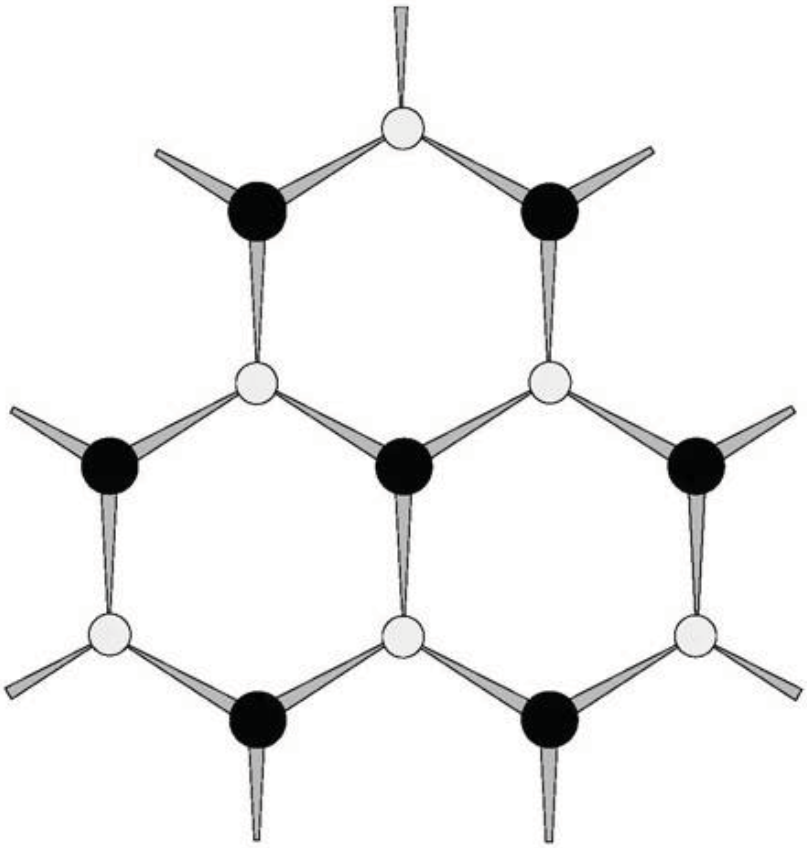
Dagmar Schuhmacher

Nichtlinear optische Spektroskopie und Interferometrie an Halbleiteroberflächen und Halbleiterstrukturen



Cuvillier Verlag Göttingen

Nichtlinear optische Spektroskopie und Interferometrie an Halbleiteroberflächen und Halbleiterstrukturen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dagmar Schuhmacher
aus Freiburg im Breisgau

Göttingen 2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Schuhmacher, Dagmar:
Nichtlinear optische Spektroskopie und Interferometrie an Halbleiteroberflächen und Halbleiterstrukturen / vorgelegt von Dagmar Schuhmacher. -
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2001
Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2001
ISBN 3-89873-296-7

D 7

Referent:	Professor Dr. G. Marowsky
Korreferent:	Professor Dr. R. G. Ulbrich
Tag der mündlichen Prüfung:	26.06.2001

Die vorliegende Arbeit wurde gemäß den Regeln der neuen Rechtschreibung verfasst.

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2001
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2001
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-296-7

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen der nichtlinearen Optik **3**

