

# **Kolloidale Nanokristalle in epitaktischen Halbleiterstrukturen**

dem Department Physik

der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegte

## **Dissertation**

von

## **Christof Arens**

Paderborn, Oktober 2007



# Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal eine neue Methode zur Herstellung von Halbleiter-Quantenpunktstrukturen erfolgreich umgesetzt. Dabei sind kolloidale CdSe-Nanokristalle (NK) mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) in eine epitaktische ZnSe-Kristallmatrix eingebettet worden. Kolloidale Nanokristalle bieten im Gegensatz zu selbstorganisierten Stranski-Krastanow (SK) Quantenpunkten entscheidende Vorteile. Da sie auf nasschemischem Weg erzeugt werden, besitzen sie frei wählbare Parameter wie Größe, Form, Materialzusammensetzung und Dichte. Das komplette sichtbare Spektrum, sowie weite Teile des nicht sichtbaren Spektrums werden damit abgedeckt. Dies ist bei dem SK-Wachstum nicht möglich, da die selbstorganisierte Formation auf einem thermodynamischen Prozess basiert, welcher die strukturellen und optischen Eigenschaften der Quantenpunkte festlegt.

Die Eigenschaften der epitaktisch überwachsenen Nanokristallen werden in dieser Arbeit herausgearbeitet und die Vorteile gegenüber dem Stranski-Krastanow Verfahren erläutert. Obwohl die kolloidale Nanokristallsynthese und das im Ultrahochvakuum stattfindende Kristallwachstum mittels MBE hinsichtlich der chemischen Reinheit zwei grundverschiedene Methoden sind, lassen sich beide miteinander kombinieren. Die Verteilung der Nanokristalle auf ZnSe-Oberflächen hängt vom Spannungszustand der ZnSe-Schicht ab. Nanokristalle auf verspanntem ZnSe lagern sich in Agglomeraten auf dessen Oberfläche an. Individuelle Nanokristalle lassen sich dagegen nur auf relaxiertem ZnSe abscheiden. In diesem Fall ist es möglich, eine um zwei Größenordnungen geringere Nanokristalldichte als im Vergleich zum SK-Wachstum zu erreichen.

Sowohl individuelle Nanokristalle auf relaxiertem, als auch NK-Agglomerate auf verspanntem ZnSe lassen sich überwachsen. Das Angebot von Zn und Se im stöchiometrischen Verhältnis ist dabei für die strukturellen und optischen Eigenschaften der Proben von entscheidender Bedeutung. In situ Untersuchungen mittels Reflexion hochenerge-

tisch gebeugter Elektronen zeigen in beiden Fällen, dass unter stöchiometrischen Bedingungen die ZnSe-Deckschicht zweidimensional wächst. Sie ist epitaktisch, was mithilfe hochauflösender Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen wird. Die Nanokristall-Agglomerate sind nach dem Überwachsen mit ZnSe optisch aktiv.

Mit der Zusammenführung der kolloidalen Synthese und der Molekularstrahlepitaxie lassen sich auf neuartigem Weg null-dimensionale Quantenpunktstrukturen erzeugen, welche in optoelektronischen Halbleiterbauelementen Anwendung finden können. Da ein Teil der Strukturpräparation unter atmosphärischen Bedingungen erfolgt, werden die epitaktisch überwachsenen Nanokristalle nach dem derzeitigen Stand der Wissenschaft die SK-Strukturen nicht ersetzen, aber ergänzen können.



# Abkürzungen

$A_m$	<i>Absorption, gemessen</i>
$A_{Dispersion}$	<i>Absorption der Nanokristall-Dispersion</i>
$c$	<i>Konzentration von Nanokristallen in einer Dispersion</i>
Cu-grün	<i>Defektlumineszenz</i>
$d$	<i>ZnSe-Deckschichtdicke</i>
$D$	<i>Nanokristall-Durchmesser</i>
DAP	<i>Donator Akzeptor Paar</i>
$DD$	<i>Dichte von Stufen- und Schraubenversetzungen</i>
$\epsilon$	<i>Extinktionskoeffizient</i>
$\epsilon_f$	<i>Gitterfehlpassung</i>
$fwhm$	<i>Halbwertsbreite</i>
HL	<i>Halbleiter</i>
HRXRD	<i>Hochauflösende Röntgenbeugung</i>
HRTEM	<i>Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie</i>
$hwhm$	<i>Halbe Halbwertsbreite</i>
$L$	<i>Nanorod-Länge</i>
LD	<i>Laserdiode</i>
LED	<i>Leuchtdiode</i>
MEE	<i>Abgewandelte Form der MBE</i>
MBE	<i>Molekularstrahlepitaxie</i>
ML	<i>Monolage</i>
MOCVD	<i>Metallorganisch, chemische Dampfphasenepitaxie</i>
N	<i>Reinheitsgrad</i>
NA	<i>Numerische Apertur</i>
ND	<i>Nanodot</i>

NK	<i>Nanokristall</i>
NR	<i>Nanorod</i>
PL	<i>Photolumineszenz</i>
QD	<i>Quantenpunkt</i>
QW	<i>Quantentrog</i>
RHEED	<i>Reflexion hochenergetisch gebeugter Elektronen</i>
S	<i>Lumineszenz aus S-Zentren</i>
SA	<i>Selbstaktivierte Zentren</i>
SEM	<i>Rasterelektronenmikroskopie</i>
SK	<i>Stranski-Krastanow</i>
Ti:Sa	<i>Titan-Saphir</i>
TOPO	<i>Trioctylphosphinoxid</i>
UHV	<i>Ultrahochvakuum</i>
X	<i>Exziton</i>
Y	<i>Lumineszenz aus Y-Defekten</i>

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Eigenschaften von Halbleiter-Quantenpunkten . . . . .	3
2.2	Selbstorganisierte CdSe-Quantenpunkte . . . . .	5
2.3	CdSe-Nanokristalle als Grundlage für Quantenpunktstrukturen . . . . .	8
2.4	Eigenschaften der CdSe-Nanokristalle . . . . .	11
2.4.1	Nanokristallsynthese . . . . .	12
2.4.2	Form der CdSe(ZnS)-Nanokristalle . . . . .	14
2.4.3	Pyridin als Lösungsmittel . . . . .	15
2.4.4	Elektronische Zustände in einem Halbleiter-Nanokristall . . . . .	17
2.4.5	Absorption und Emission von Nanokristallen . . . . .	23
2.4.6	Blinken von Nanokristallen . . . . .	28
2.4.7	Photobleichen . . . . .	30
2.4.8	Spektrale Diffusion und Linienbreite . . . . .	31
2.5	Integration von kolloidalen Nanokristallen in epitaktischem ZnSe . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Wachstum der ZnSe-Bufferschichten</b>	<b>35</b>
3.1	Molekularstrahlepitaxie von ZnSe-Schichten . . . . .	35
3.2	Oberflächenbeschaffenheit der ZnSe-Schichten . . . . .	38
3.3	Kristallqualität der ZnSe-Schichten . . . . .	39

3.4	ZnSe-Defektlumineszenz . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Deposition von Nanokristallen auf Substratoberflächen</b>	<b>45</b>
4.1	Die verwendeten Substrate und Nanokristalle . . . . .	46
4.2	Benetzungsmethoden von Oberflächen mit Nanokristallen . . . . .	47
4.2.1	Nanokristalldeposition mittels Tropfenmethode . . . . .	47
4.2.2	Das Spincoating-Verfahren . . . . .	48
4.3	Aufbau des $\mu$ -PL Messplatzes zum Nachweis der Nanokristalle . . . . .	49
4.4	Nanokristalle auf relaxierten ZnSe-Bufferschichten . . . . .	51
4.5	Nanokristalle auf verspannten ZnSe-Bufferschichten . . . . .	56
4.6	Diskussion . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Stabilität und Tempern der Nanokristalle im Ultrahochvakuum</b>	<b>67</b>
5.1	Tempern von individuellen Nanokristallen auf relaxiertem ZnSe . . . . .	68
5.2	Tempern von NK-Agglomeraten auf verspanntem ZnSe . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Kombination von Molekularstrahlepitaxie und kolloidaler Halbleitersynthese</b>	<b>77</b>
6.1	Minimierung der Verunreinigungen bei der Molekularstrahlepitaxie . . . . .	77
6.2	Reinheit der kolloidalen Synthese . . . . .	78
6.3	Einfluss des Pyridin auf die optischen Eigenschaften von ZnSe . . . . .	79
6.4	Einfluss des Pyridin auf die strukturellen Eigenschaften von ZnSe . . . . .	81
<b>7</b>	<b>Strukturelle Eigenschaften epitaktisch überwachener Nanokristalle</b>	<b>85</b>
7.1	Strukturelle Eigenschaften von NK in relaxierten ZnSe-Strukturen . . . . .	86
7.2	Strukturelle Eigenschaften von NK in verspannten ZnSe-Strukturen . . . . .	89
7.2.1	In situ Oberflächenuntersuchungen . . . . .	89
7.2.2	Strukturanalyse mit hochauflösender Röntgenbeugung . . . . .	92
7.2.3	Strukturanalyse mit dem Elektronenmikroskop . . . . .	95
<b>8</b>	<b>Optische Eigenschaften epitaktisch überwachener Nanokristalle</b>	<b>103</b>
8.1	Optische Eigenschaften von NK in relaxierten ZnSe-Strukturen . . . . .	103
8.2	Optische Eigenschaften von NK in verspannten ZnSe-Strukturen . . . . .	107

---

<b>9 Vergleich der epitaktisch überwachsenen Nanokristalle mit SK-Strukturen</b>	<b>117</b>
9.1 Herstellung der CdSe/ZnSe-Quantenpunktproben . . . . .	117
9.2 Quantenpunktdichte in den CdSe/ZnSe-Strukturen . . . . .	119
9.3 Quantenpunktgröße und Größenverteilung . . . . .	119
<b>10 Zusammenfassung</b>	<b>123</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Formation von Quantenpunkten nach dem Stranski-Krastanow Verfahren. . . . .	6
2.2	Herstellungsweg einer Stranski-Krastanow Quantenpunktstruktur. . . . .	7
2.3	Reagenzgläser befüllt mit CdSe-Nanokristallen verschiedener Größe in Toluol. . . . .	9
2.4	Herstellungsweg einer Quantenpunktstruktur auf der Basis von Nanokristallen. . . . .	11
2.5	Schema der Nanokristallsynthese. . . . .	12
2.6	Skizze eines CdSe-Nanokristalles . . . . .	15
2.7	Prinzipskizze eines Pyridin-Moleküls . . . . .	16
2.8	Beiträge zur Übergangsenergie des niedrigsten angeregten Zustandes von Nanokristallen. . . . .	20
2.9	Exzitonenergie in Abhängigkeit vom Nanokristallradius für einen runden CdSe-Kristall. . . . .	22
2.10	Absorptionsspektren verschiedener Nanokristalle . . . . .	23
2.11	Nanokristallgröße in Abhängigkeit der Absorptionswellenlänge . . . . .	24
2.12	Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten vom Nanokristalldurchmesser. . . . .	25
2.13	Absorptionsspektrum zur Berechnung der Nanokristallkonzentration. . . . .	27
2.14	Emissions- und Absorptionsspektrum von Nanokristallen. . . . .	28
2.15	Blinken eines Nanokristalles . . . . .	29
2.16	Nanokristalle als optisch aktives Material in Halbleiterstruktur. . . . .	32
3.1	Übersicht über das ZnSe-Bufferwachstum . . . . .	37

3.2	RHEED-Bilder der Oberfläche einer pseudomorph verspannten und einer relaxierten Buffer-Schicht . . . . .	38
3.3	Halbwertsbreite von Röntgen-Rockingkurven in Abhängigkeit der ZnSe-Buffer-schichtdicke. . . . .	40
3.4	Photolumineszenzspektren von relaxierten ZnSe-Bufferschichten verschiedener Dicke. . . . .	43
4.1	Die verschiedenen Benetzungsmethoden. . . . .	46
4.2	Schematische Darstellung der Verdampfung der NK-Dispersion. . . . .	48
4.3	Aufbau des $\mu$ -PL Messplatzes. . . . .	50
4.4	Beispiel für das charakteristische Blinken von Nanokristallen. . . . .	51
4.5	CCD-Bilder der $\mu$ -PL von NK auf relaxiertem ZnSe, aufgetragen mittels Tropfenmethode. . . . .	52
4.6	CCD-Bilder der $\mu$ -PL von Nanokristallen auf relaxiertem ZnSe außerhalb des Restropfenbereichs. . . . .	53
4.7	CCD-Bilder der $\mu$ -PL von NK auf relaxiertem ZnSe nach dem Aufschleudern der Dispersion. . . . .	55
4.8	Nanokristalldichte auf relaxiertem ZnSe in Abhängigkeit der NK-Ausgangskonzentration. . . . .	56
4.9	SEM-Aufnahme und Photolumineszenzspektrum der Rückstände im Resttropfenbereich. . . . .	57
4.10	CCD-Bilder der $\mu$ -PL von Nanokristallen innerhalb und außerhalb des Resttropfenbereiches . . . . .	58
4.11	Schematische Darstellung der Benetzungsergebnisse von verspanntem ZnSe mittels Tropfenmethode. . . . .	59
4.12	CCD Bilder der $\mu$ -PL von Nanokristall-Agglomeraten auf verschiedenen Oberflächen von verspanntem ZnSe. . . . .	61
4.13	$\mu$ -Photolumineszenzspektren von Nanokristallen auf verspanntem ZnSe an zwei verschiedenen Probenstellen mit unterschiedlicher NK-Agglomeratdichte. . . .	62



---

4.14	Schematische Darstellung der Energieminimierung von ZnSe-Oberflächen mit NK. . . . .	64
5.1	Unterteilung des III. Schritt bei der Probenherstellung: IIIa Aufheizen bzw. Tempern und IIIb Überwachsen der NK. . . . .	68
5.2	RHEED-Bild einer mit NDs benetzten relaxierten ZnSe Schicht bei 300°C im UHV. . . . .	69
5.3	CCD-Bilder der $\mu$ -PL von getemperten individuellen Nanokristallen auf ZnSe. . . . .	70
5.4	RHEED-Bilder im (-110)-Azimut einer mit ND-Agglomeraten bedeckten ZnSe Oberfläche. . . . .	71
5.5	Standardphotolumineszenzmessungen von im UHV bei 300°C getemperten und ungetemperten ND-Agglomeraten. . . . .	72
5.6	PL-Spektren und zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen von getemperten Nanodots. . . . .	73
6.1	Herstellungsweg der Referenzstrukturen ohne Nanokristalle. . . . .	80
6.2	Einfluss des Pyridin auf die optischen Eigenschaften. . . . .	81
6.3	RHEED-Bilder überwachsender Bufferschichten, welche verschiedenen Medien ausgesetzt wurden. . . . .	82
6.4	Rockingkurven überwachsender Bufferschichten, welche verschiedenen Medien ausgesetzt wurden. . . . .	83
7.1	Schritte beim Überwachsen der Nanokristalle. . . . .	86
7.2	RHEED-Bilder der Oberfläche der relaxierten Struktur R1. . . . .	87
7.3	ZnSe-Rockingkurve der relaxierten Probe R2 mit einer 400nm dicken ZnSe-Deckschicht. . . . .	88
7.4	RHEED-Bilder der ZnSe-Deckschichtoberfläche bei selenreichen und stöchiometrischen Wachstumsbedingungen. . . . .	90
7.5	Halbwertsbreite des (-10)-Streak parallel zur Schattenkante in Abhängigkeit der Dicke der ZnSe-Deckschichten. . . . .	92

7.6	Rockingkurve des ZnSe (004)-Reflexes der unter selenreichen und stöchiometrischen Bedingungen hergestellten Proben S1 und S2. . . . .	93
7.7	Rockingkurven und $\omega$ -2 $\Theta$ Scans vor und nach dem Tempern von verspannten Strukturen mit Nanokristallen. . . . .	94
7.8	HRTEM-Analysen der stöchiometrisch überwachsenen NDs in Probe S2. . . .	96
7.9	HRTEM-Bild eines mit einer 1nm dicken Deckschicht überwachsenen Nanorods. . . . .	97
7.10	SEM-Bilder von überwachsenen Nanorods. . . . .	98
7.11	HRTEM-Bild von epitaktisch überwachsenen NRs mit einer Deckschichtdicke von 12nm auf Nanorods. . . . .	99
8.1	PL Spektrum der Probe R1 mit epitaktisch überwachsenen Nanodots nach dem Wachstum. . . . .	104
8.2	Vergleich der PL-Spektren der Proben R2 und R3 mit unterschiedlicher Deckschichtdicke. . . . .	106
8.3	PL-Spektren der unter stöchiometrischen Bedingungen überwachsenen Nanodots (verspannte Struktur S2). . . . .	108
8.4	Strahlende Lebensdauer der PL von epitaktisch überwachsenen NDs bei gepulster Laseranregung. . . . .	109
8.5	Zeitaufgelöste Intensitätsverläufe der Nanodot-PL bei kontinuierlicher Laseranregung. . . . .	111
8.6	PL-Spektren überwachsener NRs mit unterschiedlicher ZnSe-Deckschichtdicke. . . . .	112
8.7	Zeitaufgelöste PL von verschiedenen Halbleiter-Nanostrukturen: SK-QDs, Nanorods und epitaktisch überwachsene NRs. . . . .	114
9.1	Vergleich der RHEED-Aufnahmen von SK-Proben mit NK-Quantenpunktproben während der Herstellung. . . . .	118
9.2	Quantenpunktdichte innerhalb von SK-Proben sowie von epitaktisch überwachsenen NK-Proben. . . . .	119
9.3	Vergleich der PL von SK-Proben und epitaktisch überwachsenen NK. . . . .	120

# 1 Einleitung

Null-dimensionale Quantenpunktstrukturen zeichnen sich gegenüber höher dimensionalen Strukturen dadurch aus, dass ihre optischen Eigenschaften im Wesentlichen durch ihre Strukturgröße bestimmt werden. Die optischen Eigenschaften, welche dann denen von Atomen ähneln, sind weitgehend von der Temperatur unabhängig.

Quantenpunktstrukturen finden Anwendung in Halbleiter-Laserdioden (engl. **laser diode**, LD), Leuchtdioden (engl. **light emitting diode**, LED), optischen Verstärkern, Wellenleiterstrukturen und u.a. als Einzelphotonenemitter für die Realisierung von Quantencomputern oder für die Quantenkryptographie.

Die Herstellung von Quantenpunktstrukturen basiert derzeit hauptsächlich auf dem Stranski-Krastanow Wachstumsverfahren. Diese Art der Quantenpunktherstellung beruht auf Verspannungen in der Kristallmatrix zweier unterschiedlicher Materialien. Der Verspannungsabbau führt zu einer Formierung dieser Quantenpunkte (engl. **quantum dots**, QDs).

In dieser Arbeit wird ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Quantenpunktstrukturen vorgestellt [1]. Basierend auf der Molekularstrahlepitaxie (engl. **molecular beam epitaxy**, MBE) werden nasschemisch erzeugte kolloidale Nanokristalle in eine epitaktische Kristallmatrix integriert. Es können somit Heterostrukturen erzeugt werden, die gegenüber den SK-Quantenpunkten variable optische und strukturelle Eigenschaften haben.

Als Materialsystem werden die auf Selen basierenden II-VI Halbleiter verwendet. ZnSe ist ein Material mit großer Energielücke ( $E_{gap}=2,82\text{eV}$ , 4,3K) und großer Exzitonenbin-

dungsenergie von 20meV [2], womit es sich für Raumtemperaturanwendungen von Bauelementen eignet. Unter den kolloidalen Nanokristallen ist CdSe das bisher am häufigsten untersuchte Material. Beide Systeme, kolloidale CdSe-Nanokristalle und mittels MBE gewachsenes ZnSe werden in dieser Arbeit miteinander kombiniert. Anschließend werden die neuen NK-Quantenpunktstrukturen mit den bereits im Detail untersuchten CdSe/ZnSe SK-Quantenpunktstrukturen verglichen.

Nach der Diskussion der allgemeinen Herstellung von Quantenpunktstrukturen und der grundlegenden Eigenschaften der nasschemisch hergestellten Nanokristalle im Kapitel 2 wird im Kapitel 3 das Wachstum und die Eigenschaften der ZnSe-Pufferschichten (engl. buffer layer) erläutert. Die Beschreibung der Benetzung von Halbleiteroberflächen mit Nanokristallen folgt in Kapitel 4. In Kapitel 5 und 6 wird die Stabilität der Nanokristalle bei MBE-Wachstumstemperaturen und die Kompatibilität der Nasschemie mit der im Ultrahochvakuum stattfindenden Molekularstrahlepitaxie herausgearbeitet. Die strukturellen und optischen Eigenschaften der auf Nanokristallen basierenden Halbleiterstrukturen werden in Kapitel 7 und 8 beschrieben. Bevor am Ende dieser Arbeit eine Zusammenfassung der Ergebnisse erfolgt, werden im Kapitel 9 die wesentlichen Unterschiede der epitaktisch überwachsenen Nanokristallstrukturen zu den SK-QDs aufgeführt.

