeweilige PL des unstrukturierten Bereichs (schwarz) gezeigt. Für die lineare Anregung dominiert die Emission tiefer Störstellen (DLE) um 2,2 eV das Spektrum, da es sich um Typ-B-Proben handelt (vgl. Abschnitt 4.4). Die Emission im Bereich der Bandkante setzt sich zwar hier auch aus den Komponenten GBE, DAP und NBE zusammen, wird aber der Übersichtlichkeit halber nur mit „NBE“ gekennzeichnet. Allerdings befindet sich das Maximum jeweils bei etwa 3,24 eV, da hier im Vergleich zu den in Abb. 5.6a) und b) gezeigten Typ-A-Proben die Störstellenemission (DAP) dominiert (siehe auch Abschnitt 4.3). Bei der nichtlinearen Anregung sind, passend zur gewählten Anregungswellenlänge von $\lambda = 1040$ nm, ein SHG- und THG-Peak bei den entsprechenden Energien (2,38 eV und 3,58 eV) zu beobachten. Die DLE ist hier aufgrund der endlichen Dichte an Defektzuständen nahezu vollständig unterdrückt, was wie zuvor ebenfalls für eine schmalere, NBE-dominierte Hauptemission verantwortlich ist [112].

Bei der direkten linearen und nichtlinearen Anregung des H2-Resonators sind jeweils an der gleichen Position drei dominante Peaks (M1-M3) der Hauptemission des ZnOs auf der niederenergetischen Seite überlagert. Dabei handelt es sich um Resonator-Moden, die anhand von Zeit-Domänen-Simulationen entsprechend ihrer Feldverteilungen (rechts im Bild) als Oktopole identifiziert werden. M1 und M2 weisen dabei jeweils eine Knotenebene in x -Richtung und drei Knotenebenen in y -Richtung auf. Analog zum in Abb. 5.3 untersuchten H2-Resonator, unterscheiden sich die Felder durch die Verteilung der Extrempunkte, einmal mit einer Tendenz zur Mitte und einmal zum Rand des Resonators. Aufgrund des vergrößerten Gitterparameters a und Lochradius r ist die PBG zu niedrigeren Energien verschoben, weshalb eine dritte Mode beobachtet wird, die zuvor in den Bereich der Bandlücke gefallen ist und somit nur im (nicht-dissipativen) simulierten Spektrum beobachtet wurde. Die Feldverteilung dieser Mode M3 ist um 90° verdreht, weist also drei Knotenebenen in x - und eine in y -Richtung auf.

Darüber hinaus zeigt der direkte Vergleich beider Anregungsmethoden, dass das Verhältnis der Intensität zwischen den Peaks und der überlagerten, reinen ZnO-PL bei der nichtlinearen Anregung größer und die Halbwertsbreite der Peaks entsprechend geringer ist. Dies wird auf die gepulste Anregung zurückgeführt, da hier der Wärmeeintrag trotz höherer Leistung aufgrund der Pulsbreiten im Femtosekundenbereich geringer ist, als bei der kontinuierlichen Anregung mit geringerer Leistung. Dadurch zeigt sich im nichtlinearen Spektrum, dass sich die Resonator-Moden jeweils aus einer Überlagerung von

mindestens drei Peaks zusammensetzen. Analog zur in Abb. 5.2b) gezeigten PL, wird dies auf die herstellungsbedingte Streuung der Lochradien zurückgeführt, wie sie in Abb. 5.4d) zu sehen ist.

Zusammenfassend ist es also möglich, die hergestellten Bauteile gleichermaßen durch Lichtwellenlängen des UV- und des NIR-Bereichs anzuregen. Letzteres erfolgt durch einen nichtlinearen Prozess dritter Ordnung, der aufgrund der in ZnO vergleichsweise hohen Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ bereits ab integrierten Anregungsleistungen von 30 mW zu einem für photonische Anwendungen geeigneten Signal-Rausch-Verhältnis führt. Dies öffnet prinzipiell eine ganze Bandbreite von Anwendungen im Bereich der integrierten Optik. Durch die Möglichkeit, die Emission gezielt einzustellen, könnte das Einsatzgebiet weiter vergrößert werden, was Gegenstand des folgenden Abschnitts ist.

5.3 Design der photonischen Eigenschaften

Eine der nützlichsten Eigenschaften photonischer Kristalle ist womöglich die Tatsache, dass sich die PBG durch die Anpassung des Gitterparameters verschieben lässt. Bei konstantem Lochradienverhältnis r/a bleibt die Breite der PBG und somit die Zahl sowie der relative Abstand der resultierenden Moden gleich, solange sich die dielektrische Funktion in diesem Bereich nicht ändert. Im Verlauf dieser Arbeit ist bereits eine Methode entwickelt worden, um die Position der PBG auch für einen Arbeitsbereich nahe der elektronischen Bandlücke von ZnO präzise vorhersagen zu können, da durch einen entsprechenden Algorithmus die zuvor bestimmten, dispersiven Materialeigenschaften berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 3.3). Diese soll nun genutzt werden, um die Veränderung der PBG durch Variation des Lochradius vorauszusagen und zu verifizieren.

Abbildung 5.8a) zeigt PL-Spektren mit linearer Anregung diverser H2-PhCs des Typs A mit verschiedenen Radien im Bereich von $r_1/a = 24,76\%$ (unterer, roter Graph) bis $r_2/a = 31,80\%$ (oberer, brauner Graph) und einer Gitterkonstanten von $a = 180$ nm. Der untere Graph (rot) zeigt bezüglich Form und Position der relevanten Peaks aufgrund des nur etwa 4% kleineren Radius starke Ähnlichkeit zu der in den Abb. 3.8 und 5.2a) untersuchten PhC-Membran. Verschiedene Symbole markieren hier die relevanten Peaks, die sich aus der unteren und oberen Kante der PBG sowie dem Hauptpeak, der als Resonator-Mode identifiziert wird, ergeben. Diese drei roten Markierungen sind auch entsprechend ihrer Energien in Abb. 5.8b) eingetragen, bei der eine dispersive Simulation der PBG für verschiedene Lochradienverhältnisse von 22% bis 37% gezeigt ist. Die

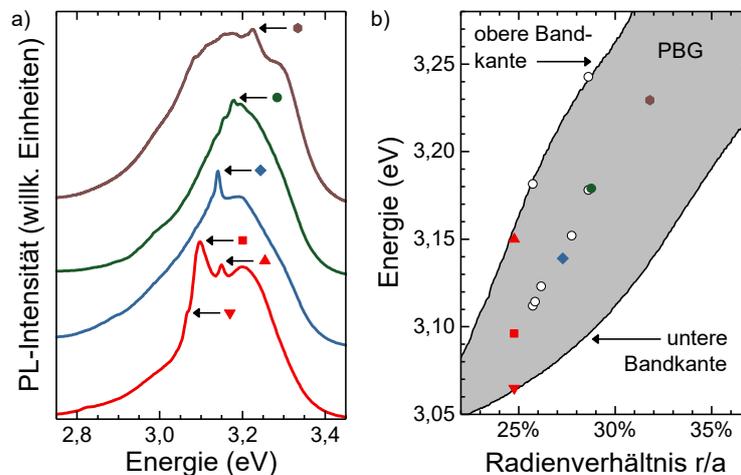


Abbildung 5.8: a) PL-Spektren (lineare Anregung) von H2-Resonatoren des Typs A mit variierenden Radien-Abstand-Verhältnissen. b) Spektrale Position der experimentell beobachteten Resonator-Moden und Bandkanten im Vergleich zum prognostizierten Verlauf (grau) der photonischen Bandkanten durch dispersive Simulationen in Abhängigkeit der Radienverhältnisse. [84]

gemessenen Energien stimmen nahezu perfekt mit dem theoretischen Verlauf überein: Die PBG-Kanten befinden sich an den jeweiligen Randpositionen des Graphen, während die Resonator-Mode zwischen diesen beiden Punkten liegt.

Für die anderen drei Graphen in Abb. 5.8a) kann eine Verschiebung dieser Resonator-Mode zu höheren Energien beobachtet werden. Entsprechend ihres Radius sind die jeweiligen Energien der Moden wieder durch Symbole in Abb. 5.8b) gekennzeichnet. Zusätzlich sind hier die Ergebnisse weiterer PL-Messungen durch weiße Kreise abgebildet, welche aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt werden. Aus allen Daten ist zu erkennen, dass die spektrale Position der relevanten Peaks dem Verlauf der theoretisch ermittelten PBG folgen. In Kombination kann nun insbesondere die Positionsänderung der Resonator-Mode vorausgesagt werden, was allein durch die MPB-Simulationen nicht möglich ist (vgl. Abschnitt 3.2.3). Mit steigendem Lochradienverhältnis vergrößert sich, wie erwartet, die PBG, wobei die obere Bandkante zunächst schneller ansteigt. Dadurch verschiebt sich die Resonator-Mode immer weiter Richtung elektronischer Bandlücke und nähert sich somit dem Bereich steigender Materialabsorption an. Als Resultat nehmen die Intensität und der Gütefaktor der Mode mit steigender Energie ab.

Ungeachtet dessen zeigt die sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit

der theoretischen Modellierung, dass es nicht nur möglich ist, mittels implementiertem, dispersiven Algorithmus eine maßgeschneiderte Anpassung der PBG vorzunehmen, sondern auch präzise Änderungen der PhC-Strukturen seitens der Herstellung umzusetzen.

Um die Anwendung dieser Technologie als UV-Quelle in beispielsweise integrierten Schaltkreisen zu ermöglichen, müssen die hergestellten PhCs auch bei nichtlinearer Anregung eine entsprechende Variation durch Anpassung der Geometrieparameter zeigen. Dazu sind in Abb. 5.9 die PL-Ergebnisse für die lineare (Ein-Photonen-Absorption, 1PA) und nichtlineare (Drei-Photonen-Absorption, 3PA) Anregung der PhCs mit L3 und L7 Resonatoren von Typ-B-Proben dargestellt, bei denen der Lochradius von $r/a = 34,4\%$ bis $r/a = 42,3\%$ variiert und der Gitterparameter $a = 197$ nm konstant gehalten ist.

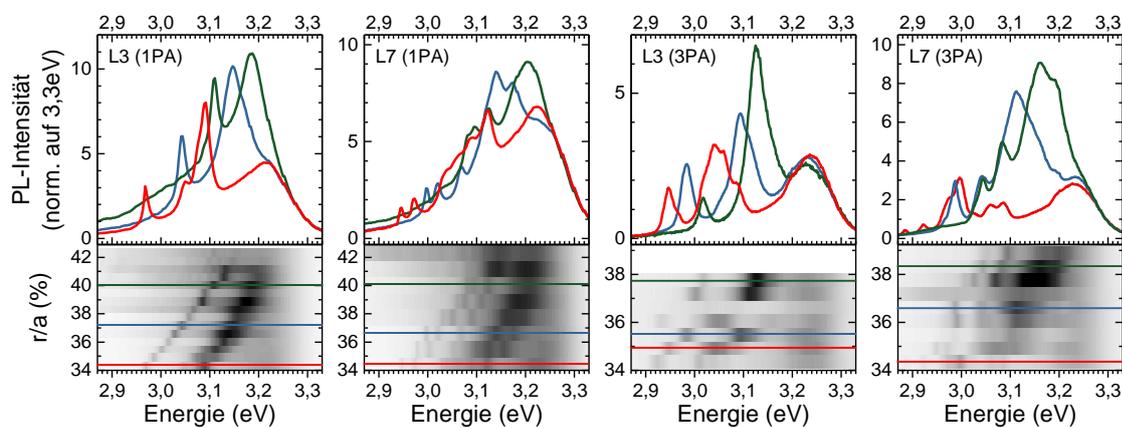


Abbildung 5.9: Ergebnisse der linearen (1PA) und nichtlinearen (3PA) PL-Spektroskopie an L3- und L7-Resonatoren des Typs B mit variierenden Radien-Abstand-Verhältnissen. **Oben:** Ausgewählte Spektren für verschiedene Radienverhältnisse. **Unten:** Intensitätsplots zur Visualisierung der Verschiebung der Modenpositionen in Abhängigkeit des Radienverhältnis. Die Daten sind jeweils auf die Intensität bei 3,3 eV normiert. [84]

Erwartungsgemäß sollte sich das Ergebnis nicht stark von dem in Abb. 5.8 unterscheiden. Aufgrund der größeren Lochradienverhältnisse und der etwa 10 % vergrößerten Gitterkonstanten¹ ist eine breite PBG und somit auch eine große Anzahl an Moden zu erwarten. Tatsächlich sind für beide Anregungstypen in allen Spektren mehrere Resonator-Moden zu beobachten. Dabei erlauben die L7-Resonatoren im Vergleich zu den L3-Resonatoren trotz gleicher PBG die Ausbildung einer größeren Modenanzahl, was

¹ Die vergrößerte Gitterkonstante schiebt die PBG zu niedrigeren Energien, bei denen die PBG weniger stark durch die Materialdispersion gestaucht wird.

auf die reziproke Beziehung zwischen der Größe des Resonators und des Modenabstands zurückzuführen ist [151].

Da es sich um eine große Anzahl an PL-Spektren handelt, sind aus Gründen der Übersicht nur jeweils drei ausgewählte 2D-Graphen oben in Abb. 5.9 gezeigt, um die Form und Positionsveränderung der Moden durch verschiedene Radienverhältnisse zu vergleichen. Alle gemessenen Spektren sind darunter in Form von Intensitätsdiagrammen entsprechend ihrer Radienverhältnisse dargestellt, wobei schwarz der höchsten und weiß der niedrigsten PL-Intensität zugeordnet wird. Durch diese Darstellungsweise ist deutlich die Verschiebung der schwarzen Bereiche, welche den Resonator-Moden entsprechen, zu höheren Energien mit wachsendem Radius zu erkennen.

Beispielsweise kann im Graphen für den mittels 1PA angeregten L3-Resonator die Mode mit der niedrigsten Energie von etwa 2,95 eV deutlich sowohl im Intensitätsdiagramm, als auch im entsprechenden Graphen (rot) identifiziert werden. Diese Mode ist auch in den anderen beiden Spektren bei jeweils höherer Energie zu beobachten. Im Intensitätsdiagramm kann diese Mode bis zu einem Radienverhältnis von $r/a = 41,2\%$ von der PL des ZnO-Volumenmaterials unterschieden werden. Da die Spektren für den L7-Resonator hier das gleiche Verhalten zeigen, kann dieser Radius als der maximal sinnvolle Radius festgelegt werden. Für größere Werte ist der Steg zwischen zwei benachbarten Löchern im PhC-Gitter zu klein im Vergleich zur geringsten ZnO-Korngröße, wodurch die Form der Löcher zu stark vom Idealzustand abweicht. Folglich steigen dadurch die Streuverluste (vgl. Abschnitt 5.1.2) und der verringerte Gütefaktor sorgt für einen schlechteren optischen Einschluss.

Eine zweite Mode kann in den Spektren der 1PA-Messung des L3-Resonators bei etwa 3,09 eV (rot), 3,15 eV (blau) bzw. 3,19 eV (grün) beobachtet werden. Im Intensitätsdiagramm schiebt die Mode ebenfalls entsprechend ihres zugehörigen Lochradius zu größeren Energien. Wenn sich die Mode der Energie der NBE annähert, wird die Intensität aufgrund eines reduzierten Gütefaktors durch Absorptionseffekte abgeschwächt, was mit Abschnitt 5.1.2 übereinstimmt. Für die Anregung durch 1PA beim L7-Resonator ist insgesamt das gleiche Verhalten zu beobachten, allerdings aufgrund des kleineren Modenabstands für ein Ensemble von Moden. Bezüglich des 3PA PL ist für beide Resonatoren ebenfalls der gleiche Trend erkennbar, obwohl hier bedingt durch die Messung die Intensitäten der Moden relativ zueinander unterschiedlich ausgeprägt sind.