2.1 Die Wellengleichung der nichtlinearen Optik 4

2.2 Erzeugung der zweiten Harmonischen 5

2.3 Der anharmonische Oszillator 7

2.3.1 Eigenschaften der quadratischen Suszeptibilität 10

2.4 Frequenzverdoppelung an Grenzflächen 14

2.4.1 Frequenzverdoppelung an der Si(111)-SiO_2-Grenzfläche 17

2.4.2 Die fehlorientierte Si-SiO_2-Grenzfläche 21

3 Experimenteller Aufbau und experimentelle Methoden **23**

3.1 Der experimentelle Aufbau 23

3.2 Bestimmung der Phase der zweiten Harmonischen 26

4 Experimentelle Ergebnisse **32**

4.1 Untersuchungen an Silizium und Siliziumstrukturen 32

4.1.1 Die linear optischen Konstanten von kristallinem Silizium 32

4.1.2 Einfluss einer Fehlorientierung der Si-SiO_2-Grenzfläche gegenüber der (111)-Richtung auf das SH-Signal 38

4.1.3 Elektronische Resonanzen an der Si(111)-SiO_2-Grenzfläche 48

4.1.4 DC-feldinduzierte Effekte in MOS-Strukturen aus Silizium 50

4.1.5 SH-Untersuchungen von amorphen Si-SiO_2 *Multiple Quantum Wells*-Strukturen 55

4.2 Untersuchung der Ge(111)-GeO_2-Grenzfläche 61

4.2.1 Bandstruktur und komplexer Brechungsindex von Germanium . . . 61

4.2.2 Einfluss des azimutalen Winkels auf das SH-Signal 64

4.2.3 Wellenlängenabhängige Messungen der Intensität und Phase des SH-Signals 66

4.3 Untersuchungen an photonischen Kristallen aus porösem Silizium 72

4.3.1 Reflektivität des photonischen Kristalls im nahen Infrarot 74

4.3.2 Nichtlinear optische Antwort des photonischen Kristalls 76

5 Zusammenfassung **82**

A Anhang **84**

A.1 Umrechnung der Suszeptibilitäten zwischen SI- und CGS-System 84

A.2 Umrechnung zwischen der Photonenenergie und der Wellenlänge 85

Abbildungsverzeichnis **86**

Literaturverzeichnis **89**

Publikationsliste **97**

Danksagung **101**

Lebenslauf **102**

1 Einleitung

Die Analyse der zweiten Harmonischen (**S**econd **H**armonic, SH) ist eine empfindliche, nicht-invasive Methode zur Untersuchung der Struktureigenschaften und elektronischer Resonanzen von Grenzflächen (einschließlich Oberflächen) zentrosymmetrischer Materialien. Die SH-Erzeugung ist in der *elektrischen Dipolnäherung* aus Symmetriegründen im Volumen dieser Materialien verboten. An Grenzflächen ist die Symmetrie gebrochen; es kann dort bei der Bestrahlung mit intensivem Laserlicht ein SH-Signal erzeugt werden. Der Prozess der SH-Erzeugung wird durch die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(2\omega;\omega,\omega)$ beschrieben und ist inhärent sensitiv auf die elektronischen Eigenschaften und Struktureigenschaften der Grenzfläche [Hei91]. Die Effizienz liegt typischerweise bei einem SH-Photon pro 10^{13} bis 10^{17} einfallender Photonen der fundamentalen Frequenz [Lüp99].

Seit Beginn der 90er Jahre stehen mit den Titan-Saphir-Lasern und anderen Kurzpuls-Lasersystemen, auf Basis der parametrischen Verstärkung (OPOs/OPAs), leistungsstarke, durchstimmbare Laserlichtquellen zur Verfügung, die den Spektralbereich vom mittleren Infrarot bis zum UV abdecken [Köc99]. Sie erlauben es, optische Interbandübergänge an Halbleitergrenzflächen zu vermessen [Erl98], z.B. an der oxidierten [Dau93], rekonstruierten [Ped96] oder mit Fremdatomen bedeckten [Dad97] Siliziumoberfläche. Die meisten Arbeiten wurden dabei mit SH-Photonenenergien im Bereich des E_0' und E_1 Interbandübergangs von Silizium durchgeführt. Aus den gegenüber dem Volumen verschobenen sowie zusätzlich auftretenden Resonanzen lassen sich Rückschlüsse auf die Qualität der Grenzfläche ziehen [Mey95].

Das spektral aufgelöste SH-Signal einer Halbleitergrenzfläche setzt sich zusammen aus den überlagerten Beiträgen mehrerer Resonanzen. Meistens kann eine genauere Bestimmung der Resonanzparameter wie z.B. Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite erreicht werden, indem nicht nur die Intensität, sondern auch die Phase des SH-Signals bestimmt wird [Akt00]. Hierfür wurde Mitte der 60er Jahre erstmals die nichtlinear optische Einstrahlinterferometrie, eine Methode zur Bestimmung der Phase eines SH-Signals, eingesetzt [Cha65]. Hierzu wird das Interferenzsignal zwischen der an der Probe und der an einer zweiten SH-Quelle mit bekannten Eigenschaften erzeugten SH-Welle gemessen. Die Phasendifferenz zwischen beiden SH-Wellen wird gezielt mit einer phasenschiebenden

Einheit variiert und dadurch die Phasenlage des SH-Signals der Probe bestimmt [Sto96].