## 2 Grundlagen

Zu Beginn werden die Eigenschaften und Anwendungen von Quantenpunktstrukturen erläutert. In einer kurzen Übersicht über das in der Halbleitertechnologie standardmäßig verwendete selbstorganisierte SK-Wachstum von Quantenpunkten werden dessen Vor- und Nachteile beschrieben und die Motivation für die alternative Verwendung von Nanokristallen in Halbleiterstrukturen abgeleitet. Als nächstes werden die für diese Arbeit als Grundlage dienenden kolloidalen Nanokristalle vorgestellt. Nach der Beschreibung der Anwendungsmöglichkeiten dieser Nanokristalle wird deren Synthese erläutert. Danach werden sowohl die strukturellen Eigenschaften wie Form und Größe, als auch die optischen Eigenschaften wie Absorptions- und Emissionsverhalten, Photooxidation, spektrale Diffusion und Blink-Effekte beschrieben.

### 2.1 Eigenschaften von Halbleiter-Quantenpunkten

Optoelektronische Bauelemente basierend auf Halbleiter-Quantenpunktstrukturen machen sich diskrete Energieeigenwerte von Ladungsträgern zunutze, wie sie beispielsweise auch in Atomen vorliegen. Die Einsatzgebiete reichen von LDs, LEDs, optischen Detektoren bis hin zu Quantencomputern. Die Herstellung von QDs erfolgt standardmäßig mit dem selbstorganisierten epitaktischen SK-Wachstum und durch kolloidale Synthese von Halbleiter-Nanokristallen.

Quantenpunkte sind Nanostrukturen, welche die Bewegung von Elektronen im Leitungsband, Löchern im Valenzband oder Exzitonen (gebundene Elektronen-Lochpaare)

in allen drei Raumrichtungen einschränken (engl. *confinement*). Das elektronische Confinement der Ladungsträger wird durch die Anwesenheit eines Interfaces zwischen zwei unterschiedlichen Halbleitermaterialien (z.B. QD in einer epitaktischen Schicht mit größerer Bandlücke) oder durch Halbleiteroberflächen (z.B. Halbleiter-Nanokristalle) erreicht. Innerhalb des QDs führt das Confinement zu einer Bildung von Zustandsniveaus oberhalb der Energielücke. Dadurch ist die Interbandabsorption im Vergleich zu einem makroskopisch ausgedehnten Kristall blauverschoben. Als direkte Konsequenz können QDs desselben Materials und mit unterschiedlichen Größen Licht verschiedener Wellenlänge emittieren.

Die Reduzierung der räumlichen Dimensionen eines optisch aktiven Materials führt zu einer höheren Bindungsenergie der Exzitonen und größerer Oszillatorstärke der lokalisierten Zustände. Dieses hat eine Reduzierung der Schwellstromdichte in Laserdioden [3] zur Folge und damit kommt es zu einer Reduzierung der thermischen Belastung des Bauelementes. Quantenpunktdetektoren zeichnen sich durch niedrigeren Dunkelstrom aufgrund des dreidimensionalen Confinement der Ladungsträger aus. Die Absorption von Licht ist unabhängig vom Einfallswinkel. Daher lassen sich die Detektoren günstiger und einfacher herstellen. Desweiteren besitzen die Ladungsträger in QDs im Gegensatz zu Quantentrogstrukturen (engl. **quantum wells**, QWs) höhere Lebensdauern, was deren Beitragswahrscheinlichkeit zum Photostrom erhöht.

Die Halbleiter-Quantenpunkttechnologie ist eine der vielversprechenden Kandidaten für die Realisierung von Quantencomputern. Herkömmliche Computer stellen Informationen binär durch eine Folge der Zustände  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  dar. Quantencomputer verarbeiten so genannte Quanten Bits (engl. **quantum bits**) welche sich aus Superpositionen der Zustände  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  zusammensetzen.

Die Medizin benutzt Quantenpunkt-Nanokristalle zur selektiven Fluoreszenzmarkierung von biologischen Proben. Sie zeigen zum Beispiel nicht ein so stark ausgeprägten Effekt des Photobleichens wie die bisher verwendeten biologischen Marker und sind damit für Langzeitstudienzwecke unter dem Mikroskop geeignet.

## 2.2 Selbstorganisierte CdSe-Quantenpunkte

Beim epitaktischen Wachstum von Halbleiterschichten werden grundsätzlich drei Wachstumsmoden unterschieden:

1. Frank-Van der Merwe (FM) [4]: Zweidimensionales Schichtwachstum, welches bei gitterangepassten Materialien auftritt, z.B. AlAs auf GaAs.
2. Volmer-Weber (VW) [5]: Inselwachstum von Materialien mit großer Gitterfehlanpassung und hoher Interface-Energie zum Substrat wie z.B. GaN auf Saphir oder InAs auf GaP.
3. Stranski-Krastanow (SK) [6]: Diese Wachstumsart tritt bei Materialien mit stark unterschiedlicher Gitterkonstante und niedriger Interfaceenergie des wachsenden Kristallmaterials zum Substrat auf, z.B. InAs auf GaAs oder CdSe auf ZnSe. Aufgrund des Abbaus von Verspannungsenergie formen sich nach einem beginnenden zweidimensionalen Schicht-Wachstum spontan Inseln auf dieser sogenannten Benetzungsschicht (engl. wetting layer).

Das SK-Verfahren zur Herstellung von Quantenpunktstrukturen ist am weitesten verbreitet. Es bietet den Vorteil, die Quantenpunktstrukturen während des Wachstumsprozesses zu formen und direkt epitaktisch in einem Barrierenmaterial zu integrieren. Die Strukturgüte dieser Heterostrukturen ist so hoch, dass diese Schichten in Resonatorstrukturen eingebettet werden können (Wachstum von Bragg-Spiegeln, Ätzen von Mikropillars oder Mikrodisks). Mit dem SK-Verfahren lassen sich u.a. Multilagen von Quantenpunktschichten herstellen, wobei das Verspannungsfeld der ersten Quantenpunktlage das Wachstum der Dots in den nächsten Lagen beeinflusst [7].

Der SK-Prozess zur Inselformation ist ein thermodynamischer Prozess und daher auch reversibel [8, 9]. Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Abscheidung und die Inselbildung von einem Halbleitermaterial mit dem Gitterparameter  $a_L$  (rot) auf einem Substrat mit einem kleineren Gitterparameter  $a_S$  (blau). Während der Nukleation wächst das Material verspannt auf dem Substrat (Abb. 2.1a). Bei der Abscheidung weiterer Monolagen bilden

sich dreidimensionale Inseln, womit die Verspannungsenergie in der Schicht abgebaut wird (Abb. 2.1b).

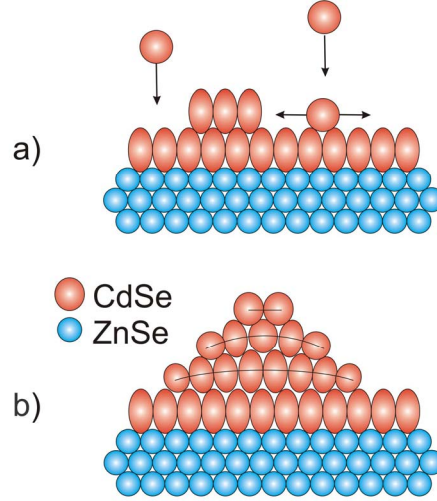


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Formation von CdSe/ZnSe-Quantenpunkten nach dem Stranski-Krastanow Verfahren. Das CdSe wächst zunächst verspannt auf dem ZnSe-Substrat auf (a) und relaxiert dann unter Abbau dieser Verspannungsenergie (b).

Unter den III-V Materialien sind (In,Ga)As QDs die am häufigsten untersuchten Strukturen [10]. Unter den II-VI Materialien ist die Herstellung von CdSe-Quantenpunkten in ZnSe am weitesten verbreitet [11, 12, 13]. Die Gitterfehlanpassung  $\epsilon_f$  von CdSe gegenüber ZnSe wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\epsilon_f = \frac{a_S - a_L}{a_L}. \quad (2.1)$$

Mit  $a_S = 0,5662\text{nm}$  (latteraler Gitterparameter von pseudomorph verspanntem ZnSe auf GaAs,  $T_{\text{Substrat}} = 280^\circ\text{C}$ ) und dem Gitterparameter von CdSe  $a_L = 0,6126\text{nm}$  beträgt die Gitterfehlanpassung  $\epsilon_f = -7,57\%$ . CdSe-Quantenpunkte formen sich bei einer CdSe-Bedeckung von 2,1 bis 3,1 Monolagen [12, 14, 15]. Der Herstellungsweg von CdSe SK-QD ist in Abbildung 2.2 skizziert. Auf einem GaAs-Substrat wird zuerst ca. 50nm ZnSe bei  $280^\circ\text{C}$  aufgewachsen. Im 2. Schritt werden darauf 2,1 bis 3,1 Monolagen bei  $260^\circ\text{C}$  CdSe abgeschieden und die Formation der Quantenpunkte durch Erhöhung der Substrattemperatur bis  $340^\circ\text{C}$  durchgeführt. Im dritten und letzten Schritt werden die SK-



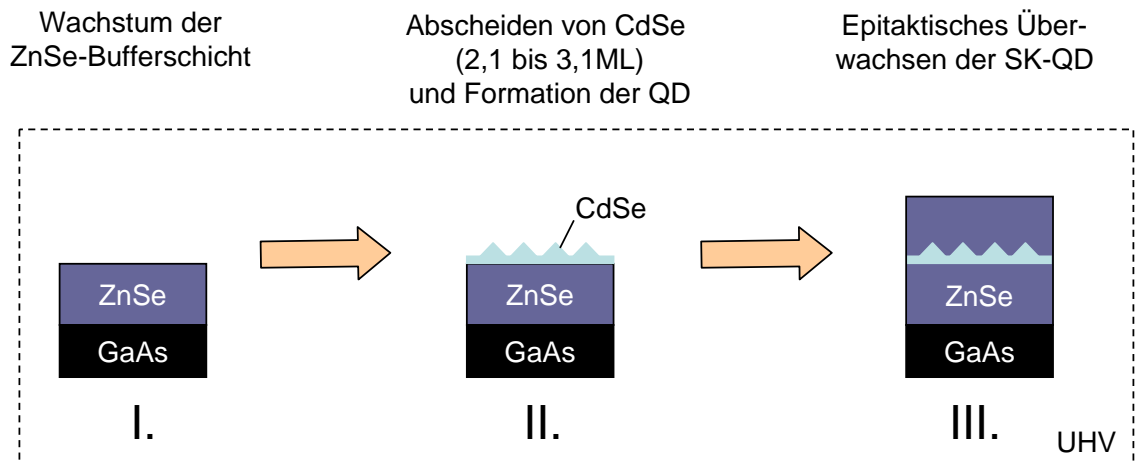


Abbildung 2.2: Herstellungsweg einer Stranski-Krastanow Quantenpunktstruktur mittels MBE. Schritt I: Wachstum der ZnSe-Bufferschicht auf GaAs bei  $280^{\circ}\text{C}$ , Schritt II: Abscheidung von 2,1 bis 3,1 Monolagen CdSe bei  $260^{\circ}\text{C}$  und Formation der Quantenpunkte durch Erhöhung der Substrattemperatur, Schritt III: Epitaktisches Überwachsen der Quantenpunkte. Der Prozess findet ohne Unterbrechung im UHV statt.

Quantenpunkte mit ZnSe überwachsen (vgl. [11, 12]). Der komplette Prozess findet ohne Unterbrechung im Ultrahochvakuum (engl. **ultra high vacuum**, UHV) statt. Es hat sich gezeigt, dass die CdSe/ZnSe-Quantenpunkte genau wie im System (In,Ga)As/GaAs in einer bimodalen Morphologie vorliegen. Neben den eigentlichen SK-QD entstehen in der Benetzungsschicht Cd-reiche Einschlüsse (sogenannte Submonolagen-Quantenpunkte), deren Formation auf kinetische Prozesse zurückzuführen ist [11, 16].

Quantenpunkte hergestellt nach dem SK-Verfahren unterliegen bestimmten Beschränkungen: die Quantenpunktgröße und die Größenverteilung (5-10%) sind konstant. Dieses schränkt die optischen Eigenschaften in der Kontrollierbarkeit der Lichtemission ein. Desweiteren ist die Quantenpunktdichte abhängig von der Anzahl der Monolagen der aufwachsenen Schicht und lässt sich nicht beliebig variieren (typischerweise nur von  $10^9$  bis  $10^{11}\text{cm}^{-2}$ ). Aufgrund dieser großen Flächendichte ist die optische Untersuchung von einzelnen Quantenpunkten nur nach einer geeigneten Präparation der Proben möglich (Aufdampfen von nanostrukturierten Metallmasken, oder Ätzen von Nanostrukturen mit einer Größe von wenigen hundert Nanometern). Ein weiterer Nachteil ist die mangelnde

Positionskontrolle der SK-QDs während deren Herstellung mittels MBE und MOCVD.

Diese Nachteile begrenzen die Anwendung und die Flexibilität von selbstorganisierten Quantenpunkten. Als alternative Möglichkeit zur Herstellung von QD-Bauelementstrukturen werden kolloidale Halbleiter-Nanokristalle in epitaktische Halbleiterstrukturen integriert. Ein solches Verfahren wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals untersucht [1]. Die kolloidale Synthese beinhaltet im Gegensatz zum SK-Verfahren weitere freie Parameter wie die Wahl des Halbleitermaterials, die Variation der Größe, Form und Dichteverteilung der Nanokristalle. Damit lassen sich die optischen Eigenschaften dieser auf Nanokristallen basierenden QD-Halbleiterstrukturen über weite Bereiche des Spektrums durchstimmen. Die prinzipielle Herstellung und verschiedene Anwendungsmöglichkeiten von kolloidalen Nanokristallen werden nachfolgend erläutert.

## 2.3 CdSe-Nanokristalle als Grundlage für Quantenpunktstrukturen

Die Erforschung von metallischen Nanopartikeln sowie von nanostrukturierten Halbleitermaterialien hat sich zu einem rasant wachsenden Gebiet der Wissenschaft entwickelt. Auf der Basis der gezielten einfachen, reproduzierbaren Herstellung dieser Partikel eröffnen sich viele optoelektronische Anwendungsmöglichkeiten zur Nutzung von Quantisierungseffekten. Die wichtigsten Vertreter, CdSe-Nanokristalle, werden mittlerweile in makroskopischen Mengen mit einer durch die Synthesebedingungen einstellbaren Größe von 1,5 bis 10nm gewachsen. Die Größenverteilung der NK nach deren Synthetisierung lässt sich durch geeignete Verfahren auf  $< 5\%$  minimieren [17, 18]. Abbildung 2.3 zeigt Nanokristalle gelöst in Toluol und angeregt mit einem HeCd-Laser ( $\lambda_{Anr.}=325\text{nm}$ ).

Neben dem Größenquantisierungseffekt spielt bei den kolloidalen Systemen die Oberfläche eine entscheidende Rolle. Bei einem 3nm großen CdSe-Kristall befinden sich etwa ein Drittel aller Atome auf dessen Oberfläche und somit nicht mehr in einem regelmäßigen Gitterverband. Durch eine Passivierung der Oberfläche mit einem weiteren Halbleiterma-

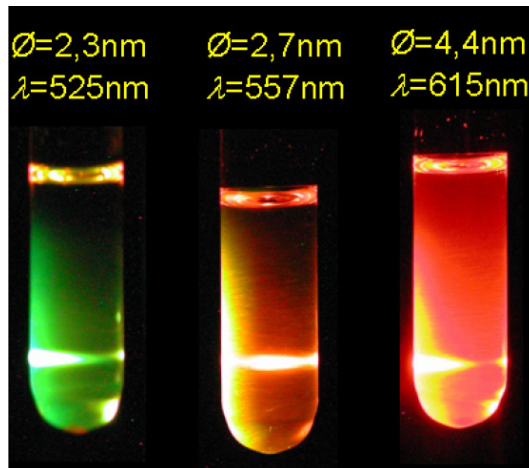


Abbildung 2.3: CdSe-Nanokristalle verschiedener Größe in Toluol. Links:  $\emptyset = 2,3\text{nm}$  ( $\lambda_{\text{Emission}} = 525\text{nm}$ ), Mitte:  $\emptyset = 2,7\text{nm}$  ( $\lambda_{\text{Emission}} = 557\text{nm}$ ) und Rechts:  $\emptyset = 4,4\text{nm}$  ( $\lambda_{\text{Emission}} = 615\text{nm}$ ).

terial anderer Energielücke lässt sich die nichtstrahlende Ladungsträgerrekombination an Oberflächendefekten reduzieren und somit die Fluoreszenz-Quantenausbeute von CdSe-Nanokristallen enorm steigern [19]. Die Nanopartikel können mittels geeigneter Stabilisatormoleküle auf dessen Oberfläche in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst werden. Die Liganden sorgen für gegenseitig passivierte und damit frei bewegliche Nanokristalle ohne Bildung von Agglomeraten. Die Stabilisatormoleküle auf der Oberfläche lassen sich durch geeignete Verfahren austauschen [18, 21]. Es können dadurch sogar wasserlösliche CdSe-Nanokristalle erhalten oder Nanokristalle mit anderen Molekülen oder Proteinen verbunden werden [22]. Diese hohe chemische Flexibilität und die hohe Quantenausbeute mehrschaliger Nanokristalle eröffnen vielseitige Anwendungsmöglichkeiten für kolloidale Halbleiter-Nanokristalle.

In der Medizin werden Nanokristalle zur selektiven Fluoreszenzmarkierung von biologischen Proben [23, 24, 25] genutzt. Sie zeigen ein nicht so stark ausgeprägtes Photobleichen wie die bisher verwendeten biologischen Marker und sind damit ideal für Langzeitstudienzwecke unter dem Mikroskop geeignet [26, 27].

Neben ihrem Einsatz in der Mikrobiologie ist die Integration von Nanokristallen in optische und optoelektronische Bauelementstrukturen eine große wissenschaftliche Heraus-

forderung. In der Literatur sind verschiedene Lösungsansätze diskutiert und umgesetzt worden. Zum Beispiel lassen sich Nanokristalle, aufgebracht auf die Oberfläche von Halbleiterheterostrukturen mittels eines Förster-Energietransfers aus einem in 1 bis 2nm nahe der Oberfläche platzierten QW pumpen [28]. Nanokristalle in dichtgepackten Multilagen oder organischen Matrizen (z.B. Polymehrfilme) bilden u.a. die Grundlage für Laserstrukturen [29, 30], LED Strukturen [31, 32, 33], Solarzellen [34, 35], Infrarotdetektoren [36], optische Datenspeicher [37] und Einzelphotonenemittern [38].

Der Einbau von Nanokristallen in anorganische Halbleiterstrukturen mit Hilfe von MOCVD ist bereits 1994 von Danek et al. unternommen worden [39]. Damals wurden dicht gepackte Multilagen von CdSe-Nanokristallen auf Glas unter einer polykristallinen ZnSe-Schicht eingebettet. Durch die Passivierung von Defekten auf der NK-Oberfläche, konnte die nichtstrahlende Rekombination von Ladungsträgern verringert und damit die Lumineszenzausbeute aus den Nanokristallen erhöht werden. Das System Glas/Nanokristalle/polykristallines-ZnSe ist allerdings nicht für die Verwendung in integrierten optoelektronischen Schaltungen geeignet.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Integration von CdSe-Nanokristallen in eine epitaktische ZnSe-Schicht vorgestellt und ein Überblick über die strukturellen und optischen Eigenschaften solcher auf Nanokristallen basierenden QD-Strukturen gegeben. Der Vorteil dieser Integrationsmethode liegt in der direkten Verknüpfung der flexiblen kolloidalen Nanokristallchemie mit der etablierten Halbleitertechnologie zur Erzeugung optoelektronischer Halbleiterquantenpunktstrukturen. Die derzeit nach dem SK-Verfahren hergestellten QD-Bauelemente können durch diese epitaktisch überwachsenen Nanokristalle ergänzt werden. Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass mit „epitaktisch überwachsen“ eine epitaktisch wachsende ZnSe-Deckschicht gemeint ist welche die Nanokristalle umschließt.

In Abbildung 2.4 sind die drei Schritte zur Herstellung einer auf Nanokristallen basierenden QD-Struktur skizziert.

Im Schritt I wird mittels MBE eine ZnSe-Bufferschicht auf GaAs aufgewachsen. Diese

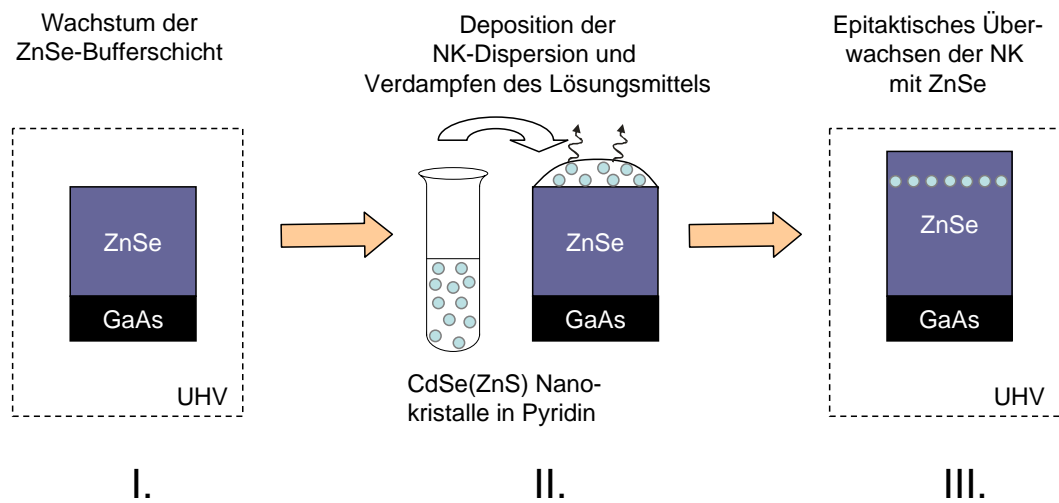


Abbildung 2.4: Die drei Schritte zur Herstellung einer auf Nanokristallen basierenden Quantenpunktstruktur. Schritt I: Wachstum des ZnSe-Buffers mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) auf GaAs, Schritt II: Benetzung der ZnSe-Oberfläche mit der Nanokristall-Dispersion und anschließender Verdampfung des Lösungsmittels, Schritt III: Epitaktisches Überwachsen der Nanokristalle mit ZnSe in der MBE-Anlage.