Ungeachtet dessen zeigen die Experimente die Möglichkeit, photonische Moden über

einen breiten Radien-Bereich relativ fein und kontrolliert auch in der Nähe der elektronischen Bandlücke von ZnO zu erzeugen. Über die Variation des Gitterparameters würde sich zudem die Position der Bandlücke grob verschieben lassen, so dass in Kombination die Breite der PBG konstant gehalten oder bewusst graduell vergrößert oder verkleinert werden kann.

5.3.1 Spektrale Verschiebung von Einzelmoden

Um experimentell zu verifizieren, dass es durch diese grobe und feine Anpassung der PBG möglich ist, die spektrale Position der Resonator-Moden in kleinen Energie-Abständen zu variieren, werden verschiedene PhC-Membranen mit H1-Resonator vermessen. Aufgrund der geringen Ausmaße dieses Resonators ist für diesen Energiebereich die Ausbildung von nur einer Mode möglich, was für photonische Anwendungen interessant ist, bei denen die PhCs als Signalgeber fungieren.

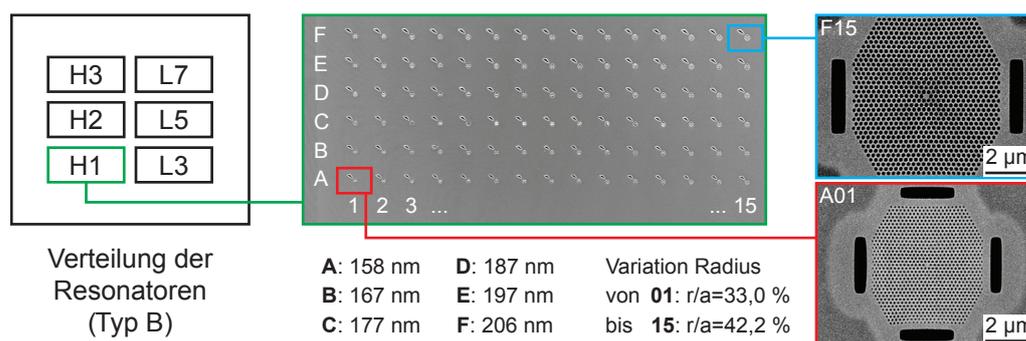


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der Verteilung von PhC-Arrays mit verschiedenen Resonatortypen. Bei jedem Feld wird der Gitterparameter a in der einen Richtung (A-F) und das Radien-Abstand-Verhältnis entlang der anderen Richtung variiert. Gezeigt sind zudem REM-Aufnahmen für eine Typ-B-Probe am Beispiel der H1-Resonatoren.

Die spezielle Anordnung der prozessierten PhCs auf der Probe ist links in Abb. 5.10 skizziert und am Beispiel des „H1-Arrays“ durch REM-Aufnahmen ergänzt. Für jeden Resonatortyp wird in gleicher Weise entlang der vertikalen Achse mittels Anpassung in der Elektronenstrahlmaske der Gitterparameter a in Schritten von etwa 10 nm von 158 nm bis 206 nm variiert. Der Lochradius wird dabei so gewählt, dass das Radien-Abstand-Verhältnis möglichst konstant bleibt, sich also die Geometrie der PhCs in vertikaler Richtung in gleichem Maße vergrößert. In horizontaler Richtung wird dann das Radien-Verhältnis durch eine bewusste Variation der Strahldosis in 14 Schritten sukzessive von

33,0 % auf 42,2 % vergrößert. Aufgrund des „Proximity-Effekts“ ist die für ein bestimmtes Radienverhältnis benötigte Dosis für jede Zeile, also jedes a unterschiedlich. Um jeweils entlang der vertikalen Achse ein nahezu gleiches Radien-Verhältnis zu erhalten, muss dies bei der Festlegung des Dosisfaktors berücksichtigt werden. Neben der REM-Aufnahme zur Anordnung der auf diese Weise prozessierten 90 PhCs pro Resonatortyp mittig in Abb. 5.10, sind die beiden PhCs mit der jeweils kleinsten (Feld A01) und größten (Feld F15) Geometrie für den H1-Resonator dargestellt.

Die Ergebnisse der PL-Messung der PhCs entlang der Zeile F (Variation des Lochradius) und der Spalte 02 (Variation des Gitterparameters) sind als Intensitätsdiagramme zusammen mit jeweils vier beispielhaften Spektren in Abb. 5.11 dargestellt, bei denen jeweils nur eine dominante Mode zu erkennen ist. Für größer werdende Radien (vgl. Abb. 5.11a)) verschiebt sich diese immer näher Richtung elektronischer Bandlücke des ZnOs, weshalb auch hier die Intensität insgesamt mit kleiner werdendem Abstand zur elektronischen Bandlücke aufgrund von Absorptionsverlusten abnimmt. Die Abweichungen von diesem Trend werden lokalen Unterschieden in der Kristall-Qualität der ZnO-Schicht zugeschrieben, da diese aufgrund des kleinen Volumens des H1-Resonators hier stärker gewichtet sind, als beispielsweise beim Typ H3.

Entsprechend des antiproportionalen Zusammenhangs zwischen der Energie der PBG und des Gitterparameters a , verschiebt sich die Mode bei der Vergrößerung von a zu kleineren Energien (vgl. Abb. 5.11b)). Im direkten Vergleich der Graphen für $a = 197$ nm (blau) und $a = 187$ nm (grün) lässt sich auch hier die nachlassende Intensität mit verringertem Abstand zur elektronischen Bandlücke beobachten. Für den kleinsten Gitterparameter $a = 167$ nm liegt die zu erwartende Energie der Mode mit schätzungsweise etwa 3,27 eV bereits im Bereich starker Absorption. Die entsprechende Strahlung wird dort vollständig reabsorbiert und ist folglich nicht im PL-Spektrum zu detektieren.

In Abb. 5.11c) und d) sind zusätzlich die ermittelten Positionen der Moden auf der Energie-Skala in Abhängigkeit der Parameter a und r dargestellt. Die Verläufe der Datenpunkte entsprechen denen aus den zugehörigen Intensitätsdiagrammen. In dieser Darstellung lässt sich erkennen, dass mit kleiner werdendem a der Energieanstieg nicht mehr linear ist, sondern leicht abfällt. Dies wird auf die ansteigende dielektrische Funktion vor der elektronischen Bandlücke zurückgeführt. Zudem ist bei der Radien-Variation ein s-förmiger Verlauf analog zu dem aus Abb. 5.8 zu erkennen.

Gemäß der Anordnung aus Abb. 5.10 schneiden sich die beiden Variationen von

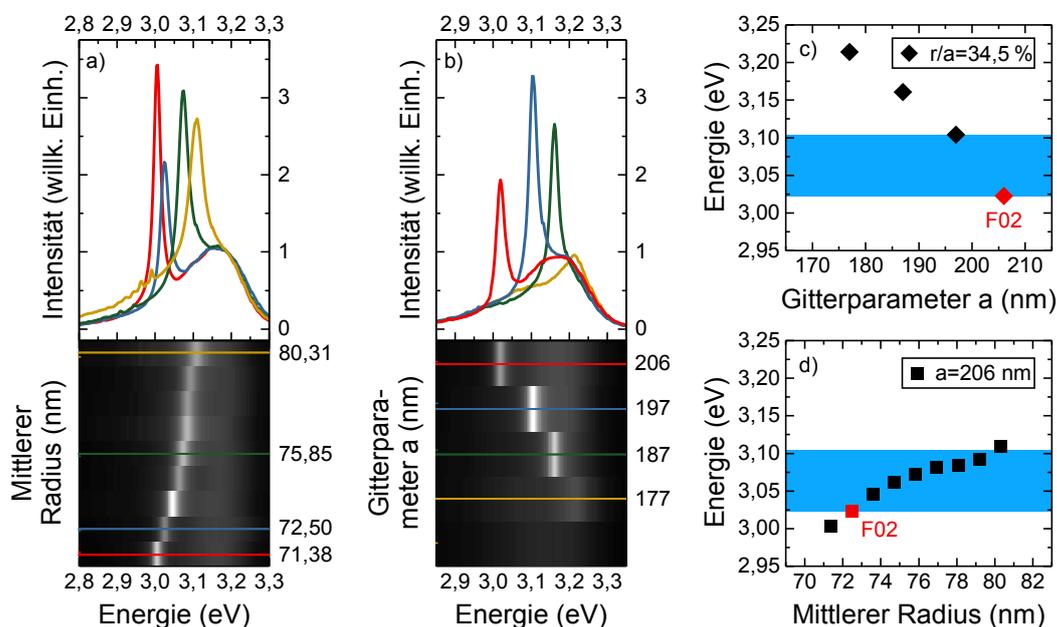


Abbildung 5.11: PL-Untersuchung von H1-Resonatoren des Typs B mit unterschiedlicher PhC-Geometrie, analog zu Abb. 5.9, unter linearer Anregung (Anregungsleistung 1 mW). **a)** Verschiebung der Resonator-Mode durch Variation der Lochradien (a konstant). **b)** Entsprechende Verschiebung durch Variation des Gitterparameters a (r konstant). **c)** Der energetische Abstand der Moden zwischen zwei benachbarten Gitterparametern (blaue Markierung) ist so gewählt, dass dieser durch **(d))** eine Variation des Lochradius abgedeckt wird.

a und r beim Feld F02, weshalb dieser Punkt in beiden Abbildungen vorkommt und deshalb rot markiert wird. Zusätzlich ist das Energie-Intervall von dieser Mode zur benachbarten Mode bei E02 mit $a = 197$ nm aus dem obigen Diagramm markiert. Dieses ist so gewählt worden, dass der Bereich durch die Radien-Variation überbrückt werden kann, sodass über alle PhC-Felder eine gleichmäßige Einstellung der PBG und somit der Modenposition ermöglicht wird. Aus diesem Grund ist dieser Energiebereich ebenfalls im unteren Diagramm abgebildet. Wie zu erkennen, ist durch die Variation von r dieser komplett abgedeckt, sodass potentiell sogar mehrere Kombinationen aus a und r zu einer nahezu gleichen Modenposition führen.

Die vorliegende Variation des Radius beträgt etwa 1 nm, wodurch jeweils eine Energieänderung von ungefähr 10 meV erreicht wird. Da es sich hierbei um Proben des Substrat-Typs B handelt, sind die jeweiligen Radien für die einzelnen PhC-Felder nur Mittelwerte mit relativ breiter Streuung. Wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben, bewirkt

dies eine Verbreiterung der Moden, was durch lokale Qualitätsunterschiede auch eine geringfügige Veränderung der spektralen Position der Mode bewirken kann. Durch weitere Optimierungen des Wachstumsprozesses wäre also eine noch feinere Anpassung der Modenposition möglich. Dennoch wurde hier eine für viele Anwendungen zufriedenstellende Genauigkeit erreicht

Durch die demonstrierte Möglichkeit, die Proben sowohl mit UV-, als auch mit NIR-Strahlung anregen zu können, ergeben sich in Kombination mit der maßgeschneiderten PBG vielversprechende neue Anwendungsgebiete. In der aktuellen Form wäre beispielsweise der Einsatz als NIR-getriebene UV-Quelle denkbar, bei der ohne Änderung der Anregungswellenlänge die Emission durch PhCs unterschiedlicher Geometrie angepasst werden kann. Solange die verdreifachte Anregungsenergie größer ist als die elektronische Bandlückenenergie von ZnO, könnte umgekehrt die IR-Anregung selbst in gewissem Maße verändert werden, ohne dass sich die Emissionsenergie verschiebt.

5.3.2 Verstärkung der spontanen Emission

Die demonstrierte Kontrolle über die Position der Moden und PBG soll zum Abschluss genutzt werden, um eine Verstärkung der spontanen Emission zu erreichen, bei der die ursprüngliche Form der PL des ZnO-Volumenmaterials annähernd beibehalten wird. Betrachtet man die PhC-Spektren, bei denen zusätzlich die PL des unstrukturierten Schichtsystems gezeigt ist, beispielsweise Abb. 5.7, fällt die für einen Resonator zu erwartende Verstärkung der spontanen Emission in Form der charakteristischen Peaks auf, die der Volumen-Lumineszenz überlagert sind. Besonders deutlich wird dieser Effekt in den zuvor untersuchten H1-PhCs (Abb. 5.11), bei denen diese Peaks eindeutig von der für ZnO typischen NBE unterschieden werden können. Der grüne Graph ($a = 187 \text{ nm}$) ähnelt bereits der reinen ZnO-PL, zeigt jedoch eine deutlich höhere Intensität. Für den gelben Graphen ($a = 177 \text{ nm}$) ist die Intensität aufgrund der beginnenden Absorption bereits stark reduziert, jedoch insgesamt weiterhin größer als die normale ZnO-PL.

In Abb. 5.12a) ist die PL einer PhC-Membran dargestellt, bei der eine Verstärkung gegenüber der PL des ZnO-Volumenmaterials detektiert wird. Um die Intensitäten direkt miteinander vergleichen zu können, werden beide Spektren unter möglichst gleichen Anregungsbedingungen (Leistung $P = (1,00 \pm 0,01) \text{ mW}$, Integrationszeit $t = 30 \text{ s}$) gemessen. Fokussiert wird dabei jeweils mit der kleinsten Schrittweite der eingesetzten Versteller (vgl. Abschnitt 2.5.1). Die Anregung der Probe erfolgt zunächst im Bereich des

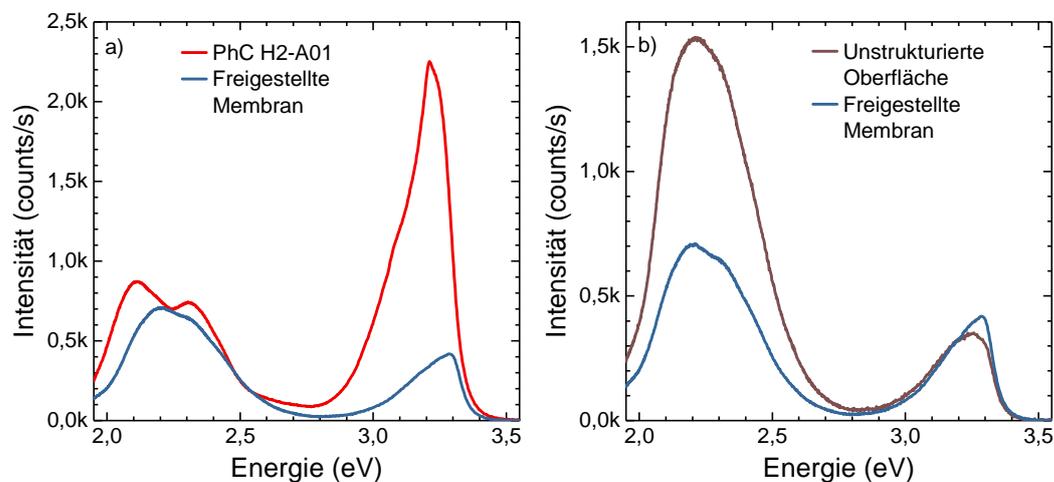


Abbildung 5.12: Verstärkung der spontanen Emission durch maßgeschneiderten H2-Resonator des Typs B ($a=158$ nm), $r/a=33$ %). **a)** PL-Spektren (lineare Anregung, Antriebsleistung 1 mW) des Resonators um Vergleich zur freigestellten Membranstruktur im Bereich der Ätzstreifen. **b)** PL-Spektrum der freigestellten Membran aus a) im Vergleich zur Oberfläche.

Resonators, wobei auch hier die Position und der Fokus in Kombination kleinschrittig variiert werden, um die maximale Intensität zu erhalten. Die Referenzmessung erfolgt am unterätzten Bereich neben den Streifen, die für einen verbesserten Materialtransport beim Ätzen des Siliziums dienen¹. Auf diese Weise unterscheiden sich beide Stellen primär durch die vorhandene beziehungsweise nicht vorhandene PhC-Löcherstruktur. Somit kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei der gemessenen Verstärkung um einen Effekt handelt, der durch das Freistellen der Membran und die dadurch mögliche Totalreflexion entsteht.