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Struktur und die elektronischen Resonanzen von Halbleiterproben mittels Messungen von Phase und Intensität des erzeugten SH-Signals als Funktion der fundamentalen Wellenlänge charakterisiert. Der Einfluss der verschiedenen kritischen Punkte der Bandstruktur von Silizium auf das an der Silizium-Siliziumoxid-Grenzfläche erzeugte SH-Signal wird untersucht. Zum Vergleich werden Messungen an der Germanium(111)-Germaniumoxid-Grenzfläche durchgeführt. Im Gegensatz zu Silizium besitzt Germanium einen kritischen Punkt, dessen Energie im Spektralbereich der fundamentalen Wellenlänge der SH-Experimente liegt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen erfolgen weitere Untersuchungen, z.B. von Quantisierungseffekten in *Multiple Quantum Wells*-Strukturen aus amorphem Silizium. Außerdem wird die linear- und die nichtlinear-optische Antwort eines photonischen Kristalls aus porösem Silizium analysiert. Der photonische Kristall besitzt über einen großen Spektralbereich (ca. 200nm) eine Reflektivität von Eins, die sogenannte photonische Bandlücke. Der hier untersuchte photonische Kristall ist modifiziert durch eine Mikrokavität, deren Resonanzfrequenz in der photonischen Bandlücke liegt. Sie wirkt wie eine Störstelle in einem Halbleiter, die ein Energieniveau in der elektronischen Bandlücke besitzt. Es wird eine starke Überhöhung des SH-Signals an den charakteristischen Punkten der photonischen Bandlücke (Flanken und Resonanz der Kavität) beobachtet.

2 Grundlagen der nichtlinearen Optik

Die nichtlineare Optik beschreibt Phänomene, die durch die Modifikation der optischen Eigenschaften von Materie bei der Bestrahlung mit Licht erzeugt werden. Typischerweise treten diese Phänomene nur bei Bestrahlung mit hohen Intensitäten, wie sie mit Lasern erreicht werden können, auf. Als erstes Phänomen der nichtlinearen Optik wurde der Effekt der optischen Frequenzverdoppelung im Jahr 1961 experimentell nachgewiesen [Fra61]. Franken et al. bestrahlten einen Quarzkristall mit dem Licht eines Rubinlasers und erzeugten dadurch Licht der doppelten Frequenz.

Breitet sich eine Lichtwelle in einem Medium aus, so induziert die elektrische Feldstärke $\underline{E}$ dort die dielektrische Verschiebung $\underline{D}$ und die Polarisation $\underline{P}$:[1]

$$\underline{D} = \varepsilon_0 \underline{E} + \underline{P} \tag{2.1}$$

ε_0: elektrische Feldkonstante.

Die Polarisation ist innerhalb der Grenzen der linearen Optik gegeben durch:

$$\underline{P}^{\text{lin}} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \underline{E} \tag{2.2}$$

$\underline{P}^{\text{lin}}$: lineare Polarisation.

Der Proportionalitätsfaktor $\chi^{(1)}$ heißt lineare Suszeptibilität und ist für anisotrope Medien ein Tensor[2]. Die Polarisation und die elektrische Feldstärke sind dann nicht parallel zueinander. Im klassischen Lorentz-Modell der linearen Optik regt die elektrische Feldstärke die im Medium vorhandenen Elektronen zu harmonischen, gedämpften Schwingungen an (vgl. Abschnitt 2.3). Die Elektronen werden im linearen Fall lediglich um kleine Auslenkungen verschoben; die Rückstellkraft ist proportional zur Auslenkung. Das Lorentz-Modell hat sich als gut geeignet erwiesen, die linear optischen Eigenschaften, wie Brechung und Absorption, von nichtmetallischen Festkörpern zu beschreiben [Boy92].

[1] In dieser Arbeit wird das SI-Einheitensystem verwendet. In der Literatur zur nichtlinearen Optik wird jedoch häufig das CGS-Einheitensystem verwendet. Die notwendigen Umwandlungen und Umrechnungen der für die nichtlineare Optik relevanten Gleichungen und Größen sind ausführlich in Referenz [Ski90] beschrieben und im Anhang A.1 kurz zusammengefasst.