Bufferschicht wird anschließend aus der MBE-Kammer ausgeschleust und unter Reinraumbedingungen mit Nanokristall-Dispersion benetzt. Das Lösungsmittel verdampft anschließend, wobei die Nanokristalle auf der ZnSe-Oberfläche verbleiben. Im Schritt III wird die präparierte Schicht zurück in die MBE-Kammer transferiert, wo dann die Nanokristalle bei Wachstumstemperaturen von 240 bis 300°C mit weiterem ZnSe überwachsen werden.

## 2.4 Eigenschaften der CdSe-Nanokristalle

Bevor mit Schritt I der Herstellung von epitaktisch überwachsenen Nanokristallstrukturen begonnen wird, werden in diesem Teil des Kapitels die nötigen Informationen zum Verständnis des Aufbaus und der optischen Eigenschaften von Nanokristallen gegeben. Es hat sich herausgestellt, dass durch den Einbau der Nanokristalle als optisch aktives Material in Quantenpunktstrukturen einige Eigenschaften der Nanokristalle durch den Einfluss der epitaktischen Kristallmatrix verändert werden.

### 2.4.1 Nanokristallsynthese

Bei der nasschemischen Synthese der kolloidalen CdSe-Nanokristalle werden durch die Wahl geeigneter Ausgangsverbindungen (z.B. Cadmiumdimethyl,  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  und Trioctylphosphinselenid, TOP-Se) die Monomere  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Se}^{2-}$  für den Kristallaufbau bereitgestellt [18, 19, 21]. Injiziert in eine Reaktionslösung (z.B. Trioctylphosphinoxid, TOPO) mit einer Temperatur von 300 bis 360°C bilden die Monomere Kristallkeime, woran sich weitere Ionen anlagern und größere Kristallite formen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass Kristallkeimbildung und Kristallwachstum wie in Abbildung 2.5 zu sehen ist, zeitlich voneinander getrennt werden. So bilden sich im Reaktionsverlauf keine neuen Kristalle, und die vorhandenen Keime wachsen möglichst gleichmäßig.

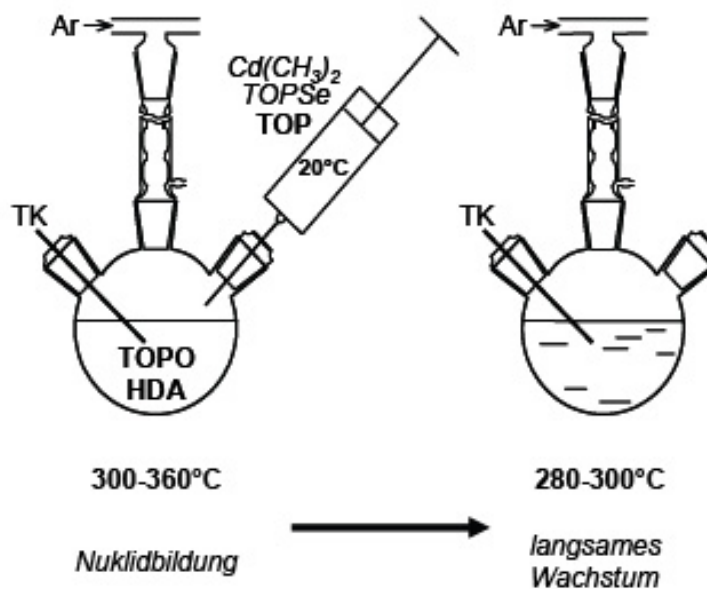


Abbildung 2.5: Schema der Nanokristallsynthese. Nach Injektion der Ausgangssubstanzen findet bei höheren Temperaturen erst eine Keimbildung statt, anschließend wachsen die Nanokristalle dann bei niedrigeren Temperaturen. Die Synthese wird in einer Argon-Atmosphäre unter aktiver Temperaturkontrolle (TK) durchgeführt [20].

Das Zeitfenster der Keimbildung ist sehr klein (weniger als eine Sekunde), wohingegen das Kristallwachstum bei den niedrigeren Temperaturen um 280°C über einige Minuten bis hin zu mehreren Stunden dauern kann. Die Wachstumsdauer entscheidet über die Na-

nokristallgröße. Die Nanokristalle werden dabei aufgrund von TOPO-Ligandenmolekülen in Lösung gehalten, welche gleichzeitig eine NK-Agglomeratbildung verhindert. Durch die Auswahl bestimmter Synthesebedingungen lassen sich die Kristallstruktur, Größe und Form der Nanokristalle gezielt beeinflussen.

Die Wachstumskinetik hängt von der Monomerkonzentration und den verwendeten Oberflächenstabilisatoren (Liganden) ab. Ist die Monomerkonzentration zu niedrig, so dominiert während des Wachstums die Ostwaldreifung [40]: Kleinere, höher energetische Kristallite lösen sich zugunsten von größeren Kristallen wieder auf. Diese führt bei geeigneter Wahl der Monomerausgangskonzentration zu einer geringeren Dispersion einer bestimmten Kristallgröße (thermodynamische Wachstumskontrolle [21]). Extrem hohe Monomerkonzentrationen führen auf der anderen Seite zu verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten auf den unterschiedliche Kristallfacetten. Daraus folgt eine Änderung der Nanokristallform (kinetische Wachstumskontrolle [41]).

Durch eine sukzessive Entnahme von Fraktionen der Lösung aus dem Reaktionsbehälter während des Wachstums, mit anschließender Fällung der Nanokristalle aus dem Lösungsmittel, lassen sich Nanokristalle unterschiedlicher Größe aus einem Reaktionsprozeß gewinnen. In einer zweiten Synthese können dann die CdSe-Nanokristalle mit einer ZnS-Schale (1-2ML) überwachsen werden. Das erhöht deren optische Quantenausbeute, weil Defekte (nichtstrahlende Rekombinationszentren) auf den CdSe-Kristalloberflächen passiviert werden [19]. Mit der Zugabe der Monomere  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{S}^{2-}$  (z.B. als Diethylzink,  $\text{ZnEt}_2$  und Hexamethyldisilathian,  $(\text{TMS})_2\text{S}$ ) in die Reaktionslösung lässt sich ein homogenes ZnS-Wachstum auf den CdSe-Kristallen bei Temperaturen von 140 bis 220°C erzielen. Durch Einbringen der Nanokristalle nach deren Wachstum in weitere Lösungen und erneute Ausfällung durch ein gezieltes Ändern der Polarität des Lösungsmittels kann die Größendispersion bis auf <5% minimiert werden [21].

Mit der geeigneten Wahl des Halbleitermaterials, des Synthesemilieus, der Reaktionsbedingungen und der Oberflächenstabilisatoren lassen sich im Idealfall Nanokristalle mit einer bestimmten Kristallstruktur, Größe und definierter Form maßschneidern.

### 2.4.2 Form der CdSe(ZnS)-Nanokristalle

Die Kristallstruktur der in dieser Arbeit verwendeten CdSe-Nanokristalle ist wurzlit. Die Ausbildung der CdSe-Nanokristall Oberflächen wird durch Minimierung der Oberflächenenergie des wachsenden Systems bestimmt. Die Oberflächenenergie einer einzelnen Facette hängt von der Anzahl der ungesättigten Valenzen pro Einheitsfläche ab. Die Oberflächenenergie ist für die (001)-Ober- und Unterseite und die senkrechten (100)-Seitenflächen am geringsten. Die Seitenflächen sind ungeladen, da die Anzahl der Cd und Se-Atome in der Oberfläche gleich sind. Im Gegensatz dazu sind Ober- und Unterseite polar, sie bestehen nur aus freien Valenzen einer Atomsorte (Cd oder Se). Ober- und Unterseite zeigen deshalb eine hohe Tendenz zur Umwandlung und Ausbildung von (103)-Oberflächen, die Anzahl der Se- und Cd-Atome ist dann wieder ausgeglichen. Die Oberflächenenergie wird desweiteren durch die stabilisierende Umgebung (Lösungsmittel und Oberflächenstabilisatoren) bestimmt. Die Ausbildung bestimmter Oberflächen während des Wachstum wird verstärkt, weil sich Liganden vorzugsweise an eine Atomsorte auf einer bestimmten Fläche (z.B. TOPO an Cd-Atomen der (001)-Oberseite) binden und diese dann energetisch stabiler sind. Mit fortschreitendem Wachstum versucht das System Kanten an den Facettenübergängen mit der Ausbildung neuer (101)-Oberflächen abzuflachen, um das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu minimieren. Abbildung 2.6 zeigt den Habitus eines CdSe-Nanokristalls, wobei in 2.6a eine idealisierte Darstellung eines perfekten CdSe-Nanokristalles und in Abbildung 2.6b die Ausbildung der (001)- und (101)-Oberfläche gezeigt wird. In Abbildung 2.6c ist der Querschnitt entlang der grauen Fläche aus 2.6b dargestellt. Die (103)-Oberflächen sind in den Abbildungen aus Gründen der Übersicht vernachlässigt worden.

Die selenterminierte (00-1)-Unterseite des Kristalles ist aufgrund ihrer negativen Überschussladung nahezu TOPO-frei und ermöglicht daher die effektivste Anlagerung  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen. Nach der Umladung liegt eine hochpositive  $\text{Cd}^{2+}$  Grenzfläche mit drei ungesättigten Valenzen pro  $\text{Cd}^{2+}$ -Ion vor. Das TOPO vermag diese Valenzen nur ungenügend zu stabilisieren. Es werden deshalb aus der Lösung weitere  $\text{Se}^{2-}$ -Ionen angelagert. Die Wachstumsgeschwindigkeit auf dieser Fläche ( $\vec{c}$ -Achse) wird in  $[00-1]$ -Richtung gesteigert.



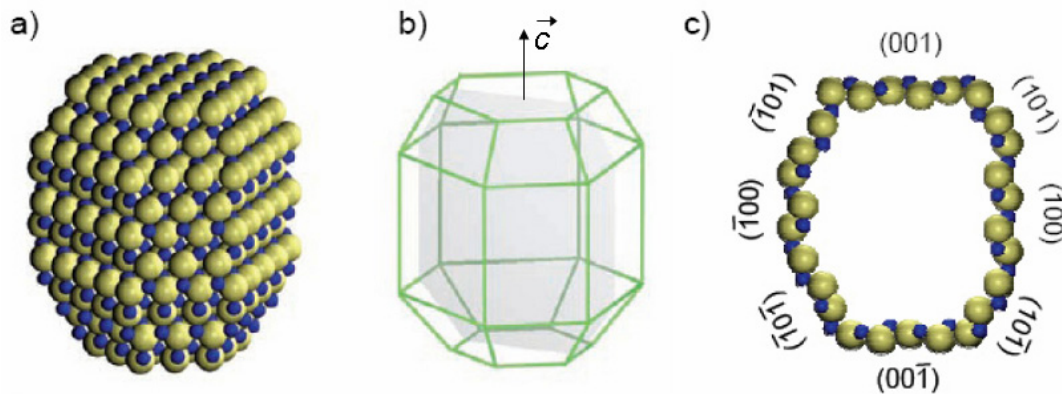


Abbildung 2.6: a) Perfekter CdSe-Nanokristall (Wurtzitstruktur) mit seiner Atomanordnung (gelb = Selen, blau = Cadmium) und b) seiner Facettierung. c) zeigt die äußeren Atome bei einem Schnitt durch die Längsachse des Kristalles (graue Fläche in b). Die Netzebenen sind bezeichnet, wobei die (103)-Flächen nicht eingezeichnet sind [20].

gert, welches eine Elongation des Nanokristalles entlang dieser Achse zur Folge hat (Übergang vom Nanodot zum Nanorot).

### 2.4.3 Pyridin als Lösungsmittel

Die Nanokristalle liegen in fester Form mit einer Schutzhülle aus TOPO vor. Von diesem pulverähnlichen Stoff wird eine bestimmte Menge (kleine Spatelspitze, etwa 5mg) in ein gereinigtes Reagenzglas gegeben und mit 1ml Toluol aufgefüllt. Die Nanokristalle mit den TOPO-Liganden könnten jetzt auf Halbleiteroberflächen aufgetragen werden. TOPO hat die Eigenschaft, auch bei MBE-Wachstumstemperaturen von 300°C nicht zu verdampfen, was den epitaktischen Einbau in die ZnSe-Kristallmatrix beeinflussen kann. Damit sich beim Überwachsen der Nanokristalle kein Übergang Halbleiter-Ligand-Nanokristall bildet, muss das TOPO durch Pyridin ersetzt werden, welches bei den für die Epitaxie notwendigen Temperaturen verdampft. Pyridin eignet sich besonders, da es die Eigenschaft besitzt, als Trägerlösung die TOPO-Liganden zu ersetzen und schon bei Raumtemperatur zu verdampfen. Weiterhin wichtig und unerlässlich ist die Aufrechterhaltung der Passivierung der Nanokristalle in der Trägerlösung. Pyridin ist auch deshalb als Er-

satz für TOPO ideal, da eine Abschirmung der Nanokristalle untereinander vorhanden bleibt und sich keine Agglomerate in der Nanokristall-Pyridin-Dispersion bilden.

Zum Austausch des TOPO ist ein Auswaschprozess erforderlich um die absolute TOPO-Liganden-Konzentration von mehreren Monolagen (engl. monolayer, ML) auf eine ML zu senken [21]. Zu der vorliegenden Nanokristall-Toluol-Dispersion werden 2ml Methanol gegeben. Die dadurch verursachte Polaritätsänderung der Lösung erzielt eine Ausflockung der Nanokristalle (Trübung der Lösung) [18]. Zum Separieren der Nanokristalle und des Lösungsmittels wird das Gemisch für drei Minuten bei 6000U/min zentrifugiert. Die Nanokristalle werden dabei zum Boden des Reagenzglases beschleunigt. Der flüssige (klare) Bestandteil kann anschließend dekantiert werden. Der gesamte Prozess wird zwei Mal wiederholt. Durch das ständige Auflösen in Toluol gehen immer mehr TOPO-Bestandteile in die Lösung über und werden durch das Dekantieren entfernt, bis nach insgesamt dreimaligem Auffüll-/Ausfällprozess ca. eine Monolage von TOPO-Liganden auf den Nanokristallen verbleiben. Abschließend wird das Reagenzglas mit den sich am Boden befindenen Nanokristallen mit 2ml Pyridin aufgefüllt. Für mindestens 24 Stunden verbleibt die Lösung in diesem Zustand. Diese Zeit ist nötig, damit das Pyridin die Ligandenplätze vom TOPO ersetzt [17, 40]. Pyridin als Lösungsmittel besitzt die Summenformel  $C_5H_5N$ .

Abbildung 2.7 zeigt die Prinzipskizze eines Pyridinmoleküls. Pyridin wird auch Az-

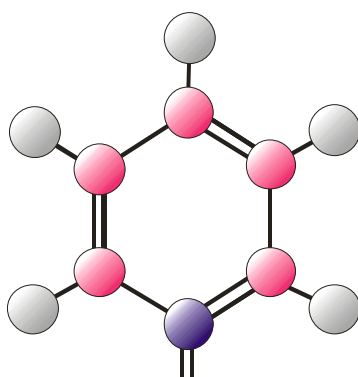


Abbildung 2.7: Prinzipskizze eines Pyridinmoleküls. Es besteht aus 5 CH-Gruppen und einem Stickstoffatom (blau) mit zwei freien Elektronen. Das Molekül bindet mit dem Stickstoffatom an einen Nanokristall und passiviert diesen.

abenzol genannt, da in einem Benzolring eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom N ersetzt wird. Das Stickstoffatom hat zwei freie Elektronen, die nicht in Molekülbindungen verankert sind. Hier besteht die Kontaktmöglichkeit mit einem Nanokristall. Aus den starken Bindungsmöglichkeiten resultiert die Aggressivität zu anderen Materialien wie z.B. Kunststoff. Die sonst mit den nach Außen weisenden Wasserstoffatomen neutralen Moleküle sorgen für die Passivierung und für eine Abschirmung gegenüber anderen Nanokristallen [19, 40]. Positiv wirken sich ein hoher Dampfdruck (schnelle Verdampfung) und eine niedrige Oberflächenspannung (günstige Benetzungseigenschaften) aus. Pyridin weist eine hohe Gesundheitsgefährdung auf, deswegen ist die Handhabung mit diesem Stoff aufwendig und kompliziert. Arbeiten, bei denen Pyridin verwendet wird, müssen daher unter einem Abzug stattfinden. Außerdem ist ein Atemschutz zu tragen.

#### 2.4.4 Elektronische Zustände in einem Halbleiter-Nanokristall

Werden Exzitonen in einem unendlich ausgedehnten Halbleiterkristall betrachtet, so spielen Effekte wie die räumliche Beschränkung durch Oberflächen und Ränder keine Rolle. Da die Bewegungsrichtung ebenso wie der Impuls in keiner Raumrichtung eingeschränkt ist, nimmt die Zustandsdichte oberhalb der Bandlücke kontinuierlich zu. Innerhalb eines Nanokristalles ist die Bewegung der Ladungsträger entlang aller drei Raumrichtungen eingegrenzt. Sie werden deshalb auch als Quantenpunkte mit singulären Energiewerten in der Zustandsdichte bezeichnet. Die Energiewerte lassen sich durch die Änderung der Nanokristallgeometrie über weite Bereiche kontrollieren.

Nachfolgend werden die Einflüsse der dreidimensionalen Beschränkung auf die elektronischen Eigenschaften und die Energieniveaus der Nanokristalle diskutiert. Als Grundlage für die Betrachtungen wird ein sphärisches Potential mit unendlich hohen Potentialbarrieren herangezogen, dessen Radius variiert werden kann. Bei den hier vorliegenden Nanokristallen ist der Kristalldurchmesser deutlich kleiner als der Exzitonenradius, was allgemein als starke Beschränkung des Exzitons bezeichnet wird. Die Quantisierungsenergien für Elektron und Loch in einem Nanokristall sind deutlich stärker als der Einfluß

der Coulombwechselwirkung. Daher wird zunächst das System als zwei in erster Näherung unabhängige Ladungsträger betrachtet, bei der jeder für sich eine Quantisierung seiner Energiezustände erfährt [42, 44, 45]. Für die Quantisierung eines Ladungsträgers in einem Potential wird im Folgenden kurz eine allgemeine Lösung skizziert.

Es wird die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für einen sphärischen Potentialtopf mit radialsymmetrischen Potential  $U(r)$  gesucht. Der Hamiltonoperator für dieses Problem ist:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 + U(r) \quad (2.2)$$

mit

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \quad (2.3)$$

Damit ergibt sich der Laplace Operator zu

$$\nabla^2 = -\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin\nu}\left[\frac{\partial}{\partial\nu}\left(\sin\nu\frac{\partial}{\partial\nu}\right) + \frac{1}{\sin\nu}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \quad (2.4)$$

wobei  $r$  der radiale Abstand,  $\varphi$  der radiale und  $\nu$  der azimutale Winkel ist. Weil das Potential radialsymmetrisch ist, lässt sich der Lösungsansatz separieren. Ohne in die mathematischen Details zu gehen, lässt sich für die Lösung der folgende Ausdruck erhalten [46]:

$$\psi_{n,l,m}(r, \nu, \varphi) = \frac{u_{n,l}(r)}{r} Y_{lm}(\nu, \varphi). \quad (2.5)$$

$Y_{lm}(\nu, \varphi)$  sind die Laguerre-Polynome und enthalten die sphärischen Anteile der Lösung. Die Energieeigenwerte  $E_{n,l}$  werden durch die radiale Schrödingergleichung festgelegt:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2Mr^2}\frac{d^2}{dr^2} + U(r) + \frac{\hbar^2}{2Mr^2}l(l+1)\right]u_{n,l}(r) = E_{n,l}u_{n,l}(r). \quad (2.6)$$

Das Potential  $U(r)$  für eine Kugel mit dem Radius  $R$  ist im einfachsten Fall kastenförmig:

$$U(r) = \begin{cases} 0 & r \leq R \\ \infty & r > R \end{cases} \quad (2.7)$$

Die Randbedingung, dass die Wellenfunktion für  $r = R$  verschwinden muss, ergibt die Quantisierung und führt aufgrund des dreidimensionalen Confinements zu drei neuen Quantenzahlen der Ladungsträger: die Hauptquantenzahl  $n = 1, 2, 3, \dots$ , die Drehimpulsquantenzahl  $l = 0, 1, 2, \dots$  und dessen  $z$ -Komponente  $m_l$ . Die Orientierungsquantelung  $l$  bestimmt ähnlich wie im Fall des Wasserstoffatoms die Symmetrie der Wellenfunktion. Daher werden die Zustände  $l = 0, 1, 2, \dots$  analog als s,p,d,f Zustände bezeichnet und sind  $(2l + 1)$ -fach entartet ( $-l \leq m_l \leq l$ ). Die Energiewerte der radialen Schrödingergleichung lassen sich durch die Nullstellen der sphärischen Besselfunktion  $\chi_{ml}$  darstellen:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\chi_{ml}^2}{R^2}. \quad (2.8)$$

Die Energien sind proportional zum inversen quadratischen Radius des Kristalles. Daraus folgen die für genügend kleine Beschränkungen sehr großen Quantisierungsenergien.