Allerdings zeigt die Vergleichsmessung in Abb. 5.12b) zwischen der Anregung der unterätzten Membran und der Oberfläche eines völlig unstrukturierten Bereichs, dass sich die Intensität der UV-Emission kaum unterscheidet. Der NBE-Anteil der freigestellten Membran bei ungefähr 3,3 eV ist geringfügig höher als im unstrukturierten Bereich der Probe, was jedoch auch auf lokale Qualitätsunterschiede zurückgeführt werden kann. Auffällig ist die Defektlumineszenz tiefer Störstellen, die bei allen Messungen an unterätzten Bereichen (verschiedene PhCs und freigestellte Membranen bei den

¹ Diese Streifen sind beispielsweise auch in Abb. 5.1 oder Abb. 5.10 zu erkennen.

Ätzstreifen) im Vergleich um etwa 50 % verringert ist.

Für die Anregung des Resonators in Abb. 5.12a) ist eine deutliche Steigerung der spontanen Emission im UV-Bereich im Vergleich zur freigestellten Membran ohne PhC-Struktur zu verzeichnen, wobei die Energie des Intensitätsmaximums geringfügig rotverschoben ist. Bei dem angeregten PhC-Resonator handelt es sich um das Feld H2-A01. Zur Abschätzung der vorliegenden Modenpositionen wird zunächst von einem Spektrum wie in Abb. 5.5 (Leistungsabhängige Messung des Feldes H2-C02) ausgegangen. Anhand der aus Abb. 5.11c) und d) gewonnenen Erkenntnisse, wird aufgrund der geänderten Abmessungen eine Verschiebung der Mode um etwa +125 meV vorausgesagt. Für die Position der dominanten Mode 1 aus Abb. 5.5 ergibt dies also eine Energieänderung von etwa 3,10 eV auf 3,225 eV, was in den spektralen Bereich der DAP-Übergänge fällt.

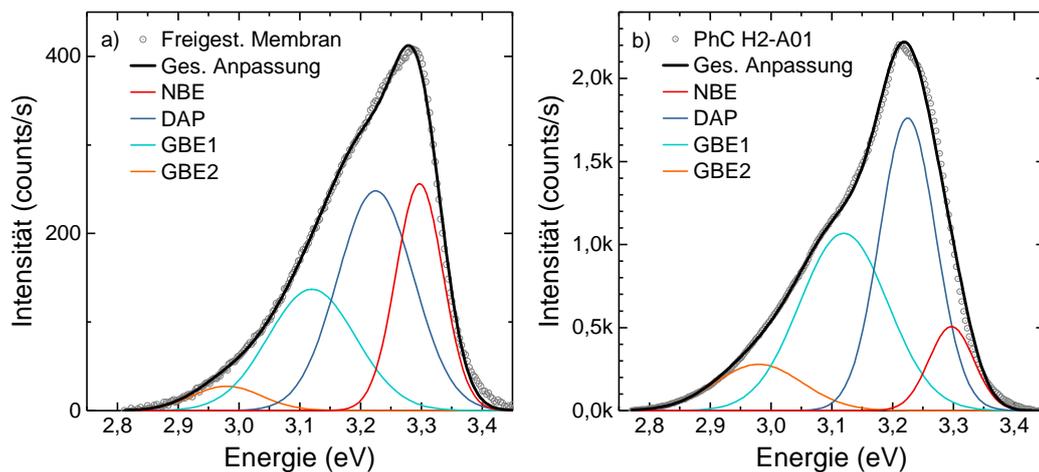


Abbildung 5.13: Anpassungen der UV-Emission der in Abb. 5.12a) gezeigten PL-Spektren.

Aus diesem Grund werden die beiden Spektren wie zuvor durch eine Überlagerung der vier Interbandübergängen GBE1, GBE2, DAP und NBE angepasst. In Abb. 5.13a) ist das Ergebnis für die freigestellte Membran zu erkennen. Die Anpassung ist bezüglich Position, Halbwertsbreite und Intensität der einzelnen Anteile vergleichbar mit der in Abschnitt 5.2, Abb. 5.6b) durchgeführten Analyse, wobei hier der DAP-Peak etwas intensiver ausfällt, da es sich um Typ-B-Proben handelt. Mit fixierten Peak-Positionen werden die PL-Daten der Messung des PhC-Feldes H2-A01 angepasst. Wie in Abb. 5.13b) zu erkennen, hat die Intensität der drei Störstellen-Peaks deutlich zugenommen, wohingegen der NBE-Peak nur geringfügig an Intensität zugenommen hat. Aufgrund der energetischen Position könnte es sich also um eine Verstärkung der DAP-Emission durch die Resonator-Mode

handeln. Durch die Nähe zur elektronischen Bandkante wäre letztere nämlich deutlich verbreitert. Bei einer Energie von 3,225 eV hätte die Mode mit $\alpha(3,225 \text{ eV}) \approx 10\,000 \text{ cm}^{-1}$ einen gemäß Gleichung (5.3) berechneten Gütefaktor von $Q = 24$, was nach $Q = E/\Delta E$ einer Halbwertsbreite von $\Delta E = 134 \text{ meV}$ entsprechen würde. Tatsächlich ergibt die Anpassung des DAP-Signals eine Halbwertsbreite von $\Delta E_{\text{DAP}} = 108 \text{ meV}$.

Jedoch fällt eine Differenz von knapp 20 meV zwischen dem Maximum der Anpassung und den Messdaten in Form einer Spitze auf der niederenergetischen Flanke auf. Diese Energiedifferenz entspricht in Abb. 5.5 dem ungefähren Abstand zwischen der unteren photonischen Bandkante und der ersten Resonator-Mode. Aufgrund der verringerten Gruppengeschwindigkeit vor der PBG ist die Zustandsdichte hier im Allgemeinen im Vergleich zur freien Ausbreitung erhöht, wodurch ebenfalls eine Verstärkung der spontanen Emission erreicht werden kann [95, 152]. Eine theoretische Untersuchung von halbleiterbasierten PhC-Membranen durch A. Koenderink *et al.* hat gezeigt, dass die außerhalb der Membran detektierte Emission im Bereich der unteren photonischen Bandkante um das Fünffache gesteigert werden kann [153]. Im vorliegenden Spektrum ist die UV-Emission insgesamt um einen Faktor 5,3 gegenüber der freigestellten Membran erhöht. Da es sich bei der theoretischen Arbeit um perfekte PhC-Membranen handelt, ist dadurch eine Verstärkung allein aufgrund der veränderten Zustandsdichte an der photonischen Bandkante ausgeschlossen. Der Bereich erhöhter Zustandsdichte unterhalb der Bandkante ist allerdings relativ breit (vgl. z. B. Abb. 3.6), wodurch die beobachtete Verstärkung der Korngrenzen-Emission auf der niederenergetischen Flanke der UV-Emission erklärt werden könnte. Insgesamt erscheint also eine Kombination beider Effekte als die plausibelste Erklärung. Für eine eindeutige Aussage wären zeitaufgelöste Messungen nötig, um über die Analyse der Lebensdauer und Übergangsraten auf die zugrunde liegenden Mechanismen schließen zu können. Es lässt sich jedoch abschließend festhalten, dass bei gleichen Bedingungen in konfokaler Anregung eine im Vergleich zur Dünnschicht-Membran ohne Löcher-Strukturen erhöhte Emission im UV-Bereich detektiert wird.

5.4 Zusammenfassung

Nachdem im vorherigen Kapitel die Herstellung von ZnO-basierten PhC-Membranen behandelt wurde, sind in diesem Kapitel die mit den entwickelten Prozessen hergestellten PhCs ausführlich analysiert worden. Dabei wurden zunächst die drei Herstellungsmethoden durch PL-Messungen verglichen. Für den methanbasierten Prozess Typ A*, der

tendenziell dickere ZnO-Schichten von bis zu 60 nm erlaubt, führen die Schäden an der Membran zu deformierten Löchern und dadurch zu einem verschlechterten optischen Einschluss. Dennoch konnten Resonator-Moden mit Gütefaktoren von knapp 200 innerhalb der durch dispersive Simulationen vorausgesagten photonischen Bandlücke beobachtet werden.

Durch den Einsatz eines optimierten Strukturierungs-Prozesses, Typ A, welcher zum Ätzen der ZnO-Schicht einen Ar-Sputter-Prozess benutzt, konnte der Gütefaktor verdoppelt werden. Die dadurch entstandenen herstellungsbedingten, maximal möglichen Lochradien und die Limitierungen in der Membrandicke konnten erfolgreich durch die Anwendung des Typ-B-Prozesses, bei dem vorstrukturierte SiO₂-Membranen mit ZnO überwachsen werden, kompensiert werden. Dabei zeigt ein direkter Vergleich der PL an einem H2-Resonator, dass die Mode der Typ-B-Probe einen etwa 27 % verringerten Gütefaktor aufweist.

Um die variierende Leistungsfähigkeit der beiden Herstellungsmethoden zu ergründen, wurden umfassende Analysen der relevanten Verlustmechanismen durchgeführt, die auf Zeit-Domänen-Simulationen, statistischer Auswertung der Morphologie und Absorptionsmessungen basieren. Dabei offenbarte sich, dass die Gütefaktoren Typ-A-Proben hauptsächlich durch Strahlungsverluste begrenzt sind, wohingegen bei Proben des Typs B primär die Absorptionsverluste dominieren. Dennoch konnten hier Gütefaktoren von bis zu 472 bei H3-Resonatoren (Typ B) beobachtet werden.

Abgeschlossen wurden die Charakterisierungen durch eine leistungsabhängige Messung, bei der das PL-Signal über einen breiten Leistungsbereich von $1 \cdot 10^{-4}$ mW bis 1 mW nahezu unverändert bleibt. Darüber ist eine gleichmäßige, thermische Verschiebung der Moden aufgrund von Ausdehnungseffekten zu beobachten, welche geringer ausfällt als die thermische Verbreiterung der elektronischen Bandkante.

Für das Ziel, die ZnO-basierten PhC-Membranen als IR-getriebene UV-Emitter einzusetzen zu können, wurde im Anschluss gezeigt, dass die hergestellten Proben durch Drei-Photonen-Absorption angeregt werden können. Dabei zeigen die PhC-Membranen eine stabile, nichtlineare PL-Antwort für die genutzten integrierten Anregungsleistungen von 30 mW bis 100 mW. Zudem konnte dabei eine verringerte Störstellenlumineszenz beobachtet werden, was auf die gepulste Anregung zurückzuführen ist. Am Beispiel eines H2-Resonators zeigt ein Vergleich, dass lineare und nichtlineare Anregungen zu konsistenten PL-Spektren führen, wobei die nichtlineare, gepulste Anregung zu einer

verringerten Halbwertsbreite und erhöhten Intensität der Moden führt.

Daraufhin wurden die photonischen Eigenschaften der PhC-Membranen gezielt angepasst, um eine Verstärkung der spontanen Emission im UV-Bereich knapp unterhalb der elektronischen Bandlücke von ZnO zu erreichen. Hier wurde gezeigt, dass die dispersiven Simulationen in sehr guter Übereinstimmung den Verlauf der photonischen Bandkanten abbilden, der durch eine Änderung des Lochradius induziert wurde. Die daraus resultierende Verschiebung der Modenpositionen konnte im weiteren Verlauf an verschiedenen Resonator-Typen sowohl im linearen, als auch im nichtlinearen Regime experimentell demonstriert werden. Dabei ermöglichen kleinste Variationen der Lochradien von etwa 1 nm über einen breiten Bereich von Radienverhältnissen (33 % bis 42,2 %) die Verschiebung der Moden-Energien mit Schrittweiten von etwa 10 meV. Anhand eines Arrays aus H1-PhC-Membranen konnte gezeigt werden, dass dieses Feintuning in Kombination mit einer Variation des Gitterparameters einen breiten Energiebereich abdeckt und zu einer maßgeschneiderten UV-Emission führt.

Aufgrund der demonstrierten präzisen Steuerbarkeit und durch die im Vergleich zu reinem ZnO um den Faktor 5,3 verstärkte spontane Emission, die nicht nur in Form von deutlich sichtbaren Resonator-Moden, sondern sogar bei der Energie der DAP-Übergänge beobachtet wurde, bilden diese Experimente eine vielversprechende Basis für die Anwendung der PhC-Membranen als IR-getriebene UV-Quellen.

Zusammenfassung und Ausblick

IM Rahmen dieser Arbeit wurden erfolgreich freistehende, ZnO-basierte PhC-Membranen mit maßgeschneiderten optischen Eigenschaften theoretisch beschrieben, hergestellt und charakterisiert. Die Verwendung eines zuvor thermisch oxidierten Si-Substrats beim MBE-Wachstum der ZnO-Schichten ermöglicht dabei das Freistellen der Membran aus SiO₂ und ZnO durch selektives reaktives Ionenätzen von Si. Aufgrund des somit geschaffenen Brechungsindexkontrastes in vertikaler Richtung ist in Kombination mit der lateralen PhC-Struktur ein 3D Lichteinschluss innerhalb von PhC-Resonatoren erzielt worden. Mittels Anpassung der Geometrieparameter der PhCs resultiert dieser in maßgeschneiderten photonischen Resonator-Moden, die im PL-Spektrum eine Verstärkung der Emission nahe der elektronischen Bandkante von ZnO ermöglichen. Letzteres erlaubt sowohl die lineare Anregung mit UV-Strahlung, als auch die nichtlineare Anregung mittels Drei-Photonen-Absorption.

Um dies zu erreichen, wurden zunächst umfassende Simulationen in der Frequenz-Domäne mit dem Programm MPB durchgeführt, um die Einflüsse der PhC-Membran-Geometrie auf die PBG zu untersuchen. Dabei zeigt sich mit zunehmender ZnO-Dicke zunächst eine ansteigende Größe der PBG, bis diese ab einer spezifischen Dicke durch Moden höherer Ordnung rapide reduziert wird. Diese kritische Schichtdicke wird maßgeblich vom Gitterparameter a , aber auch vom Radien-Abstand-Verhältnis r/a beeinflusst und liegt für den relevanten Bereich stets oberhalb der herstellbaren ZnO-Dicke. Insgesamt konnte durch die Variation der Parameter eine maximal erreichbare relative Größe der PBG von 13 % (bezogen auf die Energie in der Mitte der Bandlücke) für das vorliegende Schichtsystem bestimmt werden.

Für die Erzeugung und Variation maßgeschneiderter Resonanzen ist eine möglichst präzise Vorhersage der spektralen Position der photonischen Bandkanten essentiell. Vor

allem in der Nähe der elektronischen Bandlücke von ZnO muss daher aufgrund der ansteigenden Absorption die Materialdispersion in den Simulationen berücksichtigt werden. Da MPB jedoch als Eingabeparameter nur konstante Werte für die dielektrische Funktion erlaubt, wurde hierfür ein iterativer Algorithmus entworfen, welcher die zuvor mittels spektroskopischer Ellipsometrie bestimmten dielektrischen Funktionen der einzelnen Schichten implementiert und in einer exzellenten Übereinstimmung mit den gemessenen PL-Spektren resultiert.

ZnO dient für die PhC-Membranen als Emitterschicht, wird hier aber auf amorphem SiO₂ gewachsen, was in einer rotverschobenen Hauptemission resultiert. Um eine möglichst hochenergetische PL zu erzielen, wurde deshalb bei der Herstellung zunächst die Qualität der ZnO-Schicht durch Optimierungen des Wachstumsprozesses gesteigert. Eine deutliche Verringerung der Defektlumineszenz (DLE, GBE und DAP), welche durch thermisches Ausheilen (*in situ* und *ex situ*) und einen zweistufigen Wachstumsprozess mit angepassten Materialflüssen und Temperaturen erreicht wird, führt hier zu einem Intensitätsmaximum der PL bei der NBE.