[2] Der Tensorcharakter der Suszeptibilität wird in dieser Arbeit nicht explizit in der Notation kenntlich gemacht.

Die Gesetze der linearen Optik gelten für elektrische Feldstärken kleiner als ca. 3×10^4V/cm. Dies entspricht Intensitäten von 10^6W/cm^2. Für größere elektrische Feldstärken kann das Lorentz-Modell durch eine Taylor-Entwicklung der Polarisation nach der elektrischen Feldstärke auf die nichtlineare Optik [Yar89] erweitert werden:

$$\begin{aligned} \underline{P} &= \varepsilon_0(\chi^{(1)}\underline{E} + \chi^{(2)}\underline{E}\,\underline{E} + \chi^{(3)}\underline{E}\,\underline{E}\,\underline{E} + \ldots) \\ &= \underline{P}^{\mathrm{lin}} + \underline{P}^{(2)} + \underline{P}^{(3)} + \ldots \\ &= \underline{P}^{\mathrm{lin}} + \underline{P}^{\mathrm{NL}} \end{aligned} \tag{2.3}$$

$\underline{P}^{\mathrm{NL}}$: nichtlinearer Anteil der Polarisation.

Entsprechend der Abhängigkeit des Polarisationsterms $\underline{P}^{(n)}$ von der anregenden elektrischen Feldstärke spricht man von Effekten erster (linearer), zweiter (quadratischer), dritter, vierter usw. Ordnung. Die Suszeptibilität n-ter Ordnung $\chi^{(n)}$ ist ein Tensor $(n+1)$-ter Stufe und beschreibt einen $(n+1)$-Photonenprozess. Die quadratische Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ beschreibt unter anderem den Effekt der optischen Frequenzverdoppelung.

In Gleichung 2.3 wird die elektrische Dipolnäherung der Polarisation benutzt. Die Multipolterme, wie z.B. der elektrische Quadrupol-Term und der magnetische Dipol-Term, werden vernachlässigt. Eine ausführliche Darstellung der Multipolentwicklung wird z.B. in Referenz [She84] gegeben.

2.1 Die Wellengleichung der nichtlinearen Optik

Ausgehend von den Maxwell-Gleichungen für Medien ohne freie Ladungsträger ($\varrho = 0$) und ohne freie Ströme ($\underline{j} = 0$):

$$\begin{aligned} \nabla \times \underline{E} &= -\frac{\partial}{\partial t}\underline{B} \\ \nabla \times \underline{H} &= \frac{\partial}{\partial t}\underline{D} \\ \nabla \cdot \underline{D} &= 0 \\ \nabla \cdot \underline{B} &= 0 \end{aligned} \tag{2.4}$$

und den Materialgleichungen für nichtmagnetische Medien ($\mu = \mu_0$):

$$\begin{aligned} \underline{D} &= \varepsilon_0 \underline{E} + \underline{P} \\ &= \varepsilon_0 \underline{E} + \varepsilon_0 \chi^{(1)} \underline{E} + \underline{P}^{\mathrm{NL}} \\ &= \varepsilon \underline{E} + \underline{P}^{\mathrm{NL}} \\ \underline{B} &= \mu_0 \underline{H} \end{aligned} \tag{2.5}$$

ϱ: Ladungsträgerdichte
$\underline{j}$: Stromdichte
$\underline{B}$: magnetische Flussdichte
$\underline{H}$: magnetische Feldstärke
ε: Dielektrizitätskonstante[3], Permittivität
μ: Permeabilität
μ_0: magnetische Feldkonstante

erhält man:

$$\nabla(\nabla \cdot \underline{E}) - \nabla^2 \underline{E} + \mu_0 \varepsilon \frac{\partial^2}{\partial t^2} \underline{E} \;=\; -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \underline{P}^{\mathrm{NL}} \,. \tag{2.6}$$