Mittels dieser Lösungen können nun die verschiedenen Energieniveaus der Elektron- und Lochzustände in einem Nanokristall berechnet werden, indem die jeweiligen effektiven Massen und Kristallradien eingesetzt werden. Die Quantisierungsenergie der Ladungsträger in dem energetisch niedrigsten Zustand (1S) eines Bandes beträgt für  $n = 1$  und  $l = 0$  ( $\chi_{10}$ ):

$$E_{10} = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\pi^2}{R^2}. \quad (2.9)$$

Die Gleichungen 2.8 und 2.9 enthalten nur den Energiebeitrag für einen Ladungsträger in einem Band aufgrund des räumlichen Confinements. Das Valenzband ist in erster Näherung voll besetzt und es werden im Wesentlichen Übergänge zwischen Valenz- und dem darüber liegenden Leitungsband betrachtet. Aufgrund der Energie- und Drehimpulserhaltung können in diesem einfachen Bild zwischen den Elektron- und Lochzuständen nur Übergänge mit gleicher Haupt- und Drehimpulsquantenzahl angeregt werden ( $\Delta n = 0$

und  $\Delta l = 0$ ). Für den niederenergetischsten angeregten Zustand eines Elektron-Loch-Paares ( $l_e = l_h = 0$ ) muss neben der Confinementenergie der Ladungsträger in Valenz- und Leitungsband auch die makrokristalline Bandlücke  $E_{gap}$  zwischen diesen beiden Bändern berücksichtigt werden [43, 44]:

$$E(1S_h - 1S_e) = E_{gap} + E_{10}^h + E_{10}^e = E_{gap} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_h^*} + \frac{1}{m_e^*} \right). \quad (2.10)$$

In Abbildung 2.8 sind die Beiträge zur Übergangsenergie dargestellt. Als Vergleich ist ein einfaches Schema der Bandstruktur eines ausgedehnten makroskopischen Halbleiterkristalles angegeben. Wegen der stärkeren Krümmung der Energiedispersion des Leitungsbandes (LB) und der damit geringeren effektiven Masse des Elektrons  $m_e^*$  ist  $E_{10}^e > E_{10}^h$ .

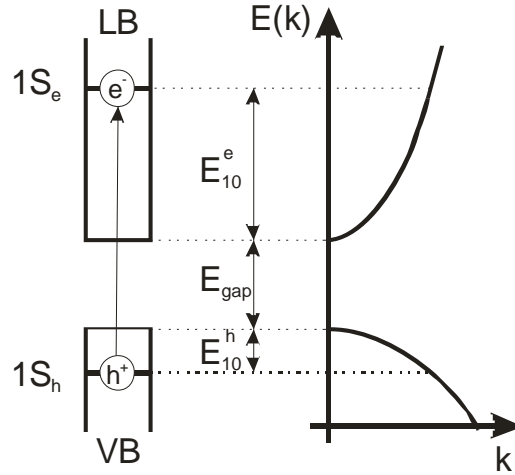


Abbildung 2.8: Beiträge zur Übergangsenergie des niedrigsten angeregten Zustandes  $1S_h - 1S_e$  gemäß Gleichung 2.10.  $E_{gap}$  ist die Bandkantenenergie des makrokristallinen Materials,  $E_{10}^e$  und  $E_{10}^h$  resultieren aus des räumlichen Confinements von Elektron und Loch wobei aufgrund der unterschiedlichen effektiven Massen  $E_{10}^e > E_{10}^h$  ist. Zum Vergleich ist ein einfaches Schema der Bandstruktur eines Volumenkristalles eingezeichnet.

In Gleichung 2.8 wurde keine Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch angenommen. Im angeregten Zustand kommt es jedoch zu einer elektrostatischen Anziehung zwischen den Ladungsträgern, die nicht vernachlässigt werden kann [43, 44, 47]. Unter Berücksichtigung dieser Coulombwechselwirkung erweitert sich der Hamiltonoperator 2.2

zu:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*(\vec{r}_e)}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*(\vec{r}_h)}\nabla_h^2 + V_e(r_e) + V_h(r_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}. \quad (2.11)$$

Den Einfluss der Coulombwechselwirkung für den Übergang in den ersten angeregten Zustand lässt sich unter Verwendung einer Variationsrechnung mit folgender Gleichung beschreiben [47, 48, 49]:

$$E(1S_h - 1S_e) = E_{gap} + E_{Conf} + E_{Coul} = E_{gap} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_h^*} + \frac{1}{m_e^*} \right) - 1,786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 R}. \quad (2.12)$$

Die Coulombwechselwirkung ist proportional zum inversen Nanokristallradius  $R$ , wohingegen die Quantisierungsenergie proportional zum quadratischen inversen Radius ist. Abbildung 2.9 zeigt die Exzitonenergien für einen sphärischen CdSe-Nanokristall in Abhängigkeit vom Kristallradius, sowohl mit, als auch ohne Coulombwechselwirkung. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die Materialparameter für CdSe und CdS-Nanokristalle mit hexagonaler Struktur.

Die elektronischen Eigenschaften von Nanokristallen werden zum einen von der Nanokristallgröße beeinflusst. Zum anderen ist die Materialwahl des Nanokristalles von entscheidender Bedeutung, weil diese die Bandkantenenergie und die effektiven Elektronen- und Lochmassen festlegt. Nanokristalle aus den verschiedensten Materialien und dessen Zusammensetzung wurden bisher synthetisiert, wobei Nanokristalle aus CdSe und CdS am häufigsten untersucht und analysiert wurden. Abhängig vom Material emittieren Nanokristalle entweder im hochenergetischen Bereich des sichtbaren Spektrums (ZnS, ZnSe, ZnO), im sichtbaren Bereich (CdSe, CdS, CdTe) oder im nahen Infrarotbereich (InP, InAs, HgTe). Die Materialwahl definiert auch, wie sensitiv die optischen Eigenschaften auf eine Variation der Nanokristallgröße reagieren. Die Energieniveaus von Materialien mit z.B. sehr kleinen effektiven Elektronenmassen (InAs:  $m_e = 0,02$ ) verhalten sich in Abhängigkeit des Nanokristallradius sensitiver als Materialien mit großer effektiver Elektronenmasse (CdSe:  $m_e = 0,1$ , CdS:  $m_e = 0,2$ ) [50, 51].

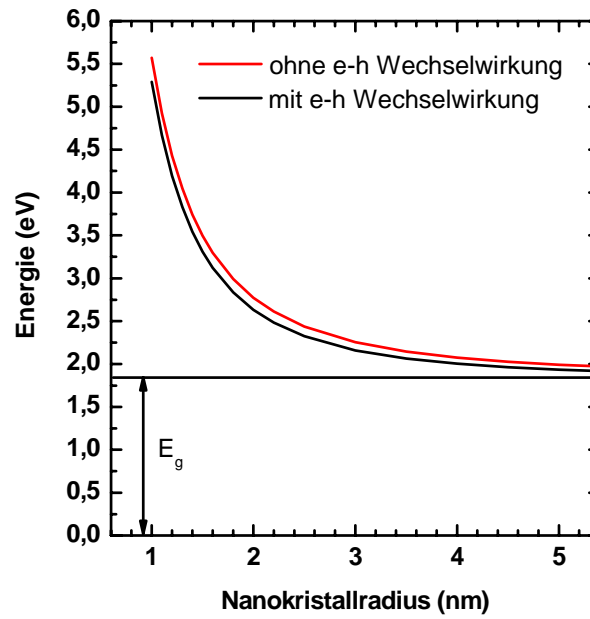


Abbildung 2.9: Exzitonenergie in Abhängigkeit vom Nanokristallradius für einen runden CdSe-Kristall nach Gleichung 2.10 ohne und nach Gleichung 2.12 mit Elektron-Loch (e-h)-Wechselwirkung.

Materialparameter	CdSe	CdS
$E_g$ [eV]	1,84	2,6
$a_{hex}$ [Å]	4,30	4,13
$c_{hex}$ [Å]	7,01	6,75
$m_{e,eff}^*/m_0$	0,13	0,18
$m_{h,eff}^*/m_0$	$0,45^\perp/1^\parallel$	$0,7^\perp/5^\parallel$
$\epsilon_r$	$9,15^\perp/9,29^\parallel$	$8,45^\perp/9,12^\parallel$
$r_{Exciton}$ [nm]	4,9	2,8

Tabelle 2.1: Bandlücke ( $E_{gap}$ ), Gitterkonstante der hexagonalen Kristallstruktur ( $a_{hex}, c_{hex}$ ), effektive Massen von Elektron und Loch ( $m_{e,eff}^*, m_{h,eff}^*$ ), dielektrische Konstante  $\epsilon_r$  und Exziton Bohr Radius ( $r_{Exciton}$ ) für CdSe und CdS. Die effektive Masse für das Loch hängt von der Orientierung des Nanokristalles relativ zur Vorzugsachse ab [2].



Die Energiezustände in einem sphärischen Nanokristall sind gut verstanden und lassen sich unter Vernachlässigung der Coulombwechselwirkung vollständig analytisch lösen. Wird die Elektron-Loch-Wechselwirkung berücksichtigt, so sind Variationsrechnungen anzuwenden, mit der die Energie für den Grundzustand geschlossen darstellbar ist. Wenn allerdings Nanokristalle mit einer reduzierten Symmetrie (Nanorods) untersucht werden sollen, so sind deren Energiezustände nicht mehr geschlossen darstellbar. Zur Berechnung der Energiezustände werden dann numerische Lösungsverfahren angewendet [52].

### 2.4.5 Absorption und Emission von Nanokristallen

Die Absorption von Licht in NK reicht über einen breiten Wellenlängenbereich bis weit in das ultraviolette Spektrum hinein. Abbildung 2.10 zeigt zwei Absorptionsspektren von CdSe(ZnS) Kern(Mantel)-Nanokristallen verschiedener Größe in Pyridin.

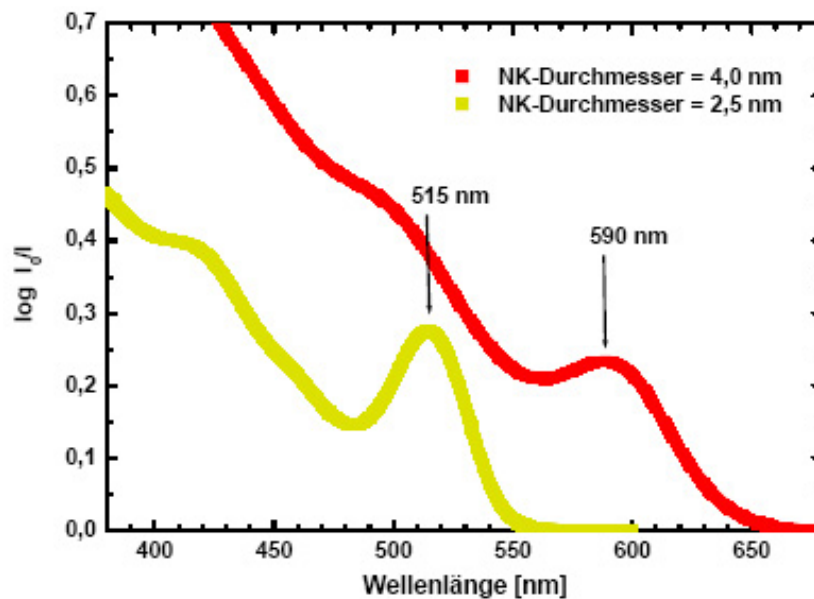


Abbildung 2.10: Absorptionsspektren von zwei Nanokristall-Pyridin-Dispersionen mit unterschiedlich großen Nanokristallen [54]. Aus den Wellenlängen des ersten exzitonischen Absorptionspeak (515 bzw. 590 nm) lässt sich der Nanokristall-Durchmesser berechnen.

Deutlich sichtbar ist der erste elektronische Anregungszustand bei 525nm bzw. 590nm. Bei Raumtemperatur sind die elektronischen Zustände im Nanokristall aufgrund von

Elektron-Phonon Wechselwirkungen verbreitert. Deswegen sind die höher liegenden Anregungszustände weniger stark ausgeprägt. Die Breite des ersten Absorptionpeaks spiegelt die Größenverteilung der Nanokristalle wieder. Befinden sich Nanokristalle unterschiedlicher Größe in der Nanokristall-Dispersion, so wird der Peak verbreitert. Aus der spektralen Position lässt sich der mittlere Partikeldurchmesser bestimmen [18, 53].

Abbildung 2.11 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Nanokristall-Durchmesser und der Wellenlänge des ersten exzitonischen Übergangs.

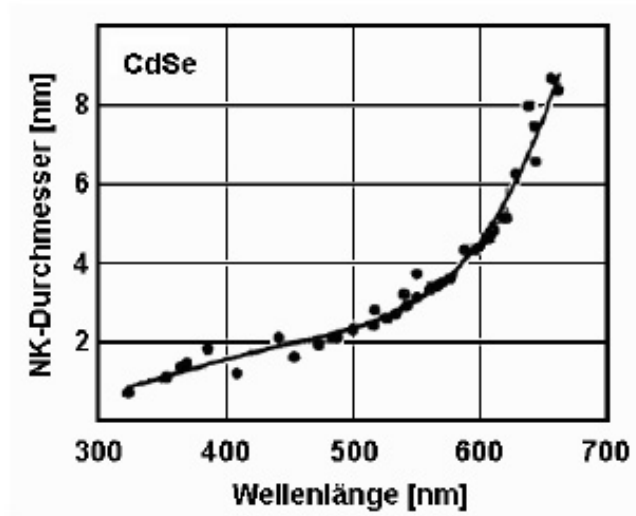


Abbildung 2.11: *Größe des Nanokristall-Durchmessers in Abhängigkeit der Absorptionswellenlänge des ersten Exzitonischen Übergangs [18].*

Die experimentellen Werte lassen sich mit einer polynomischen Funktion 4. Grades annähern, so dass sich der Nanokristall-Durchmesser ( $D$  in nm) von der Wellenlänge ( $\lambda$  in nm) des ersten Absorptionspeak berechnen lässt [18]:

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9}) \lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) \lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) \lambda^2 - (0,4277 \cdot 10^{-9}) \lambda + (41,57) \quad (2.13)$$

Aufgrund der Partikelgröße ist bei der Absorptionsmessung die Streuung des Lichtes vernachlässigbar. Da bei der Synthese große Teile der Monomere nicht zur Nanokristallformation beitragen, lässt sich die Konzentration der Nanokristalle nicht über die

Ausgangsmenge der verwendeten Monomere bestimmen. Die Partikeldichte lässt sich allerdings aus den optischen Absorptionsmessungen bestimmen.

Die Absorption  $A$  von Licht in einer Lösung oder der hier vorliegenden Nanokristall-Dispersionen ist über das Lambert-Beer'sche Gesetz mit der Konzentration  $c$  verknüpft:

$$A_{Dispersion} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2.14)$$

Dabei ist  $\epsilon$  der Extinktionskoeffizient ( $\text{cm}^{-1}\text{Mol}^{-1}$ ),  $c$  die molare Konzentration ( $\text{Mol/l} = 6,022 \cdot 10^{17} \text{Mol}/\mu\text{l}$ ) und  $d$  die Dicke des absorbierenden Mediums (im vorliegenden Fall: Küvettendicke  $d=1\text{cm}$ ). Der Extinktionskoeffizient ist abhängig vom Nanokristalldurchmesser. Dessen Verlauf ist in Abbildung 2.12 angegeben. Dabei hat die Art des verwendeten Lösungsmittels in erster Näherung keinen Einfluss auf die Absorption des Lichtes bzw. den Extinktionskoeffizienten [18].

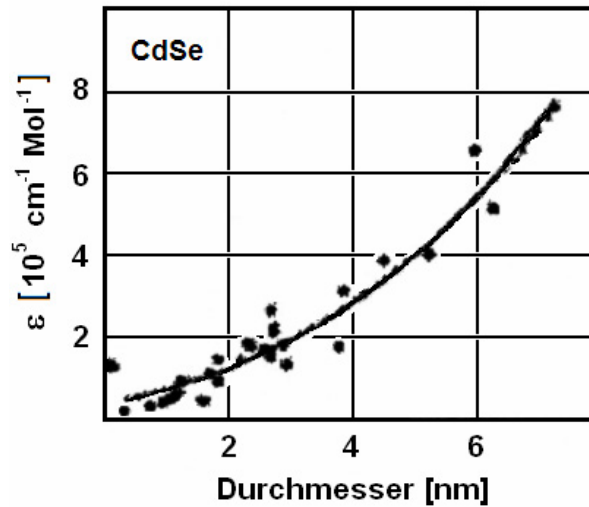


Abbildung 2.12: Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  vom Nanokristalldurchmesser [18].

Die Messdaten in Abb. 2.12 lassen sich durch folgende Gleichung annähern:

$$\epsilon = 23111 \cdot (D)^{1.88} \quad (2.15)$$

Zur Berechnung der NK-Konzentration  $c$  der Dispersion nach Gl. 2.14 fehlt noch die Absorption  $A_{Dispersion}$ . Die Abnahme der Lichtintensität  $I$  auf dem Weg durch ein Medium (NK-Dispersion) lässt sich wie folgt berechnen:

$$I = I_0 \cdot e^{-a \cdot d}. \quad (2.16)$$

$I_0$  bezeichnet die Ausgangsintensität und  $a$  den Absorptionskoeffizienten ( $\text{cm}^{-1}$ ). Aus Gleichung 2.16 folgt nach Umformung

$$A_m \cdot \frac{1}{\log(e)} = a \cdot d, \quad (2.17)$$

Dabei ist  $A_m = \log \frac{I_0}{I}$  die Absorption des ersten exzitonischen Übergangs welche aus der Absorptionsmessung erhalten werden kann.

für die Absorption  $A_{Dispersion}$  folgt dann:

$$A_{Dispersion} = A_m \cdot \frac{1}{\log(e)}. \quad (2.18)$$

Abbildung 2.13 zeigt die zur Konzentrationsbestimmung relevanten Daten einer Absorptionsmessung.

Die gemessene Absorption beträgt  $A_m = 0,276$ . Das Absorptionsspektrum des ersten exzitonischen Überganges ist nicht symmetrisch, deshalb wird die Größenverteilung durch die Angabe der halben Halbwertsbreite (engl. **half width at half maximum**, hwhm) angegeben. Die experimentell in Abb. 2.13 bestimmte Halbwertsbreite ist  $hwhm_{Exp} = 18,8 \text{ nm}$ . Wenn die Größenverteilung der Nanokristalle wie in dem hier vorliegenden Fall signifikant breiter als bei den verwendeten Standardproben in [18] ist, so muss eine Korrektur der nach Gl. 2.18 berechneten Absorption  $A$  erfolgen. Die Halbwertsbreite der CdSe-Standardproben ist  $hwhm_{Standard} = 14 \text{ nm}$ . Für die Größe  $A_{Dispersion}$  in Gleichung 2.14 folgt dann:

$$A_{Dispersion} = A_m \frac{hwhm_{Exp}}{hwhm_{Standard}} \cdot \frac{1}{\log(e)}. \quad (2.19)$$

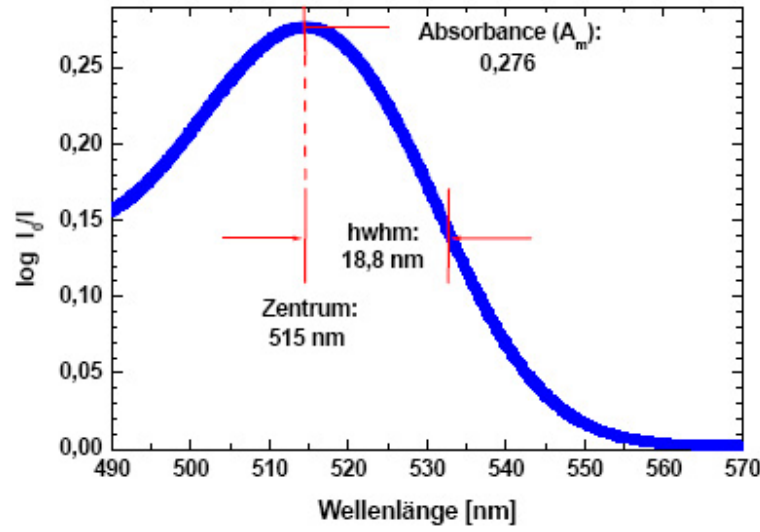


Abbildung 2.13: Absorptionsspektrum des ersten exzitonen Überganges in Nanokristallen mit einem Durchmesser von 2,5nm [54]. Aus der gemessenen Absorption  $A_m$  und der halben Halbwertsbreite ( $hwhm$ ) lässt sich die Konzentration der Nanokristalle in dieser Dispersion zu  $c = 1 \cdot 10^{12} \mu L^{-1}$  berechnen.