Darüber hinaus sind insgesamt drei verschiedene Prozessabfolgen zur Herstellung der PhC-Membranen entwickelt worden. Die Strukturierung dieses Schichtsystems erfolgt dabei durch hochauflösende Elektronenstrahlolithografie und anschließendes reaktives Ionenätzen, welches einen anisotropen Strukturübertrag ermöglicht. Das Freistellen der Membran, welches bei typischen ZnO-Substraten wie Saphir aufgrund zu geringer Ätzselektivität nicht möglich ist, konnte durch die Entwicklung eines auf SF₆ basierenden, isotropen Plasmaprozesses erzielt werden. Dieser ermöglicht ein selektives Ätzen des Si-Substrats, bei dem die ZnO-Schicht durch das SiO₂ geschützt wird. Zusätzlich lithografierte, breite Streifen am Rand der PhC-Struktur erhöhen dabei den Si-Abtrag und steigern somit effektiv die Haltbarkeit der Hartmaske.

In Verbindung mit ZnO zeigt sich allerdings beim reaktiven Ionenätzen die Entstehung von Ablagerungen durch Reaktionsprodukte, zu deren Vermeidung die jeweils benötigte Prozessdauer vor jedem Ätzen präzise bestimmt wird und weitere Plasmaprozesse zur Entfernung eingesetzt werden. Dadurch ist dieser Ansatz mit hohem Aufwand und einem verbleibenden Risiko von unerwünschten Ablagerungen verbunden, die mittels Austausch des reaktiven ZnO-Ätzprozesses durch einen inerten Sputter-Prozess deutlich reduziert werden. Dieser *Top-Down*-Prozess (Typ A) resultiert in ZnO-basierten PhC-Membranen hoher Qualität, die sich hauptsächlich durch äußerst zylinderförmige Löcher und eine

geringe Oberflächenrauheit auszeichnen. Aufgrund des Sputter-Prozesses verringert sich hier allerdings die prozessierbare ZnO-Dicke von etwa 60 nm auf 45 nm und die maximal möglichen Lochradien-Abstand-Verhältnisse auf etwa 32 %.

Als Alternative wurden die gewonnenen Erkenntnisse auf einen *Bottom-Up*-Prozess (Typ B) übertragen, bei dem zuvor strukturierte PhC-Membranen aus SiO₂ mit ZnO überwachsen werden. Die deutlich reduzierte Anzahl an Prozessschritten und die damit verbundene Steigerung der Reproduzierbarkeit steht hier einer verringerten Qualität der PhC-Struktur aufgrund des Korn-Wachstums von ZnO gegenüber. Dadurch ist vor allem bei Strukturen mit kleinen Gitterparametern das minimal sinnvolle Radien-Abstand-Verhältnis deutlich größer als für den *Top-Down*-Prozess. Zusammen kann jedoch ein Bereich von 24 % bis 42 % abgedeckt werden. Durch den Verzicht auf thermisches Ausheilen weist das Maximum der UV-Emission hier eine geringe Rotverschiebung von etwa 50 meV auf.

Im direkten Vergleich der PL eines H2-Resonators unter linearer Anregung zeigt die PhC-Membran vom Typ A mit $Q_A = 328$ einen höheren Gütefaktor als die vom Typ B, bei der ein Wert von $Q_B = 231$ bestimmt wurde. Eine umfassende Analyse der Verlustmechanismen dieser beiden Membran-Typen führt diesen Unterschied primär auf eine erhöhte Materialabsorption im Bereich der GBE durch das fehlende thermische Ausheilen zurück, während beim Typ A die intrinsischen Verluste durch die dünne ZnO-Schicht dominieren. Die deutlich erkennbaren Qualitätsunterschiede bezüglich der Rauheit der Lochflanken führen zwar zu einem potentiell deutlich erhöhten Verlust beim Typ B, allerdings sind diese in beiden Fällen nicht die limitierenden Faktoren. Der größten Gütefaktoren wurden für H3-Resonatoren des Typs B beobachtet, mit einem Maximum von $Q_{B,max} = 472$.

Darüber hinaus konnte für beide PhC-Membrantypen die Anregung von Resonator-Moden konsistent sowohl mit einem Dauerstrichlaser ($\lambda = 325$ nm), als auch durch gepulste NIR-Laserstrahlung ($\lambda \approx 1040$ nm) im Femtosekundenbereich demonstriert werden. Mithilfe der dispersiven Simulationen wurde zudem die Größe und energetische Position der PBG gezielt angepasst, um eine Verstärkung der spontanen Emission im UV-Bereich knapp unterhalb der elektronischen Bandlücke von ZnO zu erzeugen. Dabei erlauben beide Herstellungsansätze eine feine Variation der PhC-Geometrie, wodurch Verschiebungen der Moden mit Schrittweiten von etwa 10 meV erzielt wurden, die an verschiedenen Resonatortypen gezeigt werden konnte. Ferner wurde durch eine schmale PBG in Verbindung mit H1-Resonatoren die Ausbildung von nur einer Resonator-Mode ermöglicht, was vor allem für die Anwendung als UV-Quelle vielversprechend ist. Neben

der Möglichkeit, die Hauptemission dadurch feinschrittig zu verschieben, konnte dabei eine Verstärkung gegenüber dem unstrukturierten Bereich um den Faktor 5,3 für eine Mode erzielt werden, deren spektrale Position mit der DAP-Emission des ZnOs übereinstimmt.

Insgesamt wurde eine exzellente Kontrolle der Emission über eine gezielte Feinabstimmung der Resonator-Moden erreicht. Aufgrund der herausragenden nichtlinearen Eigenschaften von ZnO wird die Anregung mittels IR-Laserquellen ermöglicht, die im Allgemeinen kompakter und kostengünstiger herzustellen sind als entsprechende UV-Quellen. Die Verwendung von Si-Substraten erhöht zudem die Kompatibilität zum wachsenden Feld der Silizium-Photonik. Durch die vorliegende Arbeit ist somit eine solide Basis für den zukünftigen Einsatz von ZnO-basierten PhC-Membranen als IR-getriebene UV-Quellen in integrierten optischen Schaltkreisen geschaffen.

Im Hinblick auf weiterführende Untersuchungen und Optimierungen, soll an dieser Stelle abschließend ein Ausblick auf potentielle Vorhaben gegeben werden. Ein erster Ansatz zur Optimierung wäre die weitere Steigerung der ZnO-Qualität beim Typ B. Da der Gütefaktor hier hauptsächlich durch Absorptionsverluste limitiert ist, kann ein nachträgliches thermisches Ausheilen in Erwägung gezogen werden. Dabei sollten aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten die Temperaturrampen gering gewählt werden, weshalb der beim Typ A eingesetzte RTA-Prozess ausscheidet. Zur Steigerung der Stabilität könnte zudem die Dicke der thermischen SiO₂-Schicht geringfügig erhöht werden. Um auch hier ein symmetrisches Brechungsindexprofil zu erhalten, wäre ein gerichteter Abscheidungsprozess, wie zum Beispiel die Sputter-Deposition, mit einem großen Abstand zur Probe nötig, um ein Zuwachsen der Löcher zu minimieren. Zur weiteren Steigerung des Gütefaktors, insbesondere bei Typ A, kann der Resonator durch Anpassung der unmittelbar angrenzenden Löcher auf eine optimierte Modenverteilung abgestimmt werden [147]. Dieser Ansatz ist vor allem dann erfolgsversprechend, wenn Material- oder herstellungsbedingte Einflüsse auf die optischen Verluste minimiert sind.

Durch Resonator-Moden deutlich höherer Güte ist es dann potentiell möglich, Photon-Exziton-Polaritonen zu erzeugen, wenn die Mode in Resonanz mit einem Exzitonübergang im ZnO gebracht wird. Ein solches Kondensat wäre nicht nur für die Herstellung eines Polariton-Lasers interessant, sondern stellt auch ein vielversprechendes System zur Erforschung der Auswirkungen dieser Resonanz auf die nichtlinearen Suszeptibilitäten dar. Denkbar wäre es auch, die Anregungsenergie bei nichtlinearer Anregung auf die Resonator-Moden abzustimmen, um eine zusätzliche Verstärkung zu erzielen. Die

nichtlineare Wechselwirkung könnte darüber hinaus durch eine Erhöhung der Exzitonbindungsenergie gesteigert werden [154], was über den Einsatz von ZnO/(Zn,Mg)O-Quantentöpfen, die auf Si-Substraten gewachsen werden [155], umgesetzt werden kann. Die entwickelten ZnO-basierten PhC-Membranen legen somit nicht nur den Grundstein für kostengünstige UV-Emitter in integrierten, optischen Schaltkreisen, sondern schaffen auch aussichtsreiche und zukunftsreiche Forschungsmöglichkeiten in der Photonik.

1. T. H. Maiman, *Stimulated Optical Radiation in Ruby*, Nature **187**, 493 (1960).
2. E. Lee und P. Boulton, *The Principles and Performance of Hubnet: A 50 Mbit/s Glass Fiber Local Area Network*, IEEE J. Sel. Areas Commun. **1**, 711 (1983).
3. E. Yablonovitch, *Photonic band-gap structures*, J. Opt. Soc. Am. B **10**, 283 (1993).
4. P. Vukusic und J. R. Sambles, *Photonic structures in biology*, Nature **424**, 852 (2003).
5. J. Jewell, J. Harbison, A. Scherer *et al.*, *Vertical-cavity surface-emitting lasers: Design, growth, fabrication, characterization*, IEEE J. Quantum Electron. **27**, 1332 (1991).
6. F. Delorme, G. Alibert, P. Boulet *et al.*, *High reliability of high-power and widely tunable 1.55- μm distributed Bragg reflector lasers for WDM applications*, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **3**, 607 (1997).
7. H. Míguez, C. López, F. Meseguer *et al.*, *Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO₂ spheres*, Appl. Phys. Lett. **71**, 1148 (1997).
8. S.-Y. Lin, E. Chow, V. Heatala *et al.*, *Experimental Demonstration of Guiding and Bending of Electromagnetic Waves in a Photonic Crystal*, Science **282**, 274 (1998).
9. S. Y. Lin, E. Chow, J. Bur *et al.*, *Low-loss, wide-angle Y splitter at $\approx 1.6\text{-}\mu\text{m}$ wavelengths built with a two-dimensional photonic crystal*, Opt. Lett. **27**, 1400 (2002).
10. J. Zhou, H. Tian, D. Yang *et al.*, *Low-loss, efficient, wide-angle 1 \times 4 power splitter at $\sim 1.55\ \mu\text{m}$ wavelengths for four play applications built with a monolithic photonic crystal slab*, Appl. Opt. **53**, 8012 (2014).
11. K. Nozaki, T. Tanabe, A. Shinya *et al.*, *Sub-femtojoule all-optical switching using a photonic-crystal nanocavity*, Nat. Photonics **4**, 477 (2010).
12. Y. A. Vlasov, M. O'Boyle, H. F. Hamann *et al.*, *Active control of slow light on a chip with photonic crystal waveguides*, Nature **438**, 65 (2005).
13. M. V. Bhalerao, S. S. Sonavane und V. Kumar, *A Survey of Wireless Communication Using Visible Light*, Int. J. Adv. Eng. Technol. Visible Light Commun. **5**, 2231 (2013).
14. M. Uysal und H. Nouri, *Optical Wireless Communications - An Emerging Technology*. 16th Int. Conf. Transparent Opt. Networks. IEEE, 2014, 1.

15. X. Sun, Z. Zhang, A. Chaaban *et al.*, *71-Mbit/s ultraviolet-B LED communication link based on 8-QAM-OFDM modulation*, *Opt. Express* **25**, 23267 (2017).
16. D. Néel, S. Sergent, M. Mexis *et al.*, *AlN photonic crystal nanocavities realized by epitaxial conformal growth on nanopatterned silicon substrate*, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 261106 (2011).
17. S. Blumenthal, M. Bürger, A. Hildebrandt *et al.*, *Fabrication and characterization of two-dimensional cubic AlN photonic crystal membranes containing zinblendende GaN quantum dots*, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **13**, 292 (2016).
18. M. Zamfirescu, A. Kavokin, B. Gil *et al.*, *ZnO as a material mostly adapted for the realization of room-temperature polariton lasers*, *Phys. Rev. B* **65**, 161205 (2002).
19. C. Sturm, H. Hilmer, R. Schmidt-Grund *et al.*, *Observation of strong exciton–photon coupling at temperatures up to 410 K*, *New J. Phys.* **11**, 073044 (2009).
20. S. Halm, S. Kalusniak, S. Sadofev *et al.*, *Strong exciton-photon coupling in a monolithic ZnO/(Zn,Mg)O multiple quantum well microcavity*, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 181121 (2011).
21. P. Kröger, M. Ruth, N. Weber *et al.*, *Carrier localization in ZnO quantum wires*, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 263114 (2012).
22. T. Guillet, C. Brimont, P. Valvin *et al.*, *Laser emission with excitonic gain in a ZnO planar microcavity*, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 211105 (2011).
23. A. J. Morfa, B. C. Gibson, M. Karg *et al.*, *Single-Photon Emission and Quantum Characterization of Zinc Oxide Defects*, *Nano Lett.* **12**, 949 (2012).
24. K. Chung, T. J. Karle, A. Khalid *et al.*, *Room-temperature single-photon emission from zinc oxide nanoparticle defects and their in vitro photostable intrinsic fluorescence*, *Nanophotonics* **6**, 269 (2017).
25. T. Guillet, M. Mexis, J. Levrat *et al.*, *Polariton lasing in a hybrid bulk ZnO microcavity*, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 161104 (2011).
26. T.-C. Lu, Y.-Y. Lai, Y.-P. Lan *et al.*, *Room temperature polariton lasing vs photon lasing in a ZnO-based hybrid microcavity*, *Opt. Express* **20**, 5530 (2012).
27. D. C. Dai, S. J. Xu, S. L. Shi *et al.*, *Efficient multiphoton-absorption-induced luminescence in single-crystalline ZnO at room temperature*, *Opt. Lett.* **30**, 3377 (2005).
28. M. Soljacić und J. D. Joannopoulos, *Enhancement of nonlinear effects using photonic crystals*, *Nat. Mater.* **3**, 211 (2004).
29. S. Valligatla, A. Chiasera, S. Varas *et al.*, *Optical field enhanced nonlinear absorption and optical limiting properties of 1-D dielectric photonic crystal with ZnO defect*, *Opt. Mater. (Amst)*. **50**, 229 (2015).

30. Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu *et al.*, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
31. X. Wu, A. Yamilov, X. Liu *et al.*, *Ultraviolet photonic crystal laser*, Appl. Phys. Lett. **85**, 3657 (2004).
32. A. Yamilov, X. Wu, X. Liu *et al.*, *Self-optimization of optical confinement in an ultraviolet photonic crystal slab laser*, Phys. Rev. Lett. **96**, 2 (2006).
33. A. Yamilov, X. Wu und H. Cao, *Photonic band structure of ZnO photonic crystal slab laser*, J. Appl. Phys. **98**, 103102 (2005).
34. R. Aad, L. Divay, A. Bruyant *et al.*, *Leaky mode analysis of luminescent thin films: The case of ZnO on sapphire*, J. Appl. Phys. **112** (2012).
35. S. Pearton, W. Lim, F. Ren *et al.*, *Wet Chemical Etching of Wide Bandgap Semiconductors – GaN, ZnO and SiC*, ECS Trans. **6**, 501 (2007).
36. M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov *et al.*, *Fabrication of inverted opal ZnO photonic crystals by atomic layer deposition*, Appl. Phys. Lett. **86**, 151113 (2005).
37. E. Chow, S. Y. Lin, S. G. Johnson *et al.*, *Three-dimensional control of light in a two-dimensional photonic crystal slab*. Nature **407**, 983 (2000).
38. B. E. A. Saleh und M. C. Teich, *Grundlagen der Photonik*. 2. Auflage. Wiley-VCH, 2008.
39. J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn *et al.*, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light - Second Edition*. Princeton University Press, 2011.
42. F. Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, Zeitschrift für Phys. **52**, 555 (1929).
41. N. W. Ashcroft und D. N. Mermin, *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012.
43. R. D. Meade, K. D. Brommer, A. M. Rappe *et al.*, *Existence of a photonic band gap in two dimensions*, Appl. Phys. Lett. **61**, 495 (1992).
45. J. Joannopoulos, P. R. Villeneuve und S. Fan, *Photonic crystals*, Solid State Commun. **102**, 165 (1997).
46. J.-M. Lourtioz, H. Benisty, V. Berger *et al.*, *Photonic Crystals*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005.
47. M. Loncar, T. Doll, J. Vuckovic *et al.*, *Design and fabrication of silicon photonic crystal optical waveguides*, J. Light. Technol. **18**, 1402 (2000).
48. M. Tokushima, H. Kosaka, A. Tomita *et al.*, *Lightwave propagation through a 120° sharply bent single-line-defect photonic crystal waveguide*, Appl. Phys. Lett. **76**, 952 (2000).