Der erste Term in Gleichung 2.6 ist für isotrope Medien in der linearen Optik, wegen der dann geltenden Beziehung $\nabla \cdot \underline{D} = \varepsilon \nabla \cdot \underline{E} = 0$, immer identisch Null. Auch in der nichtlinearen Optik kann in vielen Fällen davon ausgegangen werden, dass $\nabla \cdot \underline{E}$ identisch Null ist (z.B. für ebene Wellen) oder vernachläsigbar klein ist (z.B. bei der SVE-Näherung; siehe Gleichung 2.13). Mit der Annahme $\nabla \cdot \underline{E} \cong 0$ erhält man aus Gleichung 2.6 die getriebene Wellengleichung der nichtlinearen Optik [Boy92]:

$$\nabla^2 \underline{E} - \mu_0 \varepsilon \frac{\partial^2}{\partial t^2} \underline{E} \;=\; \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \underline{P}^{\mathrm{NL}} \,. \tag{2.7}$$

2.2 Erzeugung der zweiten Harmonischen

Im Folgenden wird, um die Darstellung nicht unnötig zu verkomplizieren, nur die Frequenzverdoppelung im eindimensionalen Fall betrachtet. Für eine Darstellung in

[3] Abweichend von der hier verwendeten Definition findet man in Teilen der Literatur die Bezeichnung Dielektrizitätskonstante auch für die elektrische Feldkonstante ε_0.

allen drei Raumrichtungen sowie eine Beschreibung anderer auftretender nichtlinearer Phänomene, wie z.B. Summen- und Differenzfrequenzbildung und die Erzeugung der dritten Harmonischen, wird auf die zu diesem Thema zahlreich vorhandene Literatur verwiesen, z.B. [She84, Boy92, Blo92].

Zur Lösung der Wellengleichung werden die elektrische Feldstärke und die nichtlineare Polarisation nach Frequenzen ω_n zerlegt.

$$E(z,t) = \sum_{\omega_n} E_n(z,t) = \sum_{\omega_n} E_n(z) e^{-i\omega_n t} + c.c. \tag{2.8}$$

$$P^{\mathrm{NL}}(z,t) = \sum_{\omega_n} P_n^{\mathrm{NL}}(z,t) = \sum_{\omega_n} p_n(z) e^{-i\omega_n t} + c.c. \tag{2.9}$$

Die Wellengleichung der nichtlinearen Optik (Gleichung 2.7) muss für jede Frequenzkomponente sowie ihr konjugiert Komplexes (*c.c.*) einzeln erfüllt sein. Sie lautet in der eindimensionalen Form für die Frequenzkomponente ω_n:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} E_n(z,t) - \mu_0 \varepsilon \frac{\partial^2}{\partial t^2} E_n(z,t) = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} P_n^{\mathrm{NL}}(z,t) \tag{2.10}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_n(z) + \mu_0 \varepsilon \omega_n^2 E_n(z) = -\mu_0 \omega_n^2 p_n(z)\,. \tag{2.11}$$

Der ortsabhängige Anteil $E_n(z)$ des elektrischen Feldes der Frequenz ω_n wird aufgespalten in einen schnell mit z oszillierenden Anteil und in eine langsam in z veränderliche Einhüllende $A_n(z)$ (Gleichung 2.12). Die zweite Ableitung der Einhüllenden wird gegen das Produkt aus der ersten Ableitung und der Wellenzahl $k_n = \sqrt{\mu_0 \varepsilon}\, \omega_n$ vernachlässigt. Diese Näherung heißt **S**lowly **V**arying **E**nvelope (SVE)-Näherung (Gleichung 2.13).

$$E_n(z) = A_n(z) e^{i k_n z} \tag{2.12}$$

$$\left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} A_n(z) \right| \ll \left| 2ik_n \frac{\partial}{\partial z} A_n(z) \right| \tag{2.13}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_n(z) &= \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} A_n(z) + 2ik_n \frac{\partial}{\partial z} A_n(z) - k_n^2 A_n(z) \right) e^{i k_n z} \\ &\cong \left(2ik_n \frac{\partial}{\partial z} A_n(z) - \mu_0 \varepsilon \omega_n^2 A_n(z) \right) e^{i k_n z} \end{aligned} \tag{2.14}$$

Einsetzen in Gleichung 2.11 liefert:

$$2ik_n \frac{\partial}{\partial z} A_n(z) = -\mu_0 \omega_n^2 p_n(z) e^{-i k_n z}\,. \tag{2.15}$$