Eingesetzt in Gl. 2.14, folgt die Konzentration der Nanokristalle in der Dispersion:

$$c = \frac{A_{Dispersion}}{\epsilon \cdot d}. \quad (2.20)$$

Für die CdSe(ZnS)-Nanokristalle in Dispersion, deren Absorption in Abb. 2.13 gezeigt ist, folgt eine Konzentration von  $c = 1 \cdot 10^{12} \mu L^{-1}$ . Die Konzentration lässt sich über mehrere Größenordnungen verdünnen, so dass gezielte Nanokristall-Konzentrationen eingestellt werden können.

Die Größenverteilung der Nanokristalle spiegelt sich auch in deren Emissionsspektren durch die inhomogene Verbreiterung der Peaks wieder. In Abbildung 2.14 ist die Emission der CdSe(ZnS)-Nanokristalle in Pyridin neben ihrem Absorptionsspektrum wiedergegeben.

Die Halbwertsbreite (engl. **full width at half maximum**,  $fwhm$ ) beträgt  $fwhm = 29nm$ , im Vergleich dazu haben die CdSe(ZnS)-Standardproben nach [18] eine Halbwertsbreite von  $fwhm_{Standard} = 25nm$ . Wie bereits erwähnt, lässt sich die Größenverteilung

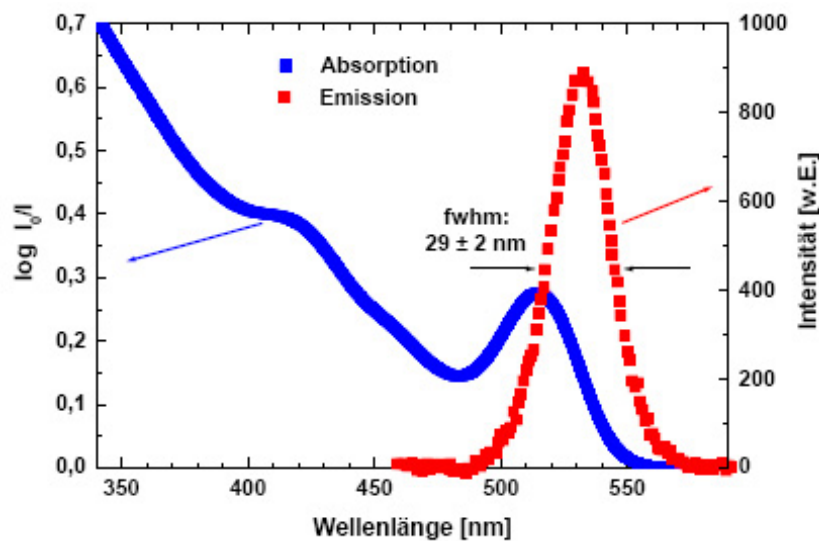


Abbildung 2.14: *Emissionsspektrum (rot) verglichen mit dem Verlauf des Absorptionsspektrum (blau) von CdSe(ZnS) Nanokristallen. Die Halbwertsbreite der Emission spiegelt die Größenverteilung der Nanokristalle wieder und beträgt 29nm [54].*

während des Wachstums durch bestimmte größenselektivierende Verfahren vermindern.

## 2.4.6 Blinken von Nanokristallen

Bei der Untersuchung des Luminiszenzspektrums eines einzelnen kolloidalen Nanokristalles zeigt sich, dass dessen Emission bei kontinuierlicher Anregung nicht zeitlich konstant ist, sondern u.a. deutliche Fluktuationen in der Intensität aufweist. Die Intensität eines einzelnen Nanokristalles schaltet diskontinuierlich zwischen einem emittierenden und einem nicht emittierenden „dunklen“ Zustand. Dieses sogenannte Blinken (engl. blinking) wird in Abbildung 2.15 verdeutlicht.

Die Ursache für den „dunkel“-Zustand ist eine Ionisation des Nanokristalles [55, 56]. Die Ionisation findet durch die Lokalisierung eines Ladungsträgers an einer Defektstelle auf der Oberfläche oder der direkter Umgebung des Nanokristalles statt [55, 57, 58]. Wird dann durch die Absorption eines Photons ein Exziton im Nanokristall erzeugt, so handelt es sich um ein System mit drei Ladungsträgern. Die Energie bei der Rekombination

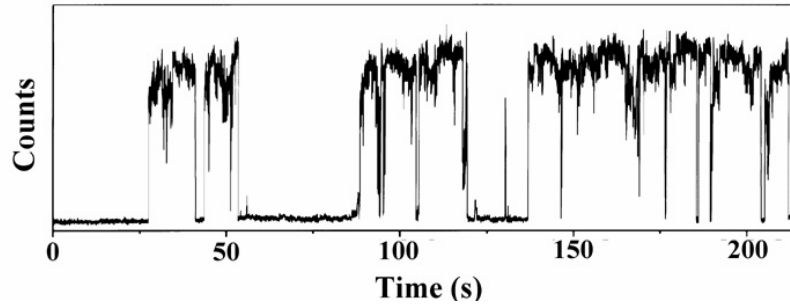


Abbildung 2.15: Zeitlicher Verlauf der Lumineszenzintensität eines Nanokristalles. Der Wechsel zwischen hell und dunkel Zustand wird als Nanokristall-Blinken bezeichnet [55].

des Elektron-Loch Paares wird durch Auger-Prozesse [59] zum dritten Ladungsträger transferiert, welcher anschließend nichtstrahlend relaxiert. Dieser Vorgang ist deutlich schneller ( $\sim 100\text{ps}$ ) als die strahlende Rekombination des Exzitons ( $\sim 10\text{ns}$ ). Ein geladener Nanokristall erscheint daher dunkel [55, 57]. Das Verständnis der Ionisations- bzw. Neutralisationsprozesse kann aus der Statistik über die Länge der „An“- und „Aus“-Zeiten ( $\tau_{an/aus}$ ) gewonnen werden. Deren Wahrscheinlichkeit  $P(\tau_{an/aus})$  kann durch ein universelles Potenzgesetz mit dem Exponenten  $m$  beschrieben werden [57, 58]:

$$P(\tau_{an/aus}) = \tau_{an/aus}^m \quad (2.21)$$

Es wurde festgestellt, dass die Verteilung der An- bzw. Auszeiten unabhängig von der Temperatur und der Anregungsleistung ist [57, 58]. Folglich gibt es offensichtlich keine Aktivierungsenergie für den Übergang in den ionisierten Zustand, was auf einen Tunnelprozess der Ladungsträger zu den Defektstellen an der Oberfläche hinweist.

Technisch gesehen ist das Blinken der Nanokristalle von Nachteil. Die Quanteneffizienz und damit die Gesamtintensität ist deutlich verringert. Eine Verlängerung der Anzeiten, bzw. eine Verkürzung der Auszeiten wäre für die Anwendung der Nanokristalle in Bauelementen und für deren Untersuchung mit spektroskopischen Methoden von großem Vorteil. Dies wird z.B. durch die Passivierung der CdSe-Oberfläche durch eine ZnS-Schale erreicht [60]. Die an der Oberfläche liegenden Vakanzen werden abgesättigt, so

dass die Wahrscheinlichkeit einer Lokalisation von Ladungsträgern an Störstellen und der Energietransfer über den Auger-Prozess minimiert wird. Es kommt daher in CdSe(ZnS) Kern(Mantel)-Nanokristallen zu längeren Anzeiten.

Obwohl alle Anstrengungen für die technologische Anwendung der Nanokristalle darauf hinauslaufen, das Blinken zu unterdrücken, ist der Effekt auf der anderen Seite eine nützliche Methode individuelle Nanokristalle auf Oberflächen mittels optischer Messverfahren nachzuweisen. Würden innerhalb des beugungsbegrenzten Abbildes mehrere Nanokristalle emittieren bzw. handelt es sich um ein Nanokristall-Agglomerat, so werden mehr als zwei Intensitätsniveaus erwartet. Es zeigt sich dann eine kontinuierliche Fluktuation in der Intensität und kein Blinken mehr. Das Blinken der Nanokristalle wird im späteren Verlauf der Arbeit dazu genutzt, nicht überwachsene individuelle Nanokristalle auf ZnSe-Halbleiteroberflächen nachzuweisen.

### 2.4.7 Photobleichen

Neben dem auch als reversible Änderung der Nanokristall-Lumineszenz bezeichnete Blinken, treten auch irreversible Prozesse auf. Bei kontinuierlicher Bestrahlung mit hohen Laserleistungen zeigen Nanokristalle eine Lumineszenzabnahme bis hin zu einem Wechsel in einen dauerhaften „Aus“-Zustand. Dieses sogenannte Photobleichen (engl. photobleaching) wird auf eine Oxidation der Nanokristall-Oberfläche zurückgeführt. Der Effekt der Nanokristall-Oxidation an der Luft ist allgemein bekannt [61] und wird durch Beleuchtung verstärkt [62, 63]. An der Oberfläche von CdSe-Kristallen bildet sich  $\text{SeO}_2$ , was die Lumineszenzausbeute reduziert. Der Vorgang dauert einige 10 Sekunden und geht oft mit einer Blauverschiebung der Lumineszenz einher. Dies ist auf eine Verkleinerung der Nanokristalle aufgrund der chemischen Umwandlung der äußeren Atomlage zurückzuführen. CdSe-Kristalle mit einer ZnS-Hülle passiviert, zeigen eine langsamere Photooxidation (wenige Minuten). Oxide auf der äußeren ZnS-Schale müssen erst durch Defekte in der ZnS-Schicht bis zum CdSe-Kern diffundieren. Das Photobleichen findet auch bei Nanokristallen umgeben von inerten Gasen oder bei Nanokristallen im Vakuum



statt. Es wird in diesem Fall auf eine Reorganisation von Bindungen oder Bildung von Defekten im Kristall durch die hohen Energien von Biexzitonen zurückgeführt, die nicht-strahlende Rekombinationskanäle bilden [63]. Eine Reduktion der Photooxidation durch eine zusätzliche Passivierung der Nanokristalle in Form eines Einbaus der Nanokristalle in eine epitaktische Kristallmatrix wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

### 2.4.8 Spektrale Diffusion und Linienbreite

In der Einzel-Quantenpunktspektroskopie werden Linienbreiten von  $500\mu\text{eV}$  bis  $5\text{meV}$  [64, 65, 66] beobachtet. Bei diesen Linienbreiten in der Einzelpartikelfluoreszenz handelt es sich nicht um intrinsische Eigenschaften der Nanokristalle, sondern um eine Verbreiterung der Linie durch spektrale Diffusion der Emissionsenergie während der Integrationszeit [67, 64, 65]. Mittels Vier-Wellen-Mischen und Lochbrennen konnten Linienbreiten einzelner Nanokristalle von  $6\mu\text{eV}$  gemessen werden [68, 69]. Zeitliche spektrale Diffusion und Linienbreite stehen also in direktem Zusammenhang.

Exzitonen sind empfindlich gegenüber elektrischen Feldern, was die räumliche Delokalisierung der Ladungsträger angeht (Starkeffekt in quantenbeschränkten Halbleiterstrukturen, engl. **quantum confinement Stark effect**, QCSE). Das spektrale Wandern der Emissionsenergie von Nanokristallen wird daher einer Änderung des lokalen elektrischen Feldes zugeordnet [67, 70]. Durch eine Umorientierung von Ladungsträgern an Oberflächendefektzuständen oder in der direkten Umgebung der Nanokristalle wird die lokale Feldstärke verändert. Dabei wird eine Starkverschiebung von bis zu  $50\text{meV}$  induziert [67, 70].

Die Stärke der spektralen Diffusion der Lumineszenz von Nanokristallen, eingebettet in eine Halbleitermatrix ist noch nicht untersucht worden. Von epitaktisch hergestellten SK-QDs ist jedoch bekannt, dass deren spektrale Diffusion deutlich geringer ist weil die Einbettung der Quantenpunkte in die kristalline Umgebung eine geringere Anzahl von Defektstellen verursacht [72, 73, 74].

## 2.5 Integration von kolloidalen Nanokristallen in epitaktischem ZnSe

Abbildung 2.16 fasst die Möglichkeiten und die Voraussetzungen für die Verwendung kolloidaler Nanokristalle als optisch aktives Material in epitaktischen Halbleiterstrukturen zusammen.

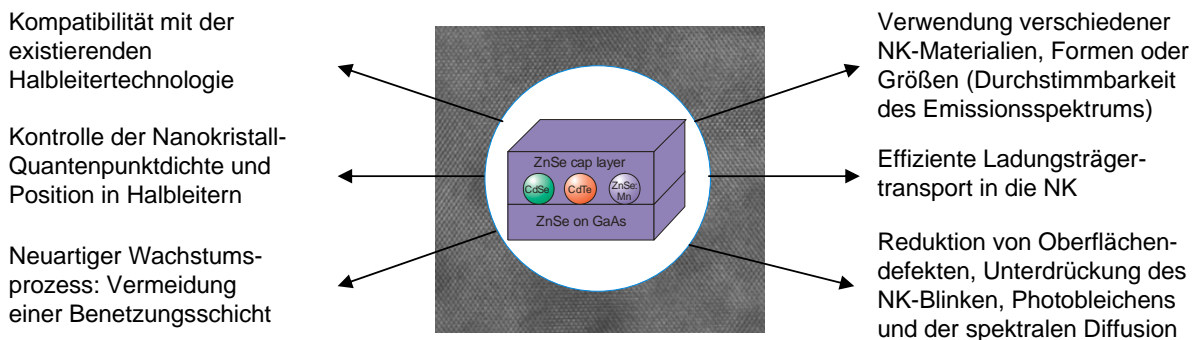


Abbildung 2.16: Nanokristalle als optisch aktives Material in Halbleiterstruktur.

Grundlegend ist die Kombinierbarkeit der kolloidalen Nanokristallchemie mit der Halbleitertechnologie zur Herstellung von Halbleiter-Quantenpunktstrukturen, da sich die Reinheit beider Verfahren um drei Größenordnungen unterscheidet. Dieser Punkt wird in Kapitel 6 diskutiert. Die Nanokristalle werden in einer Trägerlösung aufbewahrt, in der die NK-Konzentration über mehrere Größenordnungen variierbar ist. Damit lassen sie sich mit beliebigen Dichten auf ZnSe-Halbleiteroberflächen abscheiden. Ziel ist u.a. eine Nanokristalldichte die unterhalb SK-Quantenpunktdichte von  $10^9 \text{cm}^{-2}$  liegt. Diese ermöglicht die Durchführung von Einzelquantenpunktspektroskopie ohne vorherige Probenpräparation wie Ätzen von Strukturen oder Aufdampfen von Metallmasken. Die Herstellung von epitaktisch überwachsenen Nanokristallstrukturen wird nicht von der Ausbildung einer wie beim SK-Wachstum üblichen Benetzungsschicht begleitet. Die Formation von selbstorganisierten Quantenpunkten beruht auf einem thermodynamischen Prozess, der die Größe und damit auch die optischen Eigenschaften der SK-Quantenpunktstrukturen begrenzt. Das Emissionsspektrum der epitaktisch überwachsenen

nen Nanokristallstrukturen hingegen wird durch die variierbare Form und Größe der Nanokristalle bestimmt. Desweiteren können NK aus unterschiedlichen Materialien in epitaktische Schichten eingebaut werden. Damit ist die Emission der Strukturen mit epitaktisch überwachsenen Nanokristallen über weite Bereiche des optischen Spektrums variierbar. Der defektfreie Einbau der Nanokristalle in eine epitaktische ZnSe-Kristallmatrix ermöglicht zudem einen effektiven Einfang von Ladungsträgern. In der Halbleitermatrix besitzen die NK keine freien Oberflächen. Damit werden ihre sonst durch Oberflächendefekte bestimmten optischen Eigenschaften wie spektrale Diffusion, Photobleichen und Blinken minimiert bzw. unterdrückt. Nanokristalle in epitaktischen Schichten ermöglichen also die Erzeugung von Quantenpunktstrukturen mit durchstimbaren optischen Eigenschaften.

Die Grundlagen haben einen Überblick über die allgemeinen Eigenschaften von Quantenpunktstrukturen sowie deren Herstellung mittels selbstorganisiertem Wachstum und kolloidaler Synthese gegeben. Der Herstellungsweg der neuen Quantenpunktstrukturen mit epitaktisch überwachsenen Nanokristallen wurde anschließend skizziert. Nach der Erläuterung der Eigenschaften der CdSe(ZnS)-Nanokristalle sind zum Schluss die Vorteile der überwachsenen Nanokristallstrukturen gegenüber den SK-QDs aufgeführt worden. Bevor nun die Nanokristalle in epitaktischem ZnSe integriert werden können, müssen erst die ZnSe-Bufferschichten bereitgestellt und anschließend die Nanokristalle in geeigneter Weise auf diesen deponiert werden. Dieses wird in den folgenden Kapiteln detailliert diskutiert.



## 3 Wachstum der ZnSe-Bufferschichten

Im Schritt I der Herstellung einer auf Nanokristallen basierenden Quantenpunktstruktur wird eine ZnSe-Schicht auf GaAs gewachsen, welche später mit Nanokristallen benetzt werden soll. In diesem Kapitel wird das MBE-Wachstum der Substrate, sowie die Charakterisierungsmethoden der Halbleiterschichten beschrieben.

### 3.1 Molekularstrahlepitaxie von ZnSe-Schichten

Zu Beginn der Herstellung von Quantenpunktstrukturen mit epitaktisch überwachsenen Nanokristallen wird eine ZnSe-Bufferschicht auf GaAs mittels MBE hergestellt. Dafür muss erst in einer GaAs-Vorkammer das industriell hergestellte GaAs-Substrat (ca.  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) durch thermische Desorption von der sog. Epireadschicht befreit werden. Anschließend wird weiteres GaAs mittels MBE aufgewachsen, bis sich eine zweidimensionale Oberfläche ausgebildet hat. Dann wird die Probe über ein Transfersystem in die II-VI Hauptkammer geschleust, wo das eigentliche ZnSe-Wachstum erfolgt.

Das Halbleiter-Kristallwachstum mittels MBE ist eine Standardmethode zur Herstellung qualitativ hochwertiger Halbleiterstrukturen. Im Ultrahochvakuum werden aus Effusionszellen die elementaren Materialien Zn und Se (Reinheit 99,9999%, 6N) verdampft. ZnSe wächst in einem Temperaturbereich von  $240^\circ\text{C}$  bis  $400^\circ\text{C}$  epitaktisch. In der Regel werden die ZnSe-Schichten unter Se-Überschuss (Flussverhältnis  $\text{Se}:\text{Zn} = 3:1$ ) hergestellt.

Der Haftkoeffizient  $s$  (engl. sticking coefficient) für Zn beträgt 0,62 bei der Wachstumstemperatur von 300°C. Das Wachstum wird in situ mittels Reflexion hochenergetisch gebeugter Elektronen (engl. **r**eflection **h**igh **e**nergy **e**lectron **d**iffraction, RHEED) untersucht. Bei der Molekularstrahlepitaxie wird das Schichtwachstum in drei Moden unterteilt: MBE, MEE (engl. **m**igration **e**nhanced **e**pitaxy) und ALE (engl. **a**tomic **l**ayer **e**pitaxy). Im MBE-Modus sind während des Wachstums von ZnSe beide Quellen (Zn und Se) geöffnet. Bei der MEE von ZnSe ist die Se-Quelle ständig offen und Zn wird periodisch dazu gegeben. Dieser Modus wird unter anderem beim späteren Überwachsen der Nanokristalle verwendet, da den Zn-Atomen mehr Zeit zur Verfügung steht, freie Plätze im Gitterverbund nahe den Nanokristallen zu erreichen. Dieses hat die Ausbildung von glatteren Oberflächen und defektfreieren Schichten zur Folge. Bei der ALE werden Zn und Se abwechselnd für die Abscheidung von einer Monolage mit anschließenden Pausen geöffnet [16]. Eine genaue Beschreibung der Halbleiterherstellung mittels MBE ist der Literatur zu entnehmen [76].

Aufgrund der Gitterfehlانpassung von 0,27% von ZnSe auf GaAs wächst ZnSe pseudomorph auf. Die kritische Schichtdicke von ZnSe auf GaAs beträgt 200nm [77]. Die Schichten sind oberhalb einer Dicke von 500nm vollständig relaxiert. Im ersten Schritt der Herstellung von epitaktisch überwachsenen Nanokristallstrukturen wurden zum einen voll verspannte (001)-ZnSe Schichten mit einer Dicke von 45nm bis 80nm gewachsen, zum anderen komplett relaxierte (001)-Bufferschichten mit einer Dicke von 1000nm bis 4000nm. Die Schichten wurden Se-reich mit einem Flussverhältnis Se:Zn von 3:1 gewachsen. Ein Zn-Fluss von  $1,7 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  führt dabei zu einer Wachstumsrate von 0,27ML/s ( $\sim 0,27 \mu\text{m/h}$ ). Für die relaxierten Schichten wurde die Wachstumsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Flüsse auf bis zu 0,8ML/s vergrößert. Während der Wachstumspausen oder bei Änderungen der Substrattemperatur wird die Schicht unter Se-Gegendruck belassen, um einer Desorption von Se-Atomen aus den oberen Atomlagen entgegenzuwirken.