49. M. F. Yanik, S. Fan, M. Soljačić *et al.*, *All-optical transistor action with bistable switching in a photonic crystal cross-waveguide geometry*, *Opt. Lett.* **28**, 2506 (2003).
50. Y. Yamaguchi, S. Jeon, B.-S. Song *et al.*, *Analysis of Q-factors of structural imperfections in triangular cross-section nanobeam photonic crystal cavities*, *J. Opt. Soc. Am. B* **32**, 1792 (2015).
51. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics (Third Edition)*. Burlington: Academic Press, 2008.
52. W. Kozlovsky, C. Nabors und R. Byer, *Efficient second harmonic generation of a diode-laser-pumped CW Nd:YAG laser using monolithic MgO:LiNbO₃ external resonant cavities*, *IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 913 (1988).
53. H. Morkoç und Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH, 2009.
54. C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag *et al.*, *Zinc Oxide*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
55. H. Franke, C. Sturm, R. Schmidt-Grund *et al.*, *Ballistic propagation of exciton–polariton condensates in a ZnO-based microcavity*, *New J. Phys.* **14**, 013037 (2012).
56. H. Cao, J. Y. Wu, H. C. Ong *et al.*, *Second harmonic generation in laser ablated zinc oxide thin films*, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 572 (1998).
57. M. Henini, *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production*. Elsevier Science, 2012.
58. E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern *et al.*, *High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition*, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3901 (2003).
59. T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara *et al.*, *Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization*, *J. Cryst. Growth* **214**, 72 (2000).
60. H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik*. 7. Aufl. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
61. A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan *et al.*, *First-principles study of native point defects in ZnO*, *Phys. Rev. B* **61**, 15019 (2000).
62. F. H. Leiter, H. R. Alves, A. Hofstaetter *et al.*, *The oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO*, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **226**, 5 (2001).
63. W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager *et al.*, *Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 1 (2005).
64. A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan *et al.*, *Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO*, *Phys. Rev. B* **70**, 1 (2004).
65. W. Ungier und M. Suffczynski, *Phonon replicas of bound exciton recombination*, *Phys. Rev. B* **18**, 4390 (1978).

66. K. Thonke, T. H. Gruber, N. Teofilov *et al.*, *Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material*, Phys. B Condens. Matter **308-310**, 945 (2001).
67. B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann *et al.*, *Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO*, Phys. Status Solidi Basic Res. **241**, 231 (2004).
68. K. Koha, *Kimmon HeCd-Lasers*. URL: http://www.kimmon.com/HeCd_Lasers.html (besucht am 20.08.2018).
69. S. G. Lipson, H. Lipson und D. S. Tannhauser, *Optical Physics*. Cambridge University Press, 1995.
70. B. A. Joyce, *Molecular beam epitaxy*, Reports Prog. Phys. **48**, 1637 (1985).
71. M. Ruth, *Photonische Resonatoren aus ZnO-basierten Heterostrukturen*. Dissertation, Universität Paderborn, 2014.
72. F. C. Frank und J. H. van der Merwe, *One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory*, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. **198**, 205 (1949).
73. M. Volmer und A. Weber, *Keimbildung in übersättigten Gebilden*, Zeitschrift für Phys. Chemie **119U** (1926).
74. I. N. Stranski und L. Krastanow, *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*, Monatshefte für Chemie **71**, 351 (1937).
75. K. Biswas und S. Kal, *Etch characteristics of KOH, TMAH and dual doped TMAH for bulk micromachining of silicon*, Microelectronics J. **37**, 519 (2006).
76. S. Somekh, *Introduction to ion and plasma etching*, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 1003 (1976).
77. C. M. Melliar-Smith, *Ion etching for pattern delineation*, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 1008 (1976).
78. J. A. Bondur, *Dry process technology (reactive ion etching)*, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 1023 (1976).
79. Y. Eliezer und S. Eliezer, *The Fourth State of Matter: An Introduction to the Physics of Plasma*. Taylor & Francis, 1989.
80. R. A. Heinecke, *Control of relative etch rates of SiO₂ and Si in plasma etching*, Solid. State. Electron. **18**, 1146 (1975).
81. H. W. Lehmann und R. Widmer, *Profile control by reactive sputter etching*, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 319 (1978).
82. A. A. Ayón, R. L. Bayt und K. S. Breuer, *Deep reactive ion etching: a promising technology for micro- and nanosatellites*, Smart Mater. Struct. **10**, 1135 (2001).
83. R. J. Shul und S. J. Pearton, *Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques*. Springer, 2000.

84. S. P. Hoffmann, M. Albert, N. Weber *et al.*, *Tailored UV Emission by Nonlinear IR Excitation from ZnO Photonic Crystal Nanocavities*, ACS Photonics **5**, 1933 (2018).
85. J. Zhu, B. Lin, X. Sun *et al.*, *Heteroepitaxy of ZnO film on Si (111) substrate using a 3C-SiC buffer layer*, Thin Solid Films **478**, 218 (2005).
86. M. Ruth und C. Meier, *Scaling coefficient for three-dimensional grain coalescence of ZnO on Si(111)*, Phys. Rev. B **86**, 224108 (2012).
87. M. Ruth und C. Meier, *Structural enhancement of ZnO on SiO₂ for photonic applications*, AIP Adv. **3**, 072114 (2013).
88. M. Hammer, *1-D mode solver for dielectric multilayer slab waveguides*. URL: <http://www.computational-photonics.eu/oms.html> (besucht am 01. 12. 2017).
89. S. Johnson und J. Joannopoulos, *Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis*. Opt. Express **8**, 173 (2001).
90. H. Yoshikawa und S. Adachi, *Optical Constants of ZnO*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 6237 (1997).
44. S. G. Johnson, S. Fan, P. R. Villeneuve *et al.*, *Guided modes in photonic crystal slabs*, Phys. Rev. B **60**, 5751 (1999).
91. L. Van Hove, *The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal*, Phys. Rev. **89**, 1189 (1953).
92. K. Busch und S. John, *Photonic band gap formation in certain self-organizing systems*, Phys. Rev. E **58**, 3896 (1998).
93. T. Weiland, *A discretization method for the solution of Maxwell's equations for six-component Fields*, Electron. Commun. AEUE **31**, 116 (1977).
94. M. Scharrer, A. Yamilov, X. Wu *et al.*, *Ultraviolet lasing in high-order bands of three-dimensional ZnO photonic crystals*, Appl. Phys. Lett. **88**, 3 (2006).
95. L. Ondič und I. Pelant, *Efficient light amplification in low gain materials due to a photonic band edge effect*, Opt. Express **20**, 7071 (2012).
96. Y. Chen, D. Bagnall, Z. Zhu *et al.*, *Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane (0 0 0 1) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth **181**, 165 (1997).
97. A. El-Shaer, A. C. Mofor, A. Bakin *et al.*, *High-quality ZnO layers grown by MBE on sapphire*, Superlattices Microstruct. **38**, 265 (2005).
98. M. A. L. Johnson, S. Fujita, W. H. Rowland *et al.*, *MBE growth and properties of ZnO on sapphire and SiC substrates*, J. Electron. Mater. **25**, 855 (1996).
99. H. Ju Ko, Y. Chen, S. Ku Hong *et al.*, *MBE growth of high-quality ZnO films on epi-GaN*, J. Cryst. Growth **209**, 816 (2000).

100. R. Legtenberg, *Anisotropic Reactive Ion Etching of Silicon Using SF₆/O₂/CHF₃ Gas Mixtures*, J. Electrochem. Soc. **142**, 2020 (1995).
101. N. Weber, S. P. Hoffmann, M. Albert *et al.*, *Efficient frequency conversion by combined photonic-plasmonic mode coupling*, J. Appl. Phys. **123**, 103101 (2018).
102. S. P. Hoffmann, M. Albert und C. Meier, *Fabrication of fully undercut ZnO-based photonic crystal membranes with 3D optical confinement*, Superlattices Microstruct. **97**, 397 (2016).
103. C. Golla, *Morphologische und dielektrische Eigenschaften von Oxidschichten auf Silizium*. Bachelorarbeit, Universität Paderborn, 2016.
104. W. Kern und J. E. Soc, *The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology*, J. Electrochem. Soc. **137**, 1887 (1990).
105. H. C. Evitts, H. W. Cooper und S. S. Flaschen, *Rates of Formation of Thermal Oxides of Silicon*, J. Electrochem. Soc. **111**, 688 (1964).
106. B. E. Deal und A. S. Grove, *General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon*, J. Appl. Phys. **36**, 3770 (1965).
107. M. Ruth, T. Zentgraf und C. Meier, *Blue-green emitting microdisks using low-temperature-grown ZnO on patterned silicon substrates*, Opt. Express **21**, 25517 (2013).
108. J. F. Cordaro, Y. Shim und J. E. May, *Bulk electron traps in zinc oxide varistors*, J. Appl. Phys. **60**, 4186 (1986).
109. Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-j. J. Koh *et al.*, *Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization*, J. Appl. Phys. **84**, 3912 (1998).
110. H. J. Ko, T. Yao, Y. Chen *et al.*, *Investigation of ZnO epilayers grown under various Zn/O ratios by plasma-assisted molecular-beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **92**, 4354 (2002).
111. Y. Chen, H.-J. Ko, S.-K. Hong *et al.*, *Layer-by-layer growth of ZnO epilayer on Al₂O₃(0001) by using a MgO buffer layer*, Appl. Phys. Lett. **76**, 559 (2000).
112. C. A. Bader, F. Zeuner, M. H. W. Bader *et al.*, *Nonlinear optical sub-bandgap excitation of ZnO-based photonic resonators*, J. Appl. Phys. **118**, 213105 (2015).
113. A. El-Shaer, A. Bakin, A. Che Mofor *et al.*, *Layer by layer growth of ZnO on (0001) sapphire substrates by radical-source molecular beam epitaxy*, Superlattices Microstruct. **42**, 158 (2007).
114. F. Vigué, P. Vennéguès, C. Deparis *et al.*, *Growth modes and microstructures of ZnO layers deposited by plasma-assisted molecular-beam epitaxy on (0001) sapphire*, J. Appl. Phys. **90**, 5115 (2001).

115. H. J. Ko, S. K. Hong, Y. Chen *et al.*, *A challenge in molecular beam epitaxy of ZnO: Control of material properties by interface engineering*, Thin Solid Films **409**, 153 (2002).
116. B. D. Pant und U. S. Tandon, *Etching of Silicon Nitride in CCl₂F₂, CHF₃, SiF₄, and SF₆ Reactive Plasma: A Comparative Study*, Plasma Chem. Plasma Process. **19**, 545 (1999).
117. C. Gatzert, A. W. Blakers, P. N. K. Deenapanray *et al.*, *Investigation of reactive ion etching of dielectrics and Si in CHF₃/O₂ or CHF₃/Ar for photovoltaic applications*, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **24**, 1857 (2006).
118. S. Hicks, S. Murad, I. Sturrock *et al.*, *Improving the resistance of PECVD silicon nitride to dry etching using an oxygen plasma*, Microelectron. Eng. **35**, 41 (1997).
119. C. Reyes-Betanzo, S. Moshkalyov, M. A. Cotta *et al.*, *Plasma Etching of Silicon Nitride with High Selectivity over Silicon Oxide and Silicon in Fluorine Containing Plasmas*. J1 - Int. Symp. Plasma Process. XIV Dielectr. Sci. Technol. Temp. Mater. 2002.
120. T. Nishida, M. Notomi, R. Iga *et al.*, *Quantum Wire Fabrication by E-Beam Lithography Using High-Resolution and High-Sensitivity E-Beam Resist ZEP-520*, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 4508 (1992).
121. S. Thoms und D. S. Macintyre, *Investigation of CSAR 62, a new resist for electron beam lithography*, J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom. **32**, 06FJ01 (2014).
122. K. Kurihara, K. Iwadate, H. Namatsu *et al.*, *An Electron Beam Nanolithography System and its Application to Si Nanofabrication*, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 6940 (1995).
123. T. H. P. Chang, *Proximity effect in electron-beam lithography*, J. Vac. Sci. Technol. **12**, 1271 (1975).
124. D. A. Czaplewski, D. R. Tallant, G. A. Patrizi *et al.*, *Improved etch resistance of ZEP 520A in reactive ion etching through heat and ultraviolet light treatment*, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **27**, 581 (2009).
125. J. Dulak, *Etch mechanism in the reactive ion etching of silicon nitride*, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **9**, 775 (1991).
126. J. Regis, A. Joshi, T. Lill *et al.*, *Reactive ion etch of silicon nitride spacer with high selectivity to oxide*. IEEE/SEMI Adv. Semicond. Manuf. Conf. Work. ASMC 97 Proc. 1997, 252.
127. H. Jansen, M. de Boer, R. Wiegerink *et al.*, *RIE lag in high aspect ratio trench etching of silicon*, Microelectron. Eng. **35**, 45 (1997).

128. G. S. Oehrlein, *Fluorocarbon high-density plasmas. II. Silicon dioxide and silicon etching using CF_4 and CHF_3* , J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **12**, 333 (1994).
129. N. R. Rueger, *Role of steady state fluorocarbon films in the etching of silicon dioxide using CHF_3 in an inductively coupled plasma reactor*, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **15**, 1881 (1997).
130. M. Schaepkens, T. E. F. M. Standaert, N. R. Rueger *et al.*, *Study of the SiO_2 -to- Si_3N_4 etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO_2 -to-Si mechanism*, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **17**, 26 (1999).
131. M. J. Sowa, M. E. Littau, V. Pohray *et al.*, *Fluorocarbon polymer deposition kinetics in a low-pressure, high-density, inductively coupled plasma reactor*, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **18**, 2122 (2000).
132. S. J. Pearton und D. P. Norton, *Dry Etching of Electronic Oxides, Polymers, and Semiconductors*, Plasma Process. Polym. **2**, 16 (2005).
133. M. Mehta, M. Ruth, K. A. Piegdon *et al.*, *Inductively coupled plasma reactive ion etching of bulk ZnO single crystal and molecular beam epitaxy grown ZnO films*, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **27**, 2097 (2009).
134. H. E. G. Arnot, R. W. Glew, G. Schiavini *et al.*, *Selective etching of InP and InGaAsP over AlInAs using CH_4/H_2 reactive ion etching*, Appl. Phys. Lett. **62**, 3189 (1993).
135. J. Y. Guo, F. Gitzhofer und M. I. Boulos, *Induction plasma synthesis of ultrafine SiC powders from silicon and CH_4* , J. Mater. Sci. **30**, 5589 (1995).
136. Z. An, R. K. Y. Fu, P. Chen *et al.*, *Silicon carbide formation by methane plasma immersion ion implantation into silicon*, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **21**, 1375 (2003).
137. M. A. Blauw, T. Zijlstra und E. van der Drift, *Balancing the etching and passivation in time-multiplexed deep dry etching of silicon*, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **19**, 2930 (2001).
138. P. Harvey-Collard, A. Jaouad, D. Drouin *et al.*, *Inductively Coupled Plasma etching of amorphous silicon nanostructures over nanotopography using C_4F_8/SF_6 chemistry*, Microelectron. Eng. **110**, 408 (2013).
139. A. A. Ayón, *Influence of Coil Power on the Etching Characteristics in a High Density Plasma Etcher*, J. Electrochem. Soc. **146**, 2730 (1999).
140. H. K. Lee, K. S. Chung und J. S. Yu, *Selective Etching of Thick Si_3N_4 , SiO_2 and Si by Using CF_4/O_2 and C_2F_6 Gases with or without O_2 or Ar Addition*, J. Korean Phys. Soc. **54**, 1816 (2009).