Die (001)-Fläche eines Halbleiterkristalles mit fcc-Struktur besteht nur aus einer Sorte von Atomen. Die Fläche wird entweder nur von Metallatomen (z.B. Zn) oder Nichtmetallatomen (z.B. Se) bedeckt und daher als polar bezeichnet. Die (-110)- bzw. (110)-

Oberflächen enthalten beide Atomsorten in gleicher Anzahl und sind daher unpolar. Für einige Versuche wurde (-110)-ZnSe auf (-110)-GaAs mit Schichtdicken von 45nm hergestellt (pseudomorph verspannt). Das Wachstum erfolgt prinzipiell genauso wie auf (001)-Flächen, lediglich muss aufgrund der Anwesenheit beider Atomsorten ein Flussverhältnis Se:Zn von 1:1 (stöchiometrisches Wachstum) eingestellt werden. Am Ende des Wachstums lassen sich die ZnSe-Bufferschichten durch Öffnen der jeweiligen Quelle gezielt mit Se oder Zn bedecken, bevor sie aus der MBE-Anlage ausgeschleust werden. Eine Übersicht über die im Herstellungsschritt I gewachsenen ZnSe-Substrate ist in Abbildung 3.1 gegeben. Deren strukturelle und optischen Eigenschaften werden nachfolgend diskutiert.

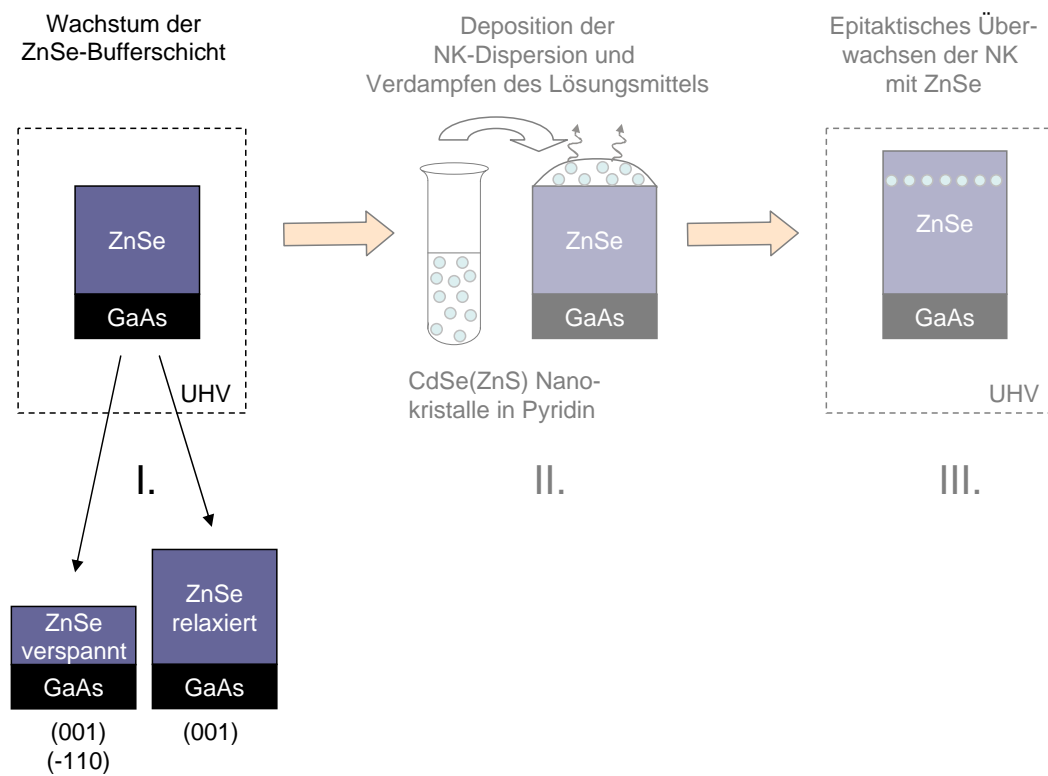


Abbildung 3.1: Übersicht über das ZnSe-Bufferwachstum. Neben verspanntem ZnSe wird auch relaxiertes ZnSe auf GaAs hergestellt.

## 3.2 Oberflächenbeschaffenheit der ZnSe-Schichten

Wie bereits erwähnt, wird das Wachstum in situ mittels RHEED kontrolliert. Dabei wird ein Elektronenstrahl in einem flachen Winkel ( $<1^\circ$ ) auf die Probe gelenkt (streifender Einfall), auf der die Elektronen mit den Atomen in der Oberfläche wechselwirken. Die gebeugten Elektronenstrahlen treffen auf einen mit Phosphor beschichteten Schirm, der zum Leuchten angeregt wird. Mit einer CCD-Kamera wird das Elektronenbeugungsbild (RHEED-Bild) aufgenommen und in einem Computer verarbeitet. Aufgrund der Beschaffenheit des RHEED-Bildes lässt sich unter anderem die Wachstumsstöchiometrie, die Oberflächenbeschaffenheit und die Wachstumsgeschwindigkeit ermitteln [78]. In Abbildung 3.2 sind die in situ aufgenommenen RHEED-Bilder einer voll verspannten 50nm dicken und komplett relaxierten 1000nm dicken ZnSe-Bufferschicht zu sehen.

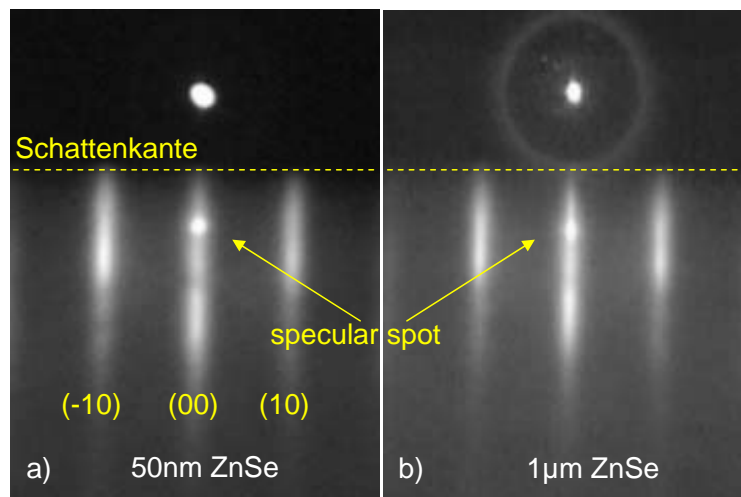


Abbildung 3.2: RHEED-Bilder der Oberfläche einer auf GaAs gewachsenen ZnSe-Bufferschicht mit der Dicke von a) 50nm (pseudomorph verspannt) und b) 1000nm (komplett relaxiert). Die Bilder zeigen Streifen (streaks) was auf eine zweidimensionale Oberfläche zurückzuführen ist.

Beide ZnSe-Oberflächen sind zweidimensional, das Elektronenbeugungsbild unterhalb der sogenannten Schattenkante ist streifenförmig. Die Streaks sind indiziert und der spiegelnd reflektierte Elektronenstrahl (engl. specular spot) kenntlich gemacht. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Schichten bei festgestellten Se- und Zn-Flüssen wurde über die sogenannten RHEED-Oszillationen ermittelt (periodische Änderung der Intensität



der RHEED-Reflexe bzw. des specular Spot während des Wachstums). RHEED-Messungen geben nur Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit der epitaktischen Halbleiterschichten. Die kristalline Perfektion der Schicht wird mit dieser Methode nicht erfasst.

### 3.3 Kristallqualität der ZnSe-Schichten

Die Dichte von Defekten und deren Natur in Halbleiterkristallen lässt sich über hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. **high resolution transmissions electron microscopy**, HRTEM) exakt ermitteln. Eine alternative Möglichkeit zur Bestimmung der kristallinen Perfektion der Schichten ist die hochauflösende Röntgenbeugung (engl. **high resolution X-ray diffraction**, HRXRD). Dazu werden  $\omega$ -Scans des (004)-Bragg-Reflexes der ZnSe-Bufferschichten, die sog. Rockingkurven aufgenommen. Die Rockingkurve verbreitert sich, wenn im Kristall die Gesamtzahl der Stufen- und Schraubenversetzungen steigt und damit die Gitterperiodizität unterbrochen wird. Die Röntgenuntersuchungen wurden mit einem 3-Achsen-Diffraktometer (X'Pert-MRD, Fa. PANalytical) bei einer Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Linie) durchgeführt. Abbildung 3.3a zeigt die Rockingkurve des (004)-Reflex einer  $1\mu\text{m}$  dicken ZnSe-Schicht auf GaAs. In Abbildung 3.3b ist die Halbwertsbreite (engl. **full width at half maximum**, fwhm) verschiedener Rockingkurven in Abhängigkeit der ZnSe-Bufferschichtdicke aufgetragen.

Die Rockingkurve der  $1\mu\text{m}$  dicken ZnSe-Schicht hat eine FWHM von  $\Delta\omega = 350\text{arcsec}$  (Abb. 3.3a). Für relaxierte ZnSe-Strukturen sinkt die FWHM der Rockingkurven mit steigender ZnSe-Schichtdicke (Abb. 3.3b, schwarz). Im Gegensatz dazu sind die FWHM der Rockingkurve für verspannte Strukturen geringer und zeigen einen leichten Anstieg mit steigender Schichtdicke aufgrund partieller Relaxation im Kristall (rot). Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den Untersuchungen von Wolf et al. [77]. Da die Rockingkurven senkrecht zur Wachstumsrichtung entlang des (004)-ZnSe-Reflex vermessen worden sind, unterliegen sie nicht dem Phänomen der Reflexverbreiterung aufgrund endlicher

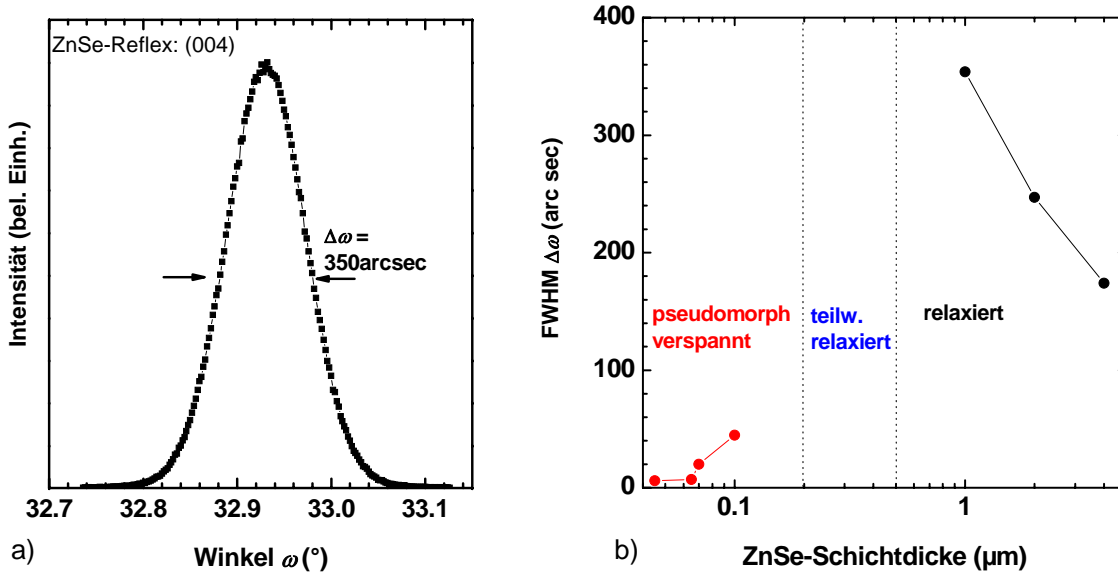


Abbildung 3.3: a) Röntgen-Rockingkurve einer  $1\mu\text{m}$  dicken ZnSe- BUFFERSCHICHT. Die Halbwertsbreite beträgt  $350\text{arcsec}$ . b) Halbwertsbreite der Rockingkurven in Abhängigkeit der Buffer-Schichtdicke für pseudomorph verspanntes ZnSe (rot) und relaxiertes ZnSe (schwarz) auf GaAs gewachsen. Die Relaxation beginnt bei  $200\text{nm}$ , bei  $500\text{nm}$  ist die Schicht komplett relaxiert [77].

Schichtdicke (engl. finite thickness broadening). Die Halbwertsbreite hängt nur von der Mosaikstruktur des Kristalles ab (unterschiedlich orientierte Kristallite). Mit fortschreitendem Wachstum löschen sich die Defektlinien (Versetzungen) gegenseitig aus und die Kristallqualität, bzw. die Gitterperiodizität verbessert sich.

Aus der Halbwertsbreite  $\Delta\omega$  der Rockingkurve lässt sich nach dem Modell von Gay et al. die maximale Dislokationsdichte  $DD$  in den ZnSe-Schichten berechnen [79]:

$$DD = \frac{\Delta\omega^2}{9 \cdot b^2} \quad (3.1)$$

mit dem Burgersvektor  $b = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$ . Dabei ist  $a_0$  der Gitterparameter für ZnSe ( $0,56676\text{nm}$ ). Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass die Mosaikkristallite durch Stufen- oder Schraubendislokationen getrennt sind und die Anzahl der unterschiedlichen Kristallitorientierungen gaussförmig entlang einer Vorzugsrichtung verteilt ist. Der Burgersvektor  $b$

ist nach Betrag und Richtung der Vektor, um den sich die Kristallbereiche gegeneinander verschieben, wenn eine Versetzung gebildet wird.

## 3.4 ZnSe-Defektlumineszenz

Aufschluss über Verunreinigungen in der ZnSe-Kristallmatrix lassen sich insbesondere durch Photolumineszenz (PL)-Messungen gewinnen. Das Vorhandensein von intrinsischen Defekten und Fremdstoffen/Verunreinigungen äußert sich durch das Auftreten signifikanter Linien in den PL-Spektren. Eine umfangreiche Zusammenstellung bekannter PL-Ergebnisse bietet der Übersichtsartikel von Gutowski et al. [80].

Bei einer Energie von 2,8eV tritt Lumineszenz von freien und auch gebundenen Exzitonen auf. Dazu zählen die Rekombinationslinien von neutralen Donator-Exziton Komplexen ( $D^0, X$ ), auch  $I_2$ -Linie genannt, die Linien von neutralen Akzeptor-Exziton Komplexen ( $A^0, X$ ) bzw.  $I_1$ -Linie und die Donator-Akzeptor Paar-Übergänge (DAP). Die Lumineszenz gebundener Exzitonen oder die DAP-Übergänge stehen in Zusammenhang mit flachen Störstellen und sind charakteristisch für bestimmte Dotierelemente.

Im Spektrum tritt unterhalb 2,6eV weitere Lumineszenz von tiefen Störstellen (engl. **deep level emission**, DLE) aufgrund nicht optimaler Wachstums- oder Dotierbedingungen auf. Sie werden generell klassifiziert als:

Y-Linie: Die Lumineszenz bei 2,6eV wird mit ausgedehnten Defekten und Versetzungen in Zusammenhang gebracht.

S-Bande: Diese aus einem Übergang zwischen einem flachen Donator und tiefen Akzeptor entstehende Lumineszenz liegt bei 2,5eV und wird von Phononenrepliken begleitet.

Grüne Breitbandemission: Diese bei 2,3 bis 2,4eV liegende, auch „Cu-grün“-Emission genannte Lumineszenz, wird oft mit Kristallverunreinigungen durch Kupfer während des Wachstums in Verbindung gebracht. Das Kupfer stammt aus der MBE-Anlage da UHV-Dichtungsringe aus diesem Material verwendet werden bzw. von verunreinigten

GaAs-Substraten die nach dem Bridgman-Verfahren gezüchtet werden. Die Lumineszenz in diesem Spektralbereich kann allerdings auch einem intrinsischen Defekt, ein an eine Zn-Leerstelle ( $V_{Zn}$ ) gebundenes Exziton zugeordnet werden ( $V_{Zn}$ -X-Komplex).

SA: Diese Lumineszenz aus selbstaktivierten Zentren (SA) ist zwischen 1,97 und 2,14eV zu finden und wird in Verbindung mit  $V_{Zn}$ -Vakanzen oder einem Komplex aus  $V_{Zn}$  und Verunreinigung (z.B. Ga) gebracht.

In Abbildung 3.4 sind die normierten 10K-Photolumineszenzspektren von ZnSe-Bufferschichten unterschiedlicher Dicke (1, 2 und  $4\mu\text{m}$ ) aufgetragen. Die Anregung erfolgte mit einem HeCd-Laser bei der Wellenlänge 325nm (3,82eV). Die Proben befanden sich auf einem Probenhalter in einem He-Badkryostaten mit dem auch temperaturabhängige Messungen durchgeführt werden können. Die Lumineszenzspektren wurden über einen Monochromator (Spex 270M) mit nachgeschaltetem Photomultiplier wellenlängenselektiv detektiert.

Die Proben zeigen zwischen 2,6eV und 2,8eV exzitonische und DAP-Lumineszenz. Die einzelnen Linien sowie die Lumineszenz aus Y-Defekten sind in der logarithmischen Darstellung nicht auflösbar. Die Lumineszenz aus S- und SA-Zentren, sowie die Cu-grün Bande gehen ebenfalls ineinander über. Die Lumineszenzintensität aus den intrinsischen Defekten nimmt mit steigender Schichtdicke ab. Die  $4\mu\text{m}$  dicke Probe zeigt die schwächste Lumineszenz (das Maximum bei 2.2eV entspricht ca. 80counts/s). Die Modulation in den Spektren lässt sich auf Interferenz des in der Struktur erzeugten Lichtes an den Grenzflächen Luft-ZnSe und ZnSe-GaAs zurückführen. Die (kleinen) Pfeile in Abbildung 3.3 geben die erwartete Positionen konstruktiver Interferenz an, und zwar für die Schichtdicken von  $1\mu\text{m}$  (schwarz) und  $2\mu\text{m}$  (rot). Die PL-Maxima stimmen mit den Maxima der Schichtdickenoszillationen gut überein. Bei der  $4\mu\text{m}$  dicken Schicht liegen die Interferenzmaxima so dicht zusammen, das sie im PL-Spektrum kaum noch aufzulösen sind. Werden also  $4\mu\text{m}$  dicke ZnSe-Bufferschichten bei den Experimenten mit relaxierten Strukturen verwendet, so lässt sich die Lumineszenz aus intrinsischen Defekten um mehr als eine Größenordnung reduzieren und zudem ist die Modulation des PL-Signals aufgrund von Interferenz an den Grenzflächen minimiert.

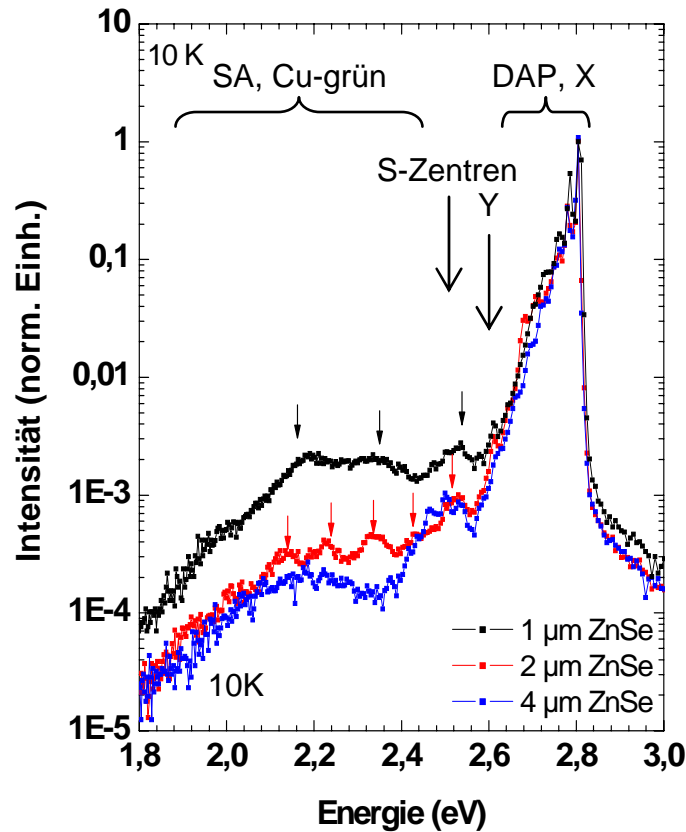


Abbildung 3.4: Photolumineszenzspektren von relaxierten ZnSe- BUFFERSCHICHTEN verschiedener Dicke. Die Zuordnung der Lumineszenzzentren ist angegeben (Beschreibung siehe Text). Die Spektren sind teilweise moduliert (Fabry Pérot-Oszillationen). Die kleinen Pfeile geben die Positionen konstruktiver Interferenz an, und zwar für die erwarteten Schichtdicken von  $1\mu\text{m}$  (schwarz) und  $2\mu\text{m}$  (rot).

Im Schritt II der Herstellung von epitaktisch überwachsenen Nanokristallstrukturen folgt die Deposition der CdSe(ZnS)-Nanokristalle mittels geeigneter Methoden. Die ZnSe- BUFFERSCHICHTEN werden zuvor auf bestimmte Größen gespalten, um mit einer ZnSe- BUFFERSCHICHT mehrere Benetzungsexperimente durchführen zu können. Die Benetzung mit Nanokristallen wird im nächsten Kapitel genauer untersucht, um eine Aussage über die Nanokristalldichte und -Verteilung auf der Oberfläche treffen zu können.