141. S. Kim und H. Jeon, *Characteristics of the post-etch polymer residues formed at the via hole and polymer removal using a semi-aqueous stripper*, J. Korean Phys. Soc. **49**, 1991 (2006).
142. Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, E. R. Taylor *et al.*, *Thermophysical Properties of Matter*. IFI/Plenum, 1977.
143. L. V. Rodríguez-de Marcos, J. I. Larruquert, J. A. Méndez *et al.*, *Self-consistent optical constants of SiO₂ and Ta₂O₅ films*, Opt. Mater. Express **6**, 3622 (2016).
144. J. Canny, *A Computational Approach to Edge Detection*, IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell. **PAMI-8**, 679 (1986).
145. M. Borselli, T. J. Johnson und O. Painter, *Beyond the Rayleigh scattering limit in high-Q silicon microdisks: theory and experiment*, Opt. Express **13**, 1515 (2005).
146. S. Hughes, L. Ramunno, J. F. Young *et al.*, *Extrinsic Optical Scattering Loss in Photonic Crystal Waveguides: Role of Fabrication Disorder and Photon Group Velocity*, Phys. Rev. Lett. **94**, 033903 (2005).
147. H. Sekoguchi, Y. Takahashi, T. Asano *et al.*, *Photonic crystal nanocavity with a Q-factor of ~9 million*, Opt. Express **22**, 916 (2014).
148. R. C. Rai, M. Guminiak, S. Wilser *et al.*, *Elevated temperature dependence of energy band gap of ZnO thin films grown by e-beam deposition*, J. Appl. Phys. **111**, 073511 (2012).
149. Y. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica **34**, 149 (1967).
150. M. Lafrentz, D. Brunne, A. V. Rodina *et al.*, *Second-harmonic generation spectroscopy of excitons in ZnO*, Phys. Rev. B **88**, 235207 (2013).
151. M. Okano, T. Yamada, J. Sugisaka *et al.*, *Analysis of two-dimensional photonic crystal L-type cavities with low-refractive-index material cladding*, J. Opt. **12**, 075101 (2010).
152. A. F. Koenderink, M. Kafesaki, C. M. Soukoulis *et al.*, *Spontaneous emission in the near field of two-dimensional photonic crystals*, Opt. Lett. **30**, 3210 (2005).
153. A. F. Koenderink, M. Kafesaki, C. M. Soukoulis *et al.*, *Spontaneous emission rates of dipoles in photonic crystal membranes*, J. Opt. Soc. Am. B **23**, 1196 (2006).
154. T. Makino, *Optical properties of ZnO-based quantum structures*, Superlattices Microstruct. **38**, 231 (2005).
155. M. Fujita, R. Suzuki, M. Sasajima *et al.*, *Molecular beam epitaxial growth of ZnMgO/ZnO/ZnMgO single quantum well structure on Si(111) substrate*, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **24**, 1668 (2006).

40. K. K. Lee, Y. Avniel und S. G. Johnson, *Rigorous sufficient conditions for index-guided modes in microstructured dielectric waveguides*. *Opt. Express* **16**, 9261 (2008).
156. R. D. Meade, A. M. Rappe, K. D. Brommer *et al.*, *Accurate theoretical analysis of photonic band-gap materials*, *Phys. Rev. B* **48**, 8434 (1993).
157. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan *et al.*, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
158. S. Ismail-Beigi und T. A. Arias, *New algebraic formulation of density functional calculation*, *Comput. Phys. Commun.* **128**, 1 (2000).
159. H. A. van der Vorst, *Krylov subspace iteration*, *Comput. Sci. Eng.* **2**, 32 (2000).
160. Z. Bai, J. Demmel, J. Dongarra *et al.*, *Templates for the Solution of Algebraic Eigenvalue Problems: A Practical Guide*. Philadelphia: Society for Industrial und Applied Mathematics, 2000.
161. P. E. Gill, W. Murray und M. H. Wright, *Practical Optimization*. London: Emerald Group Publishing Limited, 1981.
162. S. Hoffmann, *Photonische Wellenleiter auf Basis von ZnO*. Masterarbeit, Universität Paderborn, 2012.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung von 1D, 2D und 3D PhCs	12
2.2	1D Banddiagramme für keinen, geringen u. hohen Brechungsindexkontrast	13
2.3	Banddiagramme für 2D PhCs unterschiedlicher Anordnung	15
2.4	Schematische Darstellung der photonischen Zustandsdichte bei 2D PhC-Resonatoren	16
2.5	Schematische Darstellung verschiedener 2D PhC-Resonatoren	17
2.6	Nichtlineare optische Wechselwirkungen 1., 2. und 3. Ordnung	20
2.7	Kristallstruktur von ZnO	22
2.8	Prinzip der Photolumineszenz	24
2.9	Typisch PL-Spektrum von ZnO	25
2.10	Skizze des PL-Aufbaus für lineare Anregung	27
2.11	Skizze des PL-Aufbaus für nichtlineare Anregung	28
2.12	Schematischer Aufbau des verwendeten MBE-Systems	30
3.1	Modenanalyse im 2D ZnO-Wellenleiter	38
3.2	2D ZnO-PhC Banddiagramm	42
3.3	Einfluss der Superzelle auf das Banddiagramm	46
3.4	Einfluss der ZnO-Dicke auf die PBG	48
3.5	Projiziertes Banddiagramm einer PhC-Membran mit zugehöriger Zustandsdichte	51
3.6	Zeitdomänen-Simulation einer PhC-Membran mit H ₂ -Resonator	53
3.7	Dispersives 3D Banddiagramm	57
3.8	PL-Spektrum einer PhC-Membran im Vergleich mit MPB Simulation	58
4.1	AFM-Messungen verschiedener SiO ₂ -Oberflächen	64
4.2	PL- und REM-Ergebnisse des ZnO-Niedrigtemperaturwachstums	68
4.3	PL- und REM-Ergebnisse des zweistufigen ZnO-Wachstums	71
4.4	Vergleich der gewachsenen und ausgeheilten ZnO-Schicht (REM-Querschnitt, zweistufiges Wachstum)	73
4.5	Vergleich der gewachsenen und ausgeheilten ZnO-Schicht (PL, Wachstum mit <i>in situ</i> Ausheilen)	75
4.6	PL-Spektren aller Wachstumsoptimierungen im Vergleich	77
4.7	Prozessdiagramm <i>Top-Down</i> -Ansatz, Schritte a)-b)	78

4.8	Fortsetzung Prozessdiagramm <i>Top-Down-Ansatz</i> , Schritte c)-d)	81
4.9	Flutbelichten des Elektronenstrahlacks	82
4.10	Untersuchung der Ätzraten und Ablagerungen auf ZnO durch CHF ₃ -basierte Prozesse	83
4.11	Untersuchung der Ablagerungen in Verbindung mit dem CH ₄ -basierten ZnO-Ätzprozess	86
4.12	Fortsetzung Prozessdiagramm <i>Top-Down-Ansatz</i> , Schritte e)-f)	87
4.13	Fortsetzung Prozessdiagramm <i>Top-Down-Ansatz</i> , Schritte g)-h)	88
4.14	Auftreten von Ablagerungen in Verbindung mit ZnO	89
4.15	Nass- und trockenchemisches Freistellen der Membran	91
4.16	REM-Untersuchung des ZnO-Sputter-Prozesses	92
4.17	Alternative zum Prozessdiagramm <i>Top-Down-Ansatz</i> mit inertem ZnO-Sputtern, Schritte e)-h)	93
4.18	Untersuchung analog zu Abb. 4.14 mit Ar-Prozess.	94
4.19	Vergleich hergestellter PhCs durch reaktives und inertes ZnO-Ätzen	95
4.20	Komplettes Prozessdiagramm <i>Bottom-Up-Ansatz</i>	97
4.21	REM-Untersuchungen an kritischen Stellen beim <i>Bottom-Up-Ansatz</i>	98
4.22	Vergleich der Herstellungsmethoden Typ A und B mittels REM.	100
4.23	Vergleich der Membran-Oberflächen Typ A und B mittels AFM	100
4.24	Vergleich der PL beider Herstellungsmethoden Typ A und B	101
5.1	PL-Spektrum eines H2-Resonators vom Typ A*	107
5.2	PL-Spektren von H2-Resonatoren vom Typ A und B	109
5.3	Feldverteilungen verschiedener Resonatoren für PhCs vom Typ A und B im Vergleich	113
5.4	Statistische Analyse der Lochradien für Typ A und B	118
5.5	Leistungsabhängige Messung (<i>cw</i>) an einem H2-Resonator des Typs B	121
5.6	Ergebnisse der leistungsabhängigen, nichtlinearen PL-Spektroskopie.	123
5.7	Lineare u. nichtlineare PL-Spektroskopie eines H2-Resonators vom Typ B	125
5.8	Vergleich der experimentellen Variation des Radienverhältnisses mit dispersiven MPB-Simulationen	128
5.9	1PA u. 3PA für Typ-B-Proben mit L3/L7-Resonatoren variierender Radien	129
5.10	Array aus H1-Resonatoren des Typs B zur Variation der PhC-Geometrie	131
5.11	PL-Untersuchung von H1-Resonatoren des Typs B mit unterschiedlicher PhC-Geometrie	133
5.12	Verstärkung der spontanen Emission durch einen PhC-Resonator	135
5.13	Anpassungen der UV-Emission aus Abb. 5.12a)	136
A.1	Schematischer Verlauf der Dispersionsrelation für einen 2D dielektrischen Wellenleiter	166

A.2	Schematische Dispersionsrelationen für 2D Wellenleiter und PhC	168
C.1	Prozess-Skizze für Typ A	177
C.2	Prozess-Skizze für Typ B	178

Tabellenverzeichnis

5.1	Relevante Informationen der untersuchten PhCs	106
5.2	Zusammenfassung der Einzelbeiträge bei der Gütefaktor-Analyse	115
B.1	Sellmeierparameter für ZnO	173
C.1	Parameter PECVD	175
C.2	Parameter reaktives Ionenätzen	175
C.3	Zusammenfassung der ZnO-Wachstumsparameter	176

A Symmetriebetrachtungen der dielektrischen Funktion

An dieser Stelle werden verschiedene Symmetrien von $\varepsilon(\mathbf{r})$ betrachtet und die Auswirkung auf die Lichtpropagation erläutert. Ähnlich zur Festkörperphysik, bei der die Kristallsymmetrie Auswirkungen auf die elektronische Bandstruktur hat, wird hier die photonische Bandstruktur $\omega(\mathbf{k})$ durch die Symmetrieeigenschaften von $\varepsilon(\mathbf{r})$ beeinflusst.

Inversionssymmetrie

Liegt eine Inversionssymmetrie vor, also $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon(-\mathbf{r})$, dann ist die Eigenfunktion der Mastergleichung $\mathbf{H}(-\mathbf{r})$ (vgl. Abschnitt 2.1.2) ebenfalls eine Mode identischer Frequenz, wenn $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ eine Mode des Systems ist. Aufgrund der Linearität des Operators $\hat{\Theta}$ unterscheiden sich beide nur um ein Vielfaches voneinander. Daraus folgt, dass es sich bei Moden entweder um gerade, inversionsinvariante [$\mathbf{H}(-\mathbf{r}) = \mathbf{H}(\mathbf{r})$] oder ungerade Moden mit $-\mathbf{H}(-\mathbf{r}) = \mathbf{H}(\mathbf{r})$ handelt.

Kontinuierliche Translationsinvarianz

Durch eine Translationsymmetrie $\varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{d}) = \varepsilon(\mathbf{r})$ ist im Allgemeinen der Verlauf der Dispersionsrelation $\omega(\mathbf{k})$ beeinflusst. In einem wie in Abschnitt 2.1 beschriebenen, homogenen Medium herrscht kontinuierliche Translationsymmetrie in allen drei Raumrichtungen, wodurch die Eigenfunktionen von Gleichung (2.23) Moden der Form

$$\mathbf{H}_{\mathbf{k}} = \mathbf{H}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (\text{A.1})$$

also ebene Wellen sind. Wird nun das System in eine Richtung, zum Beispiel z , eingeschränkt, hängt die dielektrische Funktion $\varepsilon_r(\mathbf{r}) = \varepsilon_r(z)$ ausschließlich von z ab. Somit herrscht nur noch in x - und y -Richtung eine Translationsinvarianz, weshalb die Eigenfunktionen ebene Wellen in diesen Richtungen, also mit dem lateralen Wellenvektor $\mathbf{k}_{\parallel} = k_x \mathbf{e}_x + k_y \mathbf{e}_y$ sind. Für die Dispersionsrelation

$$\omega = c|\mathbf{k}| = c\sqrt{\mathbf{k}_{\parallel}^2 + \mathbf{k}_{\perp}^2} \quad (\text{A.2})$$

mit $k_z = k_\perp$ bedeutet dies, dass gebundene beziehungsweise geführte Moden und freie, also ungebundene Moden existieren. Für den Fall $\omega \geq ck_\parallel$ finden sich entsprechend Gleichung (A.2) unendlichen viele Moden, da k_\perp jeden beliebigen Wert annehmen kann.

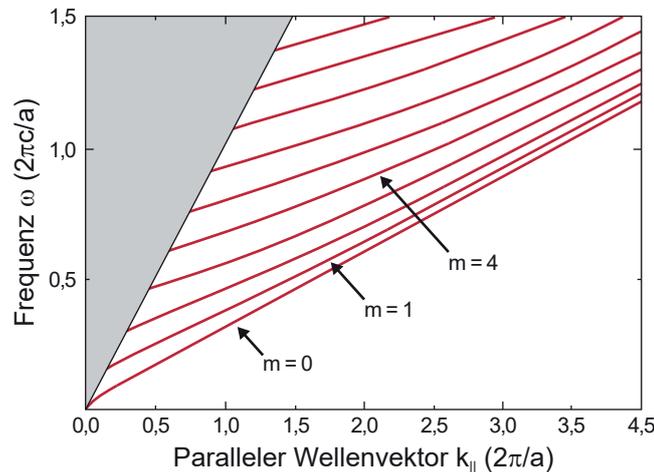


Abbildung A.1: Schematischer Verlauf der Dispersionsrelation $\omega(k_\parallel)$ in Abhängigkeit des zur Ausbreitungsebene parallelen Wellenvektors k_\parallel für einen 2D dielektrischen Wellenleiter (frei nach [39]). Unterhalb des Lichtkegels (grau) treten geführte Moden (mit $m = 0, 1, 2, \dots$ auf).