## 4 Deposition von Nanokristallen auf Substratoberflächen

In diesem Kapitel wird der Schritt II der Herstellung von epitaktisch überwachsenen NK-Strukturen, die Benetzung von ZnSe- BUFFerschichten mit Nanokristallen diskutiert. Ziel ist eine möglichst homogene Benetzung von ZnSe-Oberflächen mit Nanokristallen. Die Bedeckungsdichte soll zum einen kleiner sein als die mittels SK-Wachstum erreichten QD-Dichten ( $< 10^9 \text{cm}^{-2}$  [12, 14]). Das ermöglicht Einzelquantenpunktspektroskopie ohne Nanostrukturierung der Proben. Im Gegensatz dazu wird für bestimmte NK-Anwendungen (z.B. in LEDs, LDs) eine hohe NK-Dichte angestrebt ( $> 10^{11} \text{cm}^{-2}$ ), um eine hohe optische Effizienz zu erhalten. Die NK-Benetzung wird unter Reinraumbedingungen an der Luft mittels der einfachen Tropfenmethode und dem in der Halbleiterindustrie standardmäßig angewendeten Drehschleuderverfahren (engl. spin coating) vorgenommen (siehe Abbildung 4.1). Die Nanokristalle werden mittels Standardphotolumineszenz,  $\mu$ -PL Messungen und Elektronenmikroskopie auf den Oberflächen nachgewiesen. Die verwendeten ZnSe-Substrate und Nanokristalle, die verschiedenen Benetzungsverfahren und der  $\mu$ -PL Messplatz (zum Nachweis der Nanokristalle) werden zu Beginn dieses Kapitels vorgestellt. Danach wird die Nanokristallhaftung und die Nanokristallverteilung auf den Oberflächen von relaxiertem und verspanntem ZnSe diskutiert.

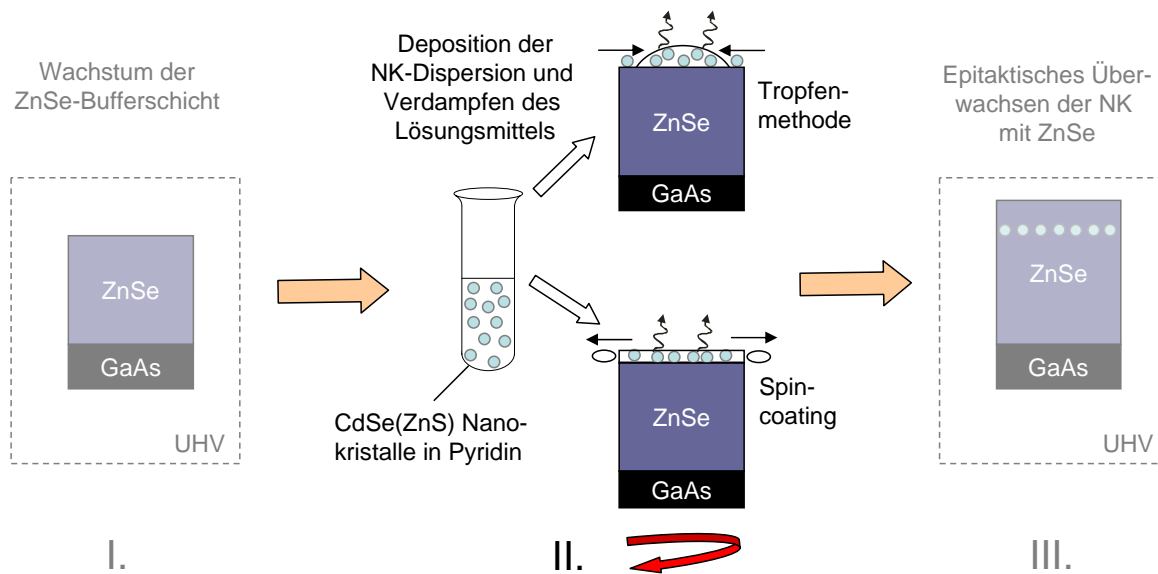


Abbildung 4.1: Die Benetzung im Schritt II der Herstellung von epitaktisch überwachsenen NK-Strukturen erfolgt entweder mittels Tropfenmethode oder Spin-coating.

## 4.1 Die verwendeten Substrate und Nanokristalle

Die für die Benetzungsexperimente verwendeten ZnSe-Bufferschichten sind ausführlich in Kapitel 3 beschrieben. Es handelt sich dabei um verspanntes ZnSe mit den Oberflächen (001) sowie (-110) (Schichtdicke  $d_b=45\text{nm}$ ) und relaxiertes ZnSe (001) mit Dicken von  $d_b=1000\text{nm}$  bis  $4000\text{nm}$ . Die Bufferschichten besitzen, wenn nicht anders angegeben, eine mit Selenatomen abgeschlossene Oberfläche.

Bei den verwendeten Nanokristallen handelt es sich um in Pyridin gelöste Nanodots und Nanorods. Die Lösungen wurden nach dem in Kapitel 2.4.3 vorgestellten „Ausfäll-/Auflöseverfahren“ präpariert und die absolute Konzentration der Nanokristalle in der Dispersion mittels Absorptionsmessungen bestimmt. Die Bezeichnung der verwendeten Nanokristalle im Text erfolgt durch die Angabe des Nanokristall-Typs und ihrer Fluoreszenzwellenlänge bei Raumtemperatur (in nm). Mit ND535 werden Nanodots mit einer Fluoreszenzwellenlänge von 535nm bezeichnet, bei NR595 handelt es sich um Nanorods, die bei 595nm fluoreszieren. Es werden ausschließlich CdSe(ZnS) Kern(Mantel)-Partikel



verwendet, es sei denn, es ist ausdrücklich eine andere Sorte erwähnt. Mittels Transferpipetten wurde die Ausgangsdispersion für die Experimente mit Pyridin verdünnt.

## 4.2 Benetzungsmethoden von Oberflächen mit Nanokristallen

Im Schritt II der Herstellung von auf Nanokristallen basierenden Quantenpunktstrukturen werden die NK mittels Tropfenmethode und Spincoating auf die ZnSe-Oberfläche abgeschieden. Beide Verfahren werden in diesem Abschnitt genauer erläutert. Weitere Benetzungsmöglichkeiten wie die Tauchbeschichtung (engl. dip coating), elektrostatische Deposition und die Filamentmethode sind ebenfalls untersucht worden und führten aber auf den verwendeten ZnSe- BUFFERSCHICHTEN zu vergleichbaren NK-Verteilungen.

### 4.2.1 Nanokristalldeposition mittels Tropfenmethode

Die Tropfenmethode ist das einfachste Verfahren zur Benetzung von Oberflächen mit NK um Erfahrungen über Benetzungseigenschaften der Probenoberfläche mit der NK-Dispersion (hydrophil, hydrophob) und die Dauer der Verdampfung einer bestimmten Dispersionsmenge sammeln zu können. Der Vorteil dieser Methode liegt in deren einfacher Durchführbarkeit. Weiterhin ist die auf der Probe verdampfende Menge der NK-Lösung bekannt, woraus auf die Anzahl der abgeschiedenen NK geschlossen werden kann. Zur Benetzung wird mittels einer  $\mu\text{L}$ -Spritze eine bestimmte Menge Nanokristall-Dispersion auf die ZnSe-Substrate mit einer Fläche von etwa  $5 \times 10\text{mm}^2$  gegeben.

Wird ein Tropfen der Nanokristall-Dispersion ( $\sim 5\mu\text{L}$ ) auf ZnSe (001) sowie (-110) gegeben, verläuft er auf der Oberflächen bis zu den Rändern der Probe. Der Benetzungswinkel der Dispersion zur Oberfläche ist klein, was einer hydrophilen Benetzung sehr nahe kommt. Die dargestellten Beobachtungen sind bei der Verwendung von Pyridin mit und ohne Nanokristalle identisch. Die Bestimmung der absoluten Benetzungswinkel

des Pyridin auf den Substraten ist aufgrund der in Kapitel 2.4.3 beschriebenen Aggressivität und der gesundheitschädlichen Wirkung nur bedingt möglich.

Nach dem Auftropfen der NK-Dispersion verdampft das Pyridin ohne weitere äußere Einwirkung. Das Verdampfungsverhalten des Tropfen ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.

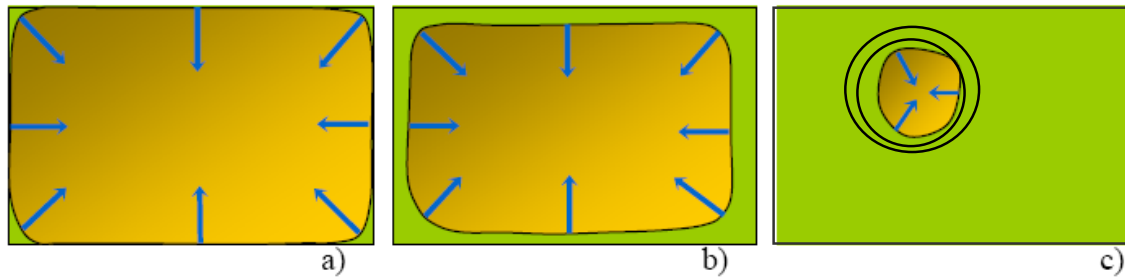


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Verdampfung der NK-Lösung. Dabei zeigt a) den Zustand der Verdampfung kurz nach Aufbringen der NK-Dispersion. Mit fortschreitender Dauer b) zieht sich die Flüssigkeit zusammen, bis am Ende Rückstände aus dem Resttropfen auf der Probe verbleiben c).

Zu Beginn bedeckt die NK-Dispersion die gesamte Oberfläche (Abb. 4.2a). Während der kompletten Verdampfungsphase bildet die Flüssigkeit einen zusammenhängenden Tropfen, der sich immer weiter zusammenzieht (Abb. 4.2b). Dieses Zusammenziehen zeigt, dass die Benetzung nicht vollständig hydrophil ist. Der Einfluss der Oberflächenspannung macht sich deutlich bemerkbar. Dort, wo der letzte Resttropfen verdampft, bleiben Rückstände auf der Probenoberfläche zurück (Abb. 4.2c). Der gesamte Ablauf dauert bei 20  $\mu$ L NK-Dispersionsmenge etwa 10 Minuten und ist für verspanntes sowie für relaxiertes ZnSe gleich. Die Deposition von Nanokristallen mit diesem Verfahren und die Bildung der Rückstände im Resttropfenbereich wird später diskutiert.

#### 4.2.2 Das Spincoating-Verfahren

Spincoating ist in der Halbleiterindustrie das Standardverfahren zur Beschichtung von Halbleiteroberflächen mit dünnen organischen Filmen (z.B. Fotolack). Der Unterschied

des Spincoating-Verfahrens zu der zuvor diskutierten Tropfenmethode besteht darin, dass die Pyridin-Verdampfung unter Rotation des Substrates abläuft. Bei der Rotation bildet die Nanokristall-Dispersion einen dünnen Film auf der Oberfläche, woraus das Lösungsmittel innerhalb weniger Sekunden verdampft und die Nanokristalle auf der Oberfläche zurückbleiben. Der Vorteil bei diesem Verfahren gegenüber der Tropfenmethode besteht in der homogenen Ausbreitung der Dispersion auf der Oberfläche. Der Nachteil besteht in der Tatsache, dass ein großer unbekannter Teil der Dispersion von der Probe abgeschleudert wird und die netto verbleibende Anzahl der Nanokristalle in dem Film nicht bekannt ist. Es sei erwähnt, dass die Benetzung der Oberflächen mit ausreichend Nanokristall-Dispersion bei Stillstand des Spincoaters erfolgt, um auch eine komplette Bedeckung der verspannten ZnSe-Schichten zu gewährleisten.

Bevor die mit den erläuterten Verfahren erreichte Nanokristallverteilungen auf den Oberflächen diskutiert werden, wird im nächsten Abschnitt der Aufbau des  $\mu$ -Photolumineszenz ( $\mu$ -PL) Messplatzes vorgestellt, mit dem die Nanokristalle auf ZnSe nachgewiesen werden können.

### 4.3 Aufbau des $\mu$ -PL Messplatzes zum Nachweis der Nanokristalle

Eine Nachweismethode der NK auf Oberflächen ist die  $\mu$ -Photolumineszenz, wobei die NK anhand ihrer in Kapitel 2.4 vorgestellten optischen Eigenschaften identifiziert werden können. Ein Unterschied zwischen der  $\mu$ -PL und der Standard-PL liegt in der Größe des Anregungssspots. Er nimmt bei der  $\mu$ -PL eine Fläche von wenigen  $\mu\text{m}^2$  ein. Darin liegt der Vorzug zur Standard-PL (Anregungsfläche einige  $100 \mu\text{m}^2$ ), da die Lumineszenz von einzelnen Objekten (NK) aufgelöst werden kann. Abbildung 4.3 zeigt den Aufbau der  $\mu$ -PL Apparatur in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Woggon an der Universität Dortmund. Ein Halbleiterlaser (Leistung = 25 mW, 409nm) strahlt durch ein Objektiv mit einer numerischen Apertur (NA) von 0,95 in konfokaler Anregung auf die Probe. Das

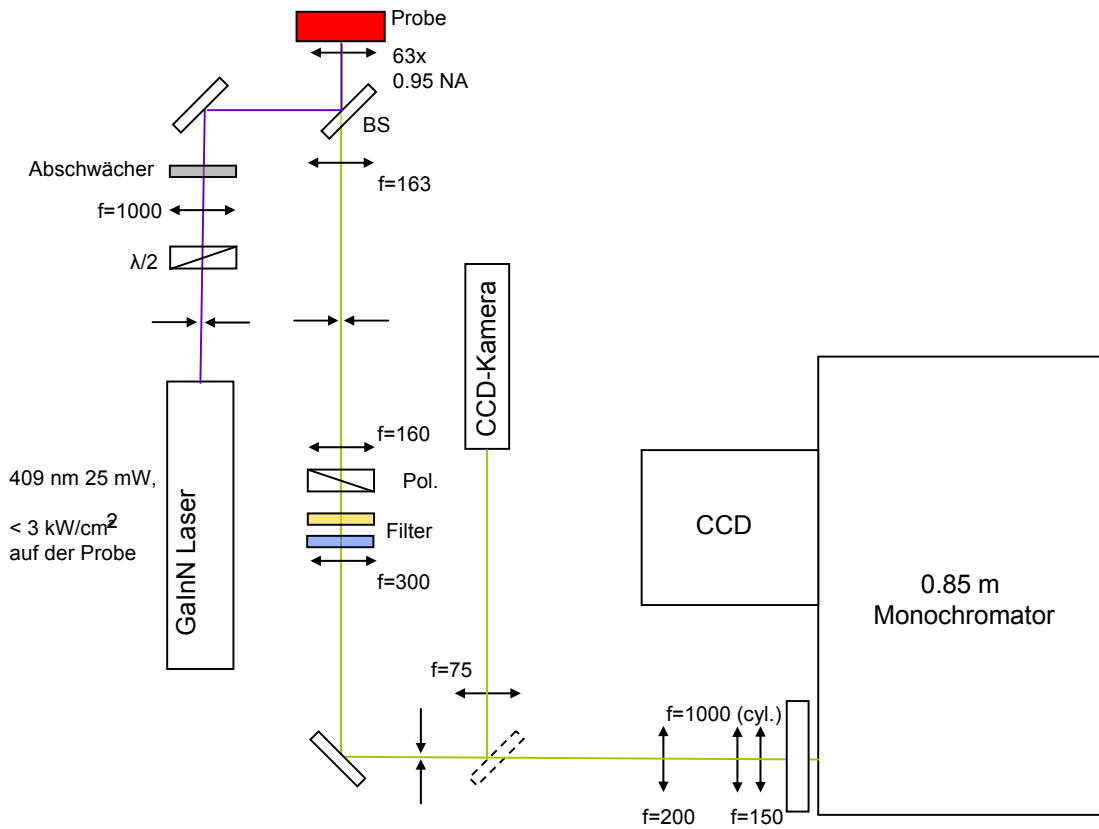
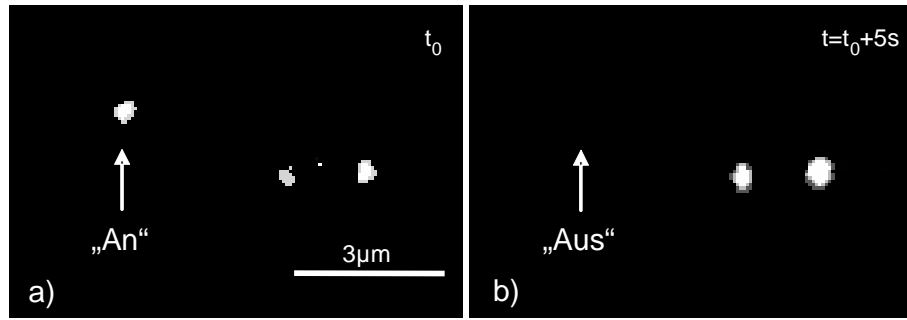


Abbildung 4.3: Versuchsaufbau zur Messung der  $\mu$ -PL. Die NK auf der Probe werden konfokal angeregt und die Lumineszenz mittels einer CCD-Kamera, bzw. Monochromator mit Detektor aufgenommen.

Lumineszenzlicht der Nanokristalle wird vom Objektiv gesammelt und über Strahlteiler, Spiegel, Linsen und Filter auf eine CCD-Kamera bzw. einen Monochromator mit Detektor gelenkt. Bei konfokaler Anregung der Probe ist dem Lumineszenzsignal reflektiertes Laserlicht überlagert, das mit einem Polaristor ausgeblendet werden muss. Obwohl das in Kapitel 2.4.6 beschriebene Blinken zur technologischen Anwendung von einzelnen Nanokristallen unterdrückt werden soll, wird es in diesem Kapitel zur Identifizierung von individuellen Nanokristallen auf den Oberflächen genutzt. Ein Beispiel für das Blinken ist in Abbildung 4.4 gegeben. Gezeigt sind CCD-Bilder der  $\mu$ -PL von drei Nanokristallen auf einer Oberfläche in konfokaler Anregung zu verschiedenen Zeitpunkten. In Abb. 4.4a sind alle Nanokristalle im An-Zustand, während fünf Sekunden später in Abb. 4.4b ein Nanokristall in den Aus-Zustand gewechselt ist. Die anderen Nanokristalle zeigen



Abbildungung 4.4: CCD-Bild der  $\mu$ -PL von Nanokristallen auf einer Oberfläche in konfokaler Anregung. Ein Nanokristall wechselt vom a) An- in den b) Aus-Zustand.

ebenfalls das charakteristische Blinken bei Zeiten  $> 5$ s.

## 4.4 Nanokristalle auf relaxierten ZnSe-Bufferschichten

Im folgenden wird die Benetzung von relaxiertem ZnSe erläutert, wobei zuerst auf die Tropfenmethode und anschließend auf die NK-Abscheidung mittels Spincoating eingegangen wird.

Bei der Tropfenmethode wird mit einer  $\mu$ L-Spritze die NK-Dispersion (ND535) auf die Oberfläche einer  $1\mu\text{m}$  dicken ZnSe-Bufferschicht aufgetropft. Die NK-Konzentration beträgt  $c = 10^{10}\mu\text{L}^{-1}$ . Dabei wird eine Menge von  $10\mu\text{L}/25\text{mm}^2$  ( $0,4\mu\text{L}/\text{mm}^2$ ) verwendet. Nach dem Verdampfen des Pyridin werden die Proben mittels  $\mu$ -PL untersucht. In Abbildung 4.5 sind CCD-Aufnahmen der  $\mu$ -PL von den Nanokristallen auf der Oberfläche von relaxiertem ZnSe an vier verschiedenen Probenstellen innerhalb und außerhalb des in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Resttropfenbereiches zu sehen.