Dies ist in der in Abb. A.1 dargestellten Dispersionsrelation durch einen grauen Bereich oberhalb der Lichtlinie $\omega = ck_\parallel$ angedeutet, weshalb dieser Bereich auch als Lichtkegel bezeichnet wird. Alle Moden mit Frequenzen innerhalb des Kegels unterliegen keiner besonderen Beschränkung und sind somit freie Moden. Erst Werte mit $\omega < ck_\parallel$ führen zu gebunden Moden, da diese den Brechungsindex des Materials wahrnehmen, also in der Struktur lokalisiert sind. Diese Einschränkung führt zu diskreten Zuständen für k_\perp , sodass unterhalb des Lichtkegels ein diskreter Satz von Frequenzen mit $\omega_m(k_\parallel) < ck_\parallel$ vorliegt [40]. Folglich kann eine solche Struktur zur Wellenführung benutzt werden, weshalb diese auch als 2D dielektrische Wellenleiter bezeichnet werden. Eine Besonderheit ist, dass bei jeder Frequenz mindestens eine Mode, die sogenannte Grundmode $m = 0$ existiert. Im Banddiagramm wird k_\parallel häufig als Propagationskonstante β benannt [38].

Diskrete Translationsinvarianz

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten PhC-Membranen basieren in vertikaler Richtung auf einem Lichteinschluss, der aufgrund der beschriebenen Eigenschaften gewährleistet ist. Zusätzlich wird in lateraler Richtung die Lichtpropagation durch eine periodische

Modulation der dielektrischen Struktur beeinflusst. Im Unterschied zu oben existiert hier also in x - und y -Richtung keine kontinuierliche, sondern eine diskrete Translationsinvarianz. Mathematisch wird dies allgemein über den Translationsvektor

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \quad (\text{A.3})$$

ausgedrückt, wobei n_i ganze Zahlen und \mathbf{a}_i die primitiven Gittervektoren in den Raumrichtungen $i = 1, 2, 3$, in denen die periodische Symmetrie vorliegt sind, sodass gilt: $\varepsilon_r(\mathbf{r}) = \varepsilon_r(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ [41]. Da \mathbf{k} aufgrund der Periodizität eine Erhaltungsgröße ist, sind die Lösungen der Master-Gleichung weiterhin ebene Wellen, allerdings in modifizierter Form. Analog zur Festkörperphysik gilt das Bloch-Theorem, welches besagt, dass die Eigenfunktionen einer Wellengleichung mit periodischem Potential das Produkt aus einer ebenen Welle $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ und einer Funktion $\mathbf{u}_k(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_k(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ gleicher Periodizität sind [42]. Somit lassen sich die photonischen Moden $\mathbf{H}_k(\mathbf{r})$ darstellen als

$$\mathbf{H}_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}_k(\mathbf{r}). \quad (\text{A.4})$$

Aufgrund der Linearität des Operators $\hat{\Theta}$ verändern Linearkombinationen der Eigenfunktionen den Eigenwert nicht, weshalb ein Einsetzen von Gleichung (A.4) in die Master-Gleichung zu einer Ersetzung der $\mathbf{H}_k(\mathbf{r})$ durch die gitterperiodische Funktion $\mathbf{u}_k(\mathbf{r})$ führt:

$$\hat{\Theta}_k \mathbf{u}_k = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \mathbf{u}_k(\mathbf{r}). \quad (\text{A.5})$$

Dabei ist $\hat{\Theta}_k$ ein neuer, ebenfalls hermitescher Operator, welcher nun zusätzlich vom Wellenvektor \mathbf{k} abhängt. Über die Lösung dieser neuen Eigenwertgleichung kann also weiterhin die Dispersionsrelation $\omega_n(\mathbf{k})$ bestimmt werden. Der Unterschied besteht in den benötigten Eigenfunktionen, welche nun die gitterperiodischen Funktionen $\mathbf{u}_k(\mathbf{r})$ bilden. Durch eine Multiplikation mit einer ebenen Welle können jedoch wegen Gleichung (A.4) daraus trotzdem die gesuchten photonischen Modenprofile berechnet werden.

Ein Vorteil dieser neuen Eigenfunktionen ist zudem der erheblich reduzierte Rechenaufwand, denn die physikalischen Ergebnisse sind in Bezug auf die Wellenvektoren \mathbf{k} invariant unter Translationen $\mathbf{K} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$, wobei n_i wieder ganze Zahlen und

\mathbf{b}_i die reziproken Gittervektoren¹ sind. Wegen der 2π -Periodizität der ϵ -Funktion reicht es somit zur vollständigen Beschreibung der Physik aus, die Brillouin-Zone, im 1D Fall also $-\frac{\pi}{a_i} < k_i \leq \frac{\pi}{a_i}$ zu betrachten. Abhängig von weiteren bestehenden Rotationssymmetrien, verkleinert sich dieser Bereich entsprechend möglicher Symmetrieoperationen auf die IBZ. Die Eckpunkte dieser Zone, die Symmetriepunkte, bilden die Aufhängevektoren im Banddiagramm, bei dem im Allgemeinen die Dispersion entlang des Rands der IBZ dargestellt ist.

Diskrete Translationsinvarianz bei dielektrischen Wellenleitern

PhC-Membranen können als eine Kombination aus einem 2D Wellenleiter in beispielsweise z -Richtung und einem 2D PhC in x - und y -Richtung betrachtet werden. Somit kommen hier Auswirkungen durch die diskrete Translationsinvarianz und die Einschränkung in z -Richtung zusammen. Als Konsequenz bilden sich hier diskrete Moden unterhalb des Lichtkegels aus, die durch die Periodizität der PhC-Struktur modifiziert werden.

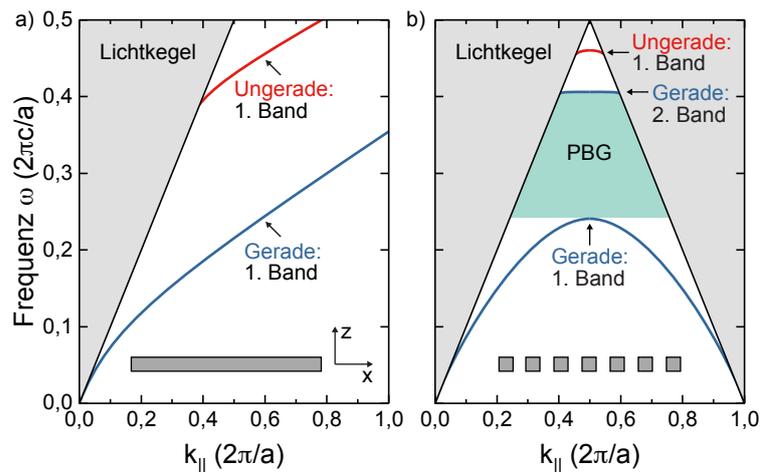


Abbildung A.2: Schematische Darstellung der Dispersionsrelation eines **a)** 2D dielektrischen Wellenleiters im Vergleich zu einem **b)** 2D PhC gleicher Dicke ($d = 0,4a$, $\epsilon_r = 12$). Das erste gerade Band (Grundmode) wird durch die periodische Modulation des Brechungsindex am Rand der IBZ $\frac{\pi}{a}$ aufgespalten, sodass eine photonische Bandlücke (PBG) entsteht (frei nach [39]).

Um diese Veränderung zu verdeutlichen, ist in Abb. A.2a) ein entsprechendes Bandia-

¹ Die reziproken Gittervektoren werden analog zur Festkörperphysik definiert und genügen somit der Bedingung $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

gramm für einen 2D Wellenleiter ($\epsilon_r = 12$, umgeben von Luft) dargestellt. Aufgrund der unendlichen Ausdehnung in x - und y -Richtung und der Inversionssymmetrie bezüglich $z = 0$ reicht es hier wieder aus, allein die Ausbreitung in der xy -Ebene für TM Moden zu betrachten. Im gezeigten Beispiel sind die Fundamentalmode (1. gerades Band) und die zweite (1. ungerade) Mode höherer Ordnung zu erkennen. Wird nun die PhC-Struktur durch eine Periodizität in x -Richtung eingeführt, falten sich die entsprechenden Lösungen in die IBZ, sodass alle möglichen Frequenzen bereits im Intervall $[0, \frac{\pi}{a}]$ vorliegen (vgl. Abb. A.2b)). Dies gilt somit auch für das Kontinuum an Zuständen oberhalb der Lichtgeraden, wodurch nicht mehr unendlich viele Frequenzen für eine Mode bzw. ein Band existieren. Zusätzlich trennt die PBG am Rand der IBZ bei $k_x = \frac{\pi}{a}$ nun das 1. gerade Band in zwei gerade Bänder auf. Zusammen mit dem 1. ungeraden Band reduziert sich die Anzahl möglicher Bänder somit von unendlich vielen zu, in diesem Beispiel, drei Bändern. Anzumerken ist zudem, dass trotz der Unterbrechung des ursprünglichen Wellenleiters aufgrund der diskreten Translationsinvarianz in x -Richtung die Komponente k_x eine Erhaltungsgröße ist. Infolgedessen gibt es weiterhin einen Bereich unterhalb des Lichtkegels und somit in der Membran lokalisierte beziehungsweise geführte Moden, die sich theoretisch unendlich entlang der Wellenleiterstruktur ausbreiten [44].

B Simulation

B.1 Funktionsweise von MPB

Das Programmpaket MPB ermöglicht die Bestimmung einer vorgegebene Anzahl an Eigenwerten ω_i der mittels gitterperiodischen Funktionen $\mathbf{u}_k(\mathbf{r})$ modifizierten Master-Gleichung (vgl. Gleichung (2.24)) im Frequenzraum. Erreicht wird dies über eine vorkonditionierte, konjugierte Gradientenminimierung des sogenannten Rayleigh-Quotienten. Um den Rechenaufwand möglichst gering zu halten, ist es nicht sinnvoll, das Eigenwertproblem vollständig zu beschreiben. Es ist ausreichend, nur die Einträge und Funktionen zu bestimmen, welche für alle i die zu einem Vektor \mathbf{k} zugehörigen Frequenzen $\omega_i(\mathbf{k})$ liefern. Auf diesem Prinzip basieren die Methoden mit iterativem „eigensolver“. Sie stellen eine effiziente Methode dar, um die $p \ll n$ kleinsten Eigenwerte und Eigenvektoren eines generalisierten Eigenwertproblems $A\mathbf{y} = \lambda B\mathbf{y}$ der Dimension $n \times n$ zu bestimmen. Dabei werden Startwerte für die Eigenvektoren \mathbf{y} angesetzt und diese iterativ verbessert, bis die Optimierung konvergiert, also zwei benachbarte Werte nicht mehr signifikant voneinander abweichen. Der implementierte Algorithmus trägt die vollständige Bezeichnung „preconditioned conjugate-gradient minimization of the block Rayleigh quotient“ [156–158]. Die Vorteile sind zum einen die Verfügbarkeit guter „preconditioner“, welche die Startwerte geschickt wählen, um die Anzahl der notwendigen Iterationsschritte zu minimieren. Zum anderen handelt es sich um eine sogenannte „Krylov-subspace“ Methode, bei der bei jedem Schritt die beste Lösung im Unterraum aller zuvor versuchten Richtungen ermittelt wird. Dadurch wird sichergestellt, dass die Lösung auch ein globales und nicht nur ein lokales Minimum ist [89, 159]. Der Lösungsalgorithmus selbst besteht in der Minimierung des „Rayleigh-Quotienten“

$$\lambda_0 = \min \frac{\mathbf{y}_0^\dagger A \mathbf{y}_0}{\mathbf{y}_0^\dagger B \mathbf{y}_0}. \quad (\text{B.1})$$

Hier ist λ_0 der kleinste Eigenwert mit dem zugehörigen Eigenvektor \mathbf{y}_0 der hermiteschen Matrix A des obigen, generalisierten Eigenwertproblems. Diesen Rayleigh-Quotienten gilt es mit entsprechenden Methoden zu minimieren, um das Eigenwertpaar zu erhalten (siehe z.B. [160] oder [161]). Die Matrizen A und B müssen dabei nicht explizit berechnet werden, da es ausreichend ist, das Produkt $A\mathbf{y}$ bzw. $B\mathbf{y}$ zu kennen. Mit der Basis ebener Wellen (vgl. Abschnitt 2.1.2) wird eine Konvergenz durchschnittlich schon nach 10-30 Iterationsschritten erreicht [39]. Die Berechnung erfolgt durch den sogenannten „block“-Algorithmus, ein paralleler Prozess, bei dem die Gleichung für alle Eigenvektoren auf einmal gelöst wird [89].

Das Programm selbst arbeitet mit der funktionalen Programmiersprache „Scheme“. Zur Berechnung sind die bei der Entwicklung des Lösungsansatzes (vgl. Abschnitt 2.1) gemachten Annahmen zur Periodizität der reellwertigen, dielektrischen Funktion, sowie die gitterperiodische Funktion $\mathbf{u}_k(\mathbf{r})$ in der Basis ebener Wellen weiterhin gültig und notwendig. In der Eingabedatei werden hier unter anderem die Strukturen, beispielsweise Löcher bestimmter Anordnung, sowie der Brechungsindex über die zugehörigen Dielektrizitätskonstanten¹ definiert werden. Aufgrund der Skalierbarkeit der photonischen Kristalle reichen diese Parameter theoretisch aus, um eine Bandstruktur zu bestimmen. Die Angabe sämtlicher Längen erfolgt in Vielfachen einer willkürlichen Gitterkonstanten a , welche ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf den Wert 1 gesetzt ist. Um eine Bandstruktur, üblicherweise entlang des Randes IBZ, berechnen zu können, müssen zugehörigen \mathbf{k} -Vektoren eingegeben werden. MPB bietet dazu die Möglichkeit, zwischen Vektoren linear zu interpolieren, weshalb es genügt, die Symmetriepunkte der IBZ zu definieren. Ein weiterer Parameter ist die Anzahl der Bänder i , welche gleichzusetzen ist mit der Anzahl der Frequenzen $\omega_i(\mathbf{k})$, die zu einem \mathbf{k} -Punkt berechnet werden sollen. Liegen die Punkte dicht genug beieinander, so sind im Diagramm Bänder zu erkennen. [162]

B.2 Sellmeier-Parameter

Folgende Parameter wurden für die Sellmeier-Gleichung genutzt.

¹ Das Programm MPB arbeitet mit konstanter, reeller dielektrischer Funktion und berücksichtigt somit intrinsisch keine dispersiven und dissipativen Effekte.

Tabelle B.1: Sellmeierparameter für ZnO. [90]

Polarisation	A	B	C (nm)
TE, $E \perp k$	2,84	0,84	319
TM, $E \parallel k$	2,85	0,87	310

B.3 Finite Integrations-Methode

Die durchgeführten Simulationen in der Zeit-Domäne mittels FIT mit CST MICROWAVE STUDIO® dienen dazu, die Erzeugung von Moden innerhalb der photonischen Bandlücke durch den Einbau verschiedener Defekte in das PhC-Kristallgitter sowie die Verteilung und Intensität der elektromagnetischen Felder zu untersuchen. Die Vorgehensweise ist wie folgt:

Zu Beginn wird die PBG des Kristalls ohne Punktdefekte ermittelt, indem die Transmission durch eine PhC-Membran bestimmt wird. Dies erfolgt über die Anregung einer ausreichenden Anzahl von Moden durch einen Eingangsport und die Messung der entsprechenden Transmissionsparameter am Ausgangsport. Dabei erstrecken sich die Ports über die gesamte Breite der PhC-Membran. Zur Simulation des Frequenzspektrums des elektromagnetischen Feldes an relevanten Punkten innerhalb und außerhalb des PhC-Kavität (siehe Abb. 3.6) wird zunächst die reale Struktur nachgebildet und eine ausreichend große Simulationszelle gewählt. In x - und y -Richtung wird die SiO_2 -ZnO- SiO_2 -Membran durch stark absorbierende Randbedingungen begrenzt. Dieser sogenannte Perfectly-Matched-Layer (PML) verhindert zusätzlich die Grenzflächen-Reflexion und eine daraus folgende Verfälschung der Ergebnisse. In z -Richtung wird die Simulationszelle ebenfalls durch einen PML begrenzt, allerdings erst nach einer ausreichend dicken Schicht aus Luft, um die evaneszenten Feldanteile nicht abzuschneiden.

Anschließend wird die betrachtete Struktur mit Hilfe von Hertz'schen Dipolen an ausgewählten Raumpunkten, meist in der Mitte der ZnO-Schicht und Kavität, angeregt. Als Anregungssignal wird ein breitbandiger Gaußpuls gewählt, welcher an die zuvor berechnete Breite der PBG angepasst ist. Das Zeitsignal wird an zuvor festgelegten Punkten durch Sonden aufgezeichnet. Durch eine anschließende Fouriertransformation des Signals nach einem ausreichenden Abklingen des Anregungspulses (hier oft 0,4 ps) erhält man schließlich das gewünschte Frequenzspektrum. Zudem kann die örtliche Feldverteilung einzelner Peaks des Frequenzspektrums über den Kristall ermittelt werden, indem

Feldmonitore definiert werden, die meist aus einem schmalbandigen Gaußpuls um die entsprechende Frequenz bestehen. Da diese Frequenzen in der Regel erst nach einer vorangegangenen Simulation bekannt sind, erfordert die Bestimmung der Feldverteilungen mindestens einen zweiten Simulationsdurchlauf.

C Probenherstellung

C.1 Prozess-Parameter

Für die Herstellung der oberen SiO₂-Schicht und der Hartmaske aus Si₃N₄ sind die folgenden Parameter genutzt worden.

Tabelle C.1: Zusammenfassung relevanter Parameter bei der PECVD.

Material	Präkursoren	Gasflüsse (sccm)	RF-Leistung (W)	Prozessdruck (Torr)	Temperatur (°C)
Si ₃ N ₄	SiH ₄ /NH ₃	400/20	20	1	300
SiO ₂	SiH ₄ /N ₂ O	400/400	20	1	300

Die optimierten Prozess-Parameter für das reaktive Ionenätzen sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle C.2: Zusammenfassung relevanter Parameter zum reaktiven Ionenätzen.

Material	Ätzgase	Gasflüsse (sccm)	RF- Leistung (W)	ICP- Leistung (W)	Prozess- druck (mTorr)	Temp. (°C)	Bias (V)
Si ₃ N ₄	CHF ₃ /O ₂	16/1	13	–	7,5	20	123
SiO ₂	CHF ₃ /Ar	20/20	25	–	27,5	20	183
ZnO	CH ₄ /H ₂ /Ar	9,5/2,9/0,5	25	250	7,5	30	174
	Ar	30	75	–	11,0	20	398
Si	SF ₆	30	20	220	30,0	20	131
Lack	O ₂	50	6	200	47,5	20	48
Ablage- rungen	O ₂ /Ar	50/5	6	200	47,5	20	35

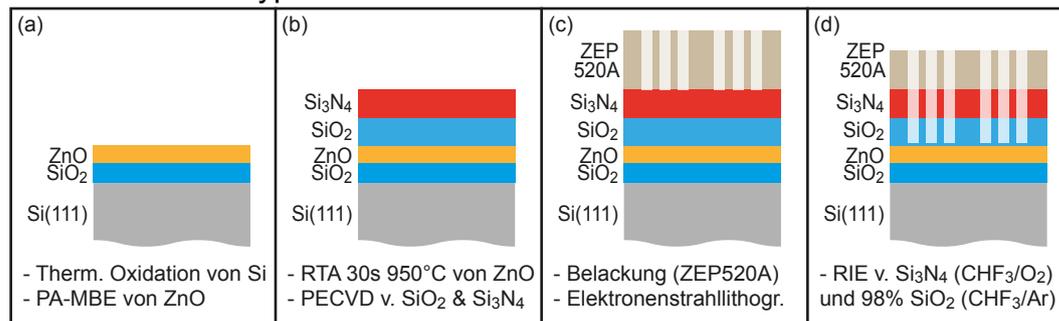
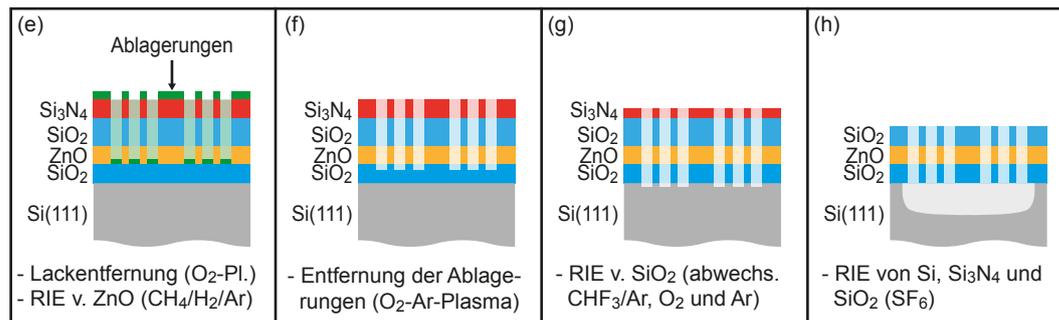
Tabelle C.3: Zusammenfassung der relevanten Prozessparameter und -schritte beim Wachstum der ZnO-Schichten auf SiO₂.

Prozess	Sauerstoff-Behandlung				Wachstum Pufferschicht			
	Transfer	Aufheizen	O-Plasma 1,8 sccm	Abkühlen	PSCT	Zn-Fluss BEP (Torr)	O ₂ -Fluss (sccm)	
1)	PSCT 300 °C	-	300 °C, 10 min	20 °C/min	150 °C	$2,6 \cdot 10^{-7}$	0,7	
2)	300 °C	-	300 °C, 10 min	25 °C/min	200 °C	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,5	
3)	300 °C	15 °C/min	650 °C, 10 min	30 °C/min	200 °C	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,5	
4)	100 °C	6 °C/min	200 °C, 10 min	-	200 °C	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,5	
<i>In-situ</i> -Ausheilen								
Ausheilen		Wachstum aktive Schicht				Transfer		
Aufheizen	Ausheilen	Abkühlen	PSCT	Zn-Fluss BEP (Torr)	O ₂ -Fluss	Rate	PSCT	
-	-	-	-	-	-	20 °C/min	300 °C	
15 °C/min	-	-	450 °C	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,5	20 °C/min	300 °C	
15 °C/min	650 °C, 15 min	20 °C/min	450 °C	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,5	20 °C/min	300 °C	
6 °C/min	-	-	450 °C	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,5	6 °C/min	100 °C	

C.2 Prozess-Skizzen

Zur Herstellung der ZnO-basierten PhC-Membranen wurden insgesamt drei Prozessabläufe erarbeitet, deren zentrale Schritte in den folgenden Skizzen zusammengefasst sind.

Prozess-Skizze Typ A

Variante 1: Ätzen von ZnO mit CH₄/H₂/Ar

Variante 2: Ätzen von ZnO mittels Sputtern (Ar)

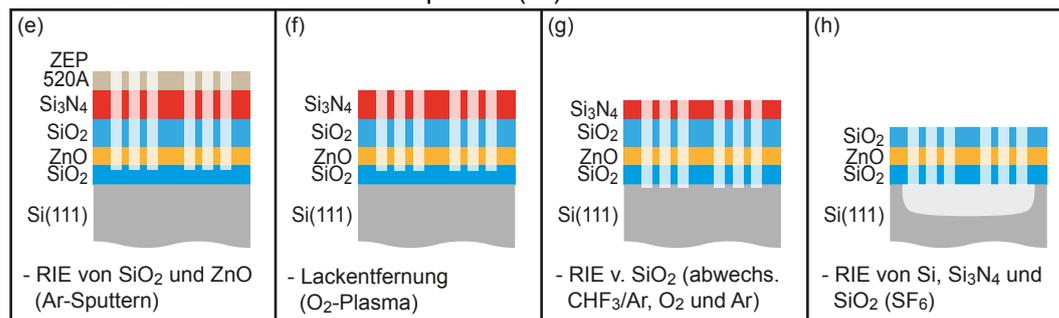


Abbildung C.1: Prozess-Skizze für Typ A mit beiden Varianten für das Ätzen von ZnO.

Prozess-Skizze Typ B

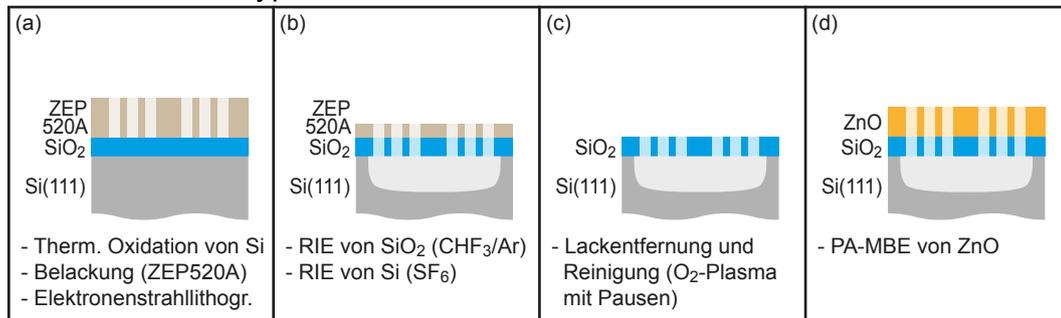


Abbildung C.2: Prozess-Skizze für Typ B.

C.3 Elektronenstrahlolithografie

Die optimalen Parameter und Prozessschritte für die Elektronenstrahlolithografie ergeben sich wie folgt.

Belackung:

- Probe heizen für $t = 3$ min auf einer Heizplatte bei $T = 115$ °C,
- Aufschleudern des Lacks (ZEP520A) bei 6500 u/min für $t = 60$ s,
- Aushärten des Lacks für $t = 2$ min 30 s auf einer Heizplatte bei $T = 180$ °C.

Lithografie:

- Beschleunigungsspannung: 25 kV,
- Elektronendosis: $65 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 125 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,
- Blende: $7,5 \mu\text{m}$,
- Strom: ≈ 12 pA (abhängig vom Kathodenalter),
- Schrittweite: 6 nm.

Entwicklung:

- Entwickler: ZED-N50 (n-Amylacetat) für $t = 1$ min 30 s,
- Stopper: Isopropanol für $t = 20$ s,
- Destilliertes Wasser für $t = 30$ s.

Nachträgliches Exponieren mit dem Elektronenstrahl:

- Beschleunigungsspannung: 5 kV,
- Elektronendosis: $\approx 6500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,
- Blende: $60 \mu\text{m}$,
- Strom: $\approx 650 \text{ pA}$,
- Schrittweite: 1 nm.

Publikationsliste

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

1. S. P. Hoffmann, M. Albert und C. Meier, *Fabrication of fully undercut ZnO-based photonic crystal membranes with 3D optical confinement*, Superlattices Microstruct. **97**, 397 (2016).
2. S. V. Poltavtsev, A. N. Kosarev, I. A. Akimov, D. R. Yakovlev, S. Sadofev, J. Puls, S. P. Hoffmann, M. Albert, C. Meier, T. Meier und M. Bayer, *Time-resolved photon echoes from donor-bound excitons in ZnO epitaxial layers*, Phys. Rev. B **96**, 035203 (2017).
3. N. Weber, S. P. Hoffmann, M. Albert, T. Zentgraf und C. Meier, *Efficient frequency conversion by combined photonic-plasmonic mode coupling*, J. Appl. Phys. **10**, 103101 (2018).
4. S. P. Hoffmann, M. Albert, N. Weber, D. Sievers, J. Förstner, T. Zentgraf und C. Meier, *Tailored UV Emission by Nonlinear IR Excitation from ZnO Photonic Crystal Nanocavities*, ACS Photonics **5**, 1933 (2018).

Beiträge auf internationalen Konferenzen

1. S. P. Hoffmann, M. Ruth, T. Zentgraf und C. Meier, *ZnO-based two-dimensional photonic crystal resonators*, DPG Frühjahrstagung (2014), Dresden.
2. S. P. Hoffmann, M. Albert und C. Meier, *Nonlinear excitation of fully undercut ZnO-based photonic crystal membranes with 3D optical confinement*, NOEKS 13 – Nonlinear Excitation Kinetics of Semiconductors (2016), Dortmund.
3. M. Albert, S. P. Hoffmann, N. Weber, M. Protte, M. H. W. Bader und C. Meier, *Nonlinear optical effects in ZnO grown on Si(111) – comparison to growth on Al₂O₃(0001)*, DMBE – Deutscher MBE-Workshop (2016), München.
4. S. P. Hoffmann, M. Albert und C. Meier, *Nonlinear excitation of fully undercut ZnO-based photonic crystal membranes with 3D optical confinement*, IWZNO 9 – International Workshop on ZnO (2016), Taipeh, Taiwan.
5. S. P. Hoffmann, M. Albert, N. Weber, C. Golla und C. Meier, *Epitaxy of ZnO films for photonic crystal membranes on Si*, DMBE – Deutscher MBE-Workshop (2018), Freiburg.

Danksagung

Die verbleibende Zeit möchte ich nutzen, um mich ganz herzlich bei allen Personen zu bedanken, die mich bei der Anfertigung meiner Dissertation begleitet und unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt dabei

- Herrn Prof. Dr. Cedrik Meier zunächst für die Vergabe dieses spannenden Themas sowie die Unterstützung und das vermittelte Vertrauen während der gesamten Arbeit. Darüber hinaus möchte ich mich für die gesamte Zeit in seiner Arbeitsgruppe bedanken, in der ich zahlreiche interessante Themen bearbeiten und mich stets weiterentwickeln konnte.
- Herrn Prof. Dr. Thomas Zentgraf für die hilfreichen Gespräche, den Zugang zum Optiklabor für die nichtlinearen Messungen und nicht zuletzt für die Betreuung als Zweitgutachter.
- Nils Weber, der mich seit meinem ersten Tag des Studiums begleitet. Durch Dich ist dies eine unvergessliche Zeit geworden, die ich nicht mehr missen möchte! Vielen Dank für alle gemeinsamen Momente, durch die wir jede Situation um ein Vielfaches lustiger erlebt haben. Natürlich möchte ich mich auch für jegliche arbeitsbezogene Unterstützung, insbesondere bei den PL-Messungen bedanken.
- Max Albert für die engagierte Zusammenarbeit, insbesondere bei Themen rund um die MBE, die Unterstützung bei der Ellipsometrie, die zahlreichen wertvollen Diskussionen und jeglichen Support.
- Allen aktuellen und damaligen Mitgliedern der AG für die tolle Zusammenarbeit, die entspannte Arbeitsatmosphäre und die stetige Hilfsbereitschaft. Ihr seid die Besten! Insbesondere möchte ich noch Herrn Dr. Marcel Ruth für die lehrreiche Zeit und die Einarbeitung in das MBE-System danken. Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Christian Golla für die Unterstützung, vor allem bei den AFM-Messungen, sowie Herrn Timo Langer für die häufige Probenpräparation beim MBE-Wachstum.

- Herrn Prof. Dr. Jens Förstner und Dr. Denis Sievers für die Kooperation bei den CST-Simulationen.
- Felicitas Walter und Holger Mühlenbernd für die Hilfsbereitschaft im Labor.
- erneut an Max Albert und Nils Weber für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- allen weiteren Personen, die mich während meines Studiums und der Promotion begleitet und unterstützt haben. Dabei danke ich namentlich Dirk Heinze, Rebecca Hölscher, Nora Vollmers und vor allem Matthias Witte.
- dem Evangelischen Studienwerk Villigst für die Vergabe des Promotionsstipendiums.
- meiner Partnerin Simone für ihre Liebe, ihr Verständnis, ihre Geduld und die Unterstützung trotz eigener Promotion, aber vor allem für unsere gemeinsame Zeit!
- meiner Familie, ohne deren Unterstützung ich in meinem Leben nicht dort stünde, wo ich jetzt bin. Sie haben mir stets den Rücken freigehalten und mich in schwierigen Zeiten wiederaufgebaut.