Die Positionen 1 und 2 befinden sich innerhalb des Resttropfenbereiches. Dort sind auf der Probenoberfläche nur NK-Agglomerate zu finden. Aufgrund der unterschiedlich starken Lumineszenzintensitäten lässt sich auf verschiedene NK-Agglomeratdichten

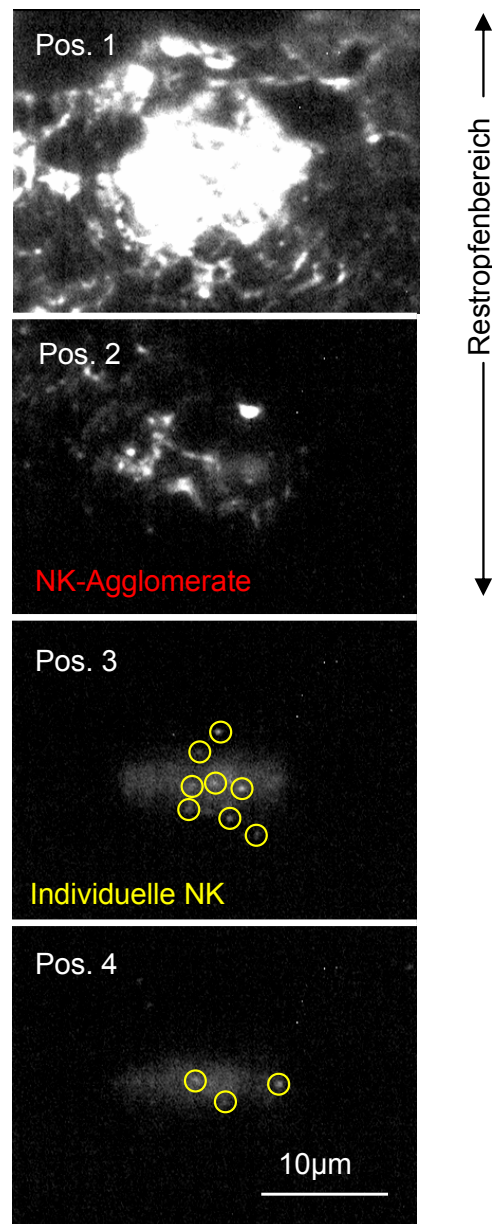


Abbildung 4.5: CCD-Bilder der  $\mu$ -PL von Nanokristallen auf relaxiertem ZnSe an vier verschiedenen Probenstellen, aufgetragen mittels Tropfenmethode ( $c = 10^{10} \mu\text{L}^{-1}$ ). An der Position 1 und 2 befinden NK-Agglomerate unterschiedlicher Dichte (an den verschiedenen PL-Intensitäten zu erkennen). An den Positionen 3 und 4 ist die Lumineszenz von individuellen (blinkenden) Nanokristallen mit einer Dichte von 8 bzw.  $3 \text{ NK}/50 \mu\text{m}^2$  ( $1,6 \cdot 10^7$  bzw.  $6 \cdot 10^6 \mu\text{m}^{-2}$ ) zu erkennen (gelbe Kreise).

in beiden Abbildungen schließen. Die genaue Anzahl der NK in den Agglomeraten ist allerdings anhand von CCD-Bildern nicht bestimmbar. Die Positionen 3 und 4 zeigen Lumineszenz von individuellen (blinkenden) Nanokristallen, deren Dichte beträgt 8 bzw. 3 NK pro  $50\mu\text{m}^2$  ( $1,6 \cdot 10^7\text{cm}^{-2}$  bzw.  $6 \cdot 10^6\text{cm}^{-2}$ ). Damit ist jetzt schon gezeigt, dass mit der Kombination von kolloidaler Nanokristallsynthese und MBE Quantenpunktdichten erreicht werden können, die mehr als 2 Größenordnungen geringer sind als die Dichten bei dem SK-Wachstum ( $10^9\text{cm}^{-2}$ ).

Bei dem vorherigen Experiment wurde eine NK-Konzentration von  $c = 10^{10}\mu\text{L}^{-1}$  verwendet. In Abbildung 4.6 sind im Vergleich dazu typische CCD-Bilder der  $\mu$ -PL von NK außerhalb des Resttropfenbereiches bei Verwendung von Dispersionen mit niedrigerer und höherer Ausgangskonzentrationen ( $c = 10^9\mu\text{L}^{-1}$  und  $c = 10^{11}\mu\text{L}^{-1}$ ) zu sehen.

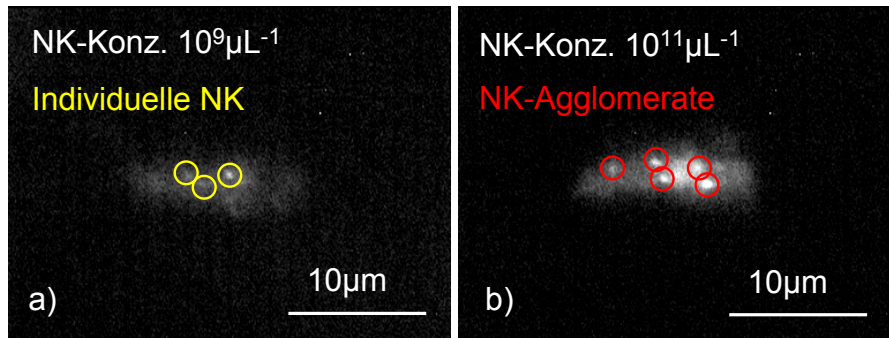


Abbildung 4.6: CCD-Bilder der  $\mu$ -PL von NK auf relaxiertem ZnSe außerhalb des Resttropfenbereiches aufgebracht mittels Tropfenmethode. Bei Verwendung von NK-Dispersionen mit  $c = 10^9\mu\text{L}^{-1}$  ist die PL von individuellen (blinkenden) NK zu sehen (a). Bei NK-Dispersionen mit  $c = 10^{11}\mu\text{L}^{-1}$  sind hauptsächlich nur NK-Agglomerate zu finden (b).

Abbildung 4.6a zeigt die Lumineszenz von individuellen Nanokristallen. Diese sind auf der gesamten Probe außerhalb des Resttropfenbereiches zu finden. Zusätzlich sind auch Agglomerate mit einer Dichte  $\ll 6 \cdot 10^6\mu\text{m}^{-2}$  vorhanden (in Abb. 4.6a nicht zu sehen). Abbildung 4.6b zeigt dagegen bei der Verwendung einer 100mal konzentrierteren NK-Dispersion von  $c = 10^{11}\mu\text{L}^{-1}$  eine hohe Ansammlung von Agglomeraten auf der Probe, auch außerhalb des Resttropfenbereiches. Blinkende Nanokristalle sind nur selten zu finden. Mit der Tropfenmethode lassen sich also individuelle NK auf relaxiertem

ZnSe abscheiden, wenn die Nanokristallkonzentration in Pyridin  $< 10^{11} \mu\text{L}^{-1}$  ist. Die Nanokristalldichte auf der ZnSe-Oberfläche ist allerdings inhomogen.

Als nächstes wird die NK-Deposition mittels Spincoating auf relaxiertem ZnSe diskutiert. Dabei bildet die Dispersion einen dünnen Film auf der Oberfläche, woraus das



Lösungsmittel dann verdampft. Die Filmschichtdicke beim Spincoating hängt von der Viskosität, von der Oberflächenspannung und von den Spincoating-Parametern (Umdrehungsgeschwindigkeit, Beschleunigung und Spin-Zeit) ab. Aus der Dicke des Dispersionsfilmes lässt sich die im Film vorhandene Menge der Nanokristalle berechnen. Das Modell nach Chung et al. [81] zur Berechnung der Filmdicke lässt sich hier nicht verwenden, da die Dispersion im Gegensatz zu Fotolack

einen extrem großen Dampfdruck hat und schon in den ersten Sekunden des Spincoating restlos verdampft.

Zu Beginn der Spincoatingexperimente wurden auf  $1 \mu\text{m}$  dicken ZnSe-Bufferschichten NK-Dispersionen mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen von  $c = 10^9, 10^{10}$  und  $10^{11} \mu\text{L}^{-1}$  bei 2000 Umdrehungen/min aufgeschleudert. Abbildung 4.7 zeigt CCD-Abbildungen der  $\mu$ -PL von NK an zwei verschiedenen Probenpositionen nach deren Auftragung aus der Dispersion mit  $c = 10^{10} \text{NK}/\mu\text{L}$ .

Auf dieser Probe lassen sich mittels  $\mu$ -PL individuelle Nanokristalle anhand deren charakteristischen Blinken finden (Abb. 4.7a). Zusätzlich ist an einigen Probenstellen auch Lumineszenz von nicht blinkenden Objekten zu sehen, welche als NK-Agglomerate identifiziert werden. Aufgrund der doppelten Lumineszenzintensität des Agglomerates in Abb. 4.7b gegenüber dem daneben liegenden einzelnen NK, besteht dieses Agglomerat nur aus zwei Nanokristallen. Anhand solcher CCD-Bilder wurde die Dichte der blinkenden Nanokristalle auf einer Fläche von  $50 \mu\text{m}^2$  abgezählt und die Nanokristalldichte auf den verschiedenen ZnSe Proben berechnet. In Diagramm 4.8 ist die durchschnittliche Dichte der individuellen Nanokristalle auf relaxiertem ZnSe in Abhängigkeit der verwendeten NK-Konzentrationen mit ihrem statistischen Fehler dargestellt.



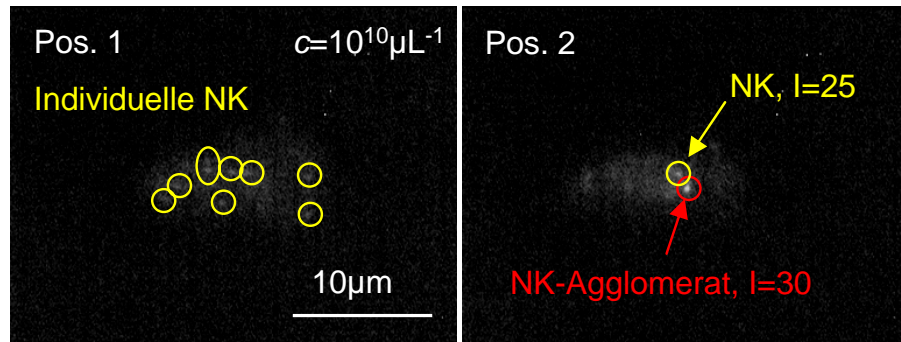


Abbildung 4.7: CCD-Bilder der  $\mu$ -PL von NK auf relaxiertem ZnSe aufgebracht mittels Spincoating (NK-Konz.  $c = 10^{10} \mu\text{L}^{-1}$ ). An Probenstelle 1 lassen sich individuelle NK identifizieren. Probenstelle 2 zeigt neben individuellen Nanokristallen auch ein NK-Agglomerat. Die integralen Intensitäten auf den Flächen sind in bel. Einh. angegeben. Die Hintergrundintensität beträgt 20, d.h. die Lumineszenz des Agglomerates ist im Vergleich zum individuellen (blinkenden) Nanokristall doppelt so groß.

Die NK-Dichte auf den Oberflächen der relaxierten ZnSe-Proben ist innerhalb der ermittelten Fehlergrenzen unabhängig von der NK-Ausgangskonzentration. Beim Spincoating ist sie außerdem mit  $10^7$  Nanokristallen pro  $\text{cm}^2$  um zwei Größenordnungen geringer als die mittels SK-Wachstum erreichten Quantenpunktdichten.

Die Benetzung von relaxiertem ZnSe mittels Tropfenmethode und Spincoating ist prinzipiell möglich. Die Verwendung der Tropfenmethode führt jedoch zu einer inhomogenen NK-Verteilung entlang der ZnSe-Oberfläche und die Ausbildung eines Resttropfenbereichs mit unter Umständen sehr hohen NK-Konzentrationen. Außerhalb des Resttropfenbereiches lassen sich individuelle NK finden, deren Dichte im Gegensatz zur Anzahl der Agglomerate unabhängig von der NK-Ausgangskonzentration ist. Beim Spincoating ist die Dichte von NK auf relaxiertem ZnSe ebenfalls unabhängig von der NK-Ausgangskonzentration. Teilweise auftretende Agglomerate bestehen aus wenigen Nanokristallen. Generell lassen sich auf relaxiertem ZnSe Nanokristalldichten von individuellen Nanokristallen erreichen, die zwei Größenordnungen geringer als die beim SK-Wachstum erreichten Quantenpunktdichten sind. Das ermöglicht Einzelquantenpunktspektroskopie ohne dass die Proben durch Aufdampfen von Metallmasken oder Ätzen von Submikrometerstrukturen bearbeitet werden müssen.

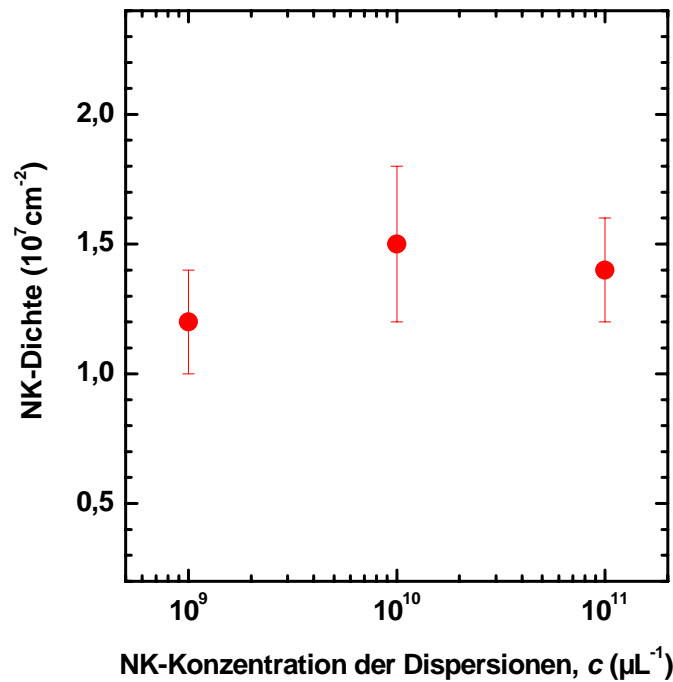
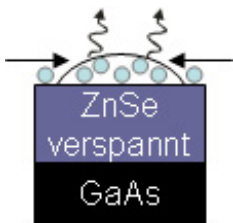


Abbildung 4.8: Durchschnittliche Nanokristalldichte auf relaxiertem ZnSe in Abhängigkeit der NK-Ausgangskonzentrationen ermittelt aus  $\mu$ -PL Untersuchungen. Die Nanokristalldichte ist innerhalb des statistischen Fehler unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit.

## 4.5 Nanokristalle auf verspannten ZnSe-Bufferschichten

Verspannte ZnSe-Bufferschichten besitzen gegenüber den relaxierten Strukturen eine höhere, kristalline Perfektion. Zu Beginn dieses Abschnittes wird deren Benetzung erst



Tropfen-  
methode

wieder mittels Tropfenmethode diskutiert. Die Größe der verwendeten Substrate betrug ca.  $5 \times 10 \text{ mm}^2$ , auf die jeweils  $20 \mu\text{L}$  NK-Dispersion verschiedener Konzentrationen aufgetropft wurde. Das ergab wieder eine Benetzungsmenge von  $0,4 \mu\text{L}/\text{mm}^2$ . Der Tropfen der NK-Dispersion zieht sich beim Verdampfen zusammen und hinterlässt am Ende der Verdampfung Rückstände auf der Oberfläche von verspanntem ZnSe. Abbildung 4.9a zeigt eine SEM-Aufnahme dieser Rückstände nach der

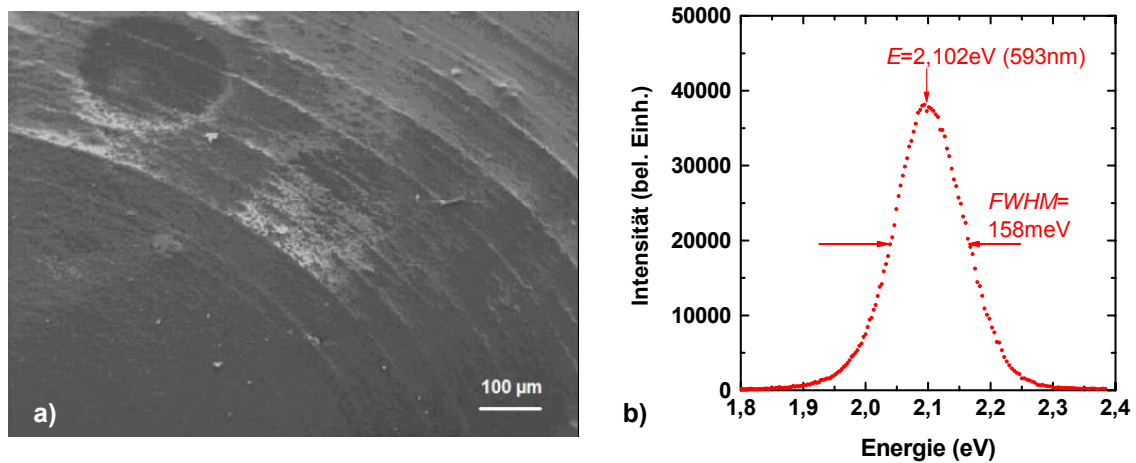


Abbildung 4.9: a) SEM-Aufnahme der Rückstände im Resttropfenbereich auf einer mittels Tropfenmethode benetzten Oberfläche. b) Photolumineszenzspektrum der Rückstände ( $\lambda_{\text{Anr.}} = 3,81 \text{ eV}$ ,  $30 \text{ W/cm}^2$ ). Bei der verwendeten Dispersion handelte es sich um Nanorods in Pyridin mit einer Fluoreszenzwellenlänge von  $590 \text{ nm}$ .

Probenbenetzung mit Nanorods (NR590).

Auf der SEM-Aufnahme ist deutlich eine ringförmige Struktur des Resttropfenbereiches zu erkennen. Es handelt sich dabei um Ablagerungen aus der NK-Dispersion. Abbildung 4.9b zeigt das PL-Spektrum dieser Ablagerungen. Das Lumineszenzspektrum ist gaußförmig und das Intensitätsmaximum mit einer Halbwertsbreite von  $158 \text{ meV}$  liegt bei  $2,102 \text{ eV}$  ( $590 \text{ nm}$ ). Diese Werte stimmen mit den Fluoreszenz-Spektren der NRs in Pyridin überein. Somit handelt es sich bei den Rückständen um Nanokristalle. Die Ausbildung des ringförmigen Resttropfenbereiches wurde sowohl für Nanorods als auch für Nanodots beobachtet.

Eine  $\mu\text{-PL}$  Untersuchung von NK auf verspanntem ZnSe (001) ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Die Benetzung wurde mit einer ND-Konzentration von  $4 \cdot 10^{11} \mu\text{L}^{-1}$  (ND535) durchgeführt. Abb. 4.10a zeigt die Lumineszenz der Nanokristalle innerhalb des Resttropfenbereiches. Die NK sind zu Agglomeraten zusammengeschlossen und einzelne (blinkende) NK sind nicht identifizierbar. Außerhalb des Resttropfenbereiches ist keine PL sichtbar (Abb. 4.10b). Nanokristall-Benetzungsexperimente auf Oberflächen der Orien-

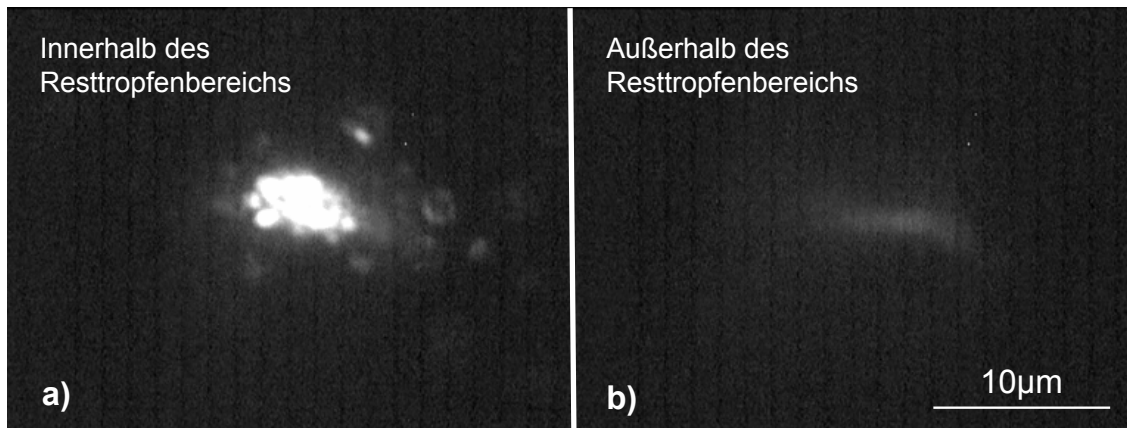


Abbildung 4.10: CCD Bilder der  $\mu$ -PL einer (001)-Oberfläche von verspanntem ZnSe, die mit NK-Dispersion  $c = 4 \cdot 10^{11} \mu\text{L}^{-1}$  mittels Tropfenmethode benetzt wurde, a) innerhalb des Resttropfenbereiches und b) außerhalb am Probenrand.

tierung (-110) führen zu denselben Ergebnissen wie auf den oben beschriebenen (001) Flächen. Die Orientierung der Oberfläche hat also keinen Einfluss auf die Anlagerung der Nanokristalle auf verspanntem ZnSe.

Um die Verteilung der Nanokristalle entlang der Oberflächen zu analysieren, ist verspanntes ZnSe mit verschiedenen NK-Dispersionen benetzt worden. Die Konzentration wurde dabei um fünf Größenordnungen variiert ( $c = 10^9 - 10^{13} \mu\text{L}^{-1}$ ). Um die Proben miteinander vergleichen zu können, wird jeweils dieselbe Dispersionsmenge verwendet (ca.  $0,4 \mu\text{L}/\text{mm}^2$ , ND535). Abbildung 4.11 zeigt eine Schematische Darstellung der Ergebnisse der Probencharakterisierung mittels  $\mu$ -PL.

Die Abbildung ist in drei Bereiche unterschiedlicher Konzentrationen unterteilt: a)  $c > 10^{12} \mu\text{L}^{-1}$ , b)  $c = 10^9$  bis  $10^{12} \mu\text{L}^{-1}$  und c)  $c < 10^9 \mu\text{L}^{-1}$ . Skizziert ist die quantitative Nanokristallanordnung und zwar innerhalb und außerhalb des Resttropfenbereiches, welche aus CCD-Aufnahmen abgeleitet wurden. Die CCD-Bilder zeigen Beispiele der  $\mu$ -PL von Nanokristallen in den jeweiligen Bereichen.

Die Anzahl der Nanokristalle und deren Verteilung auf der Oberfläche hängt von der Nanokristallkonzentration in der Dispersion ab. Bei der Verwendung von Konzentrationen  $c > 10^{12} \mu\text{L}^{-1}$  sind auf der kompletten Probenoberfläche Nanokristalle vorhanden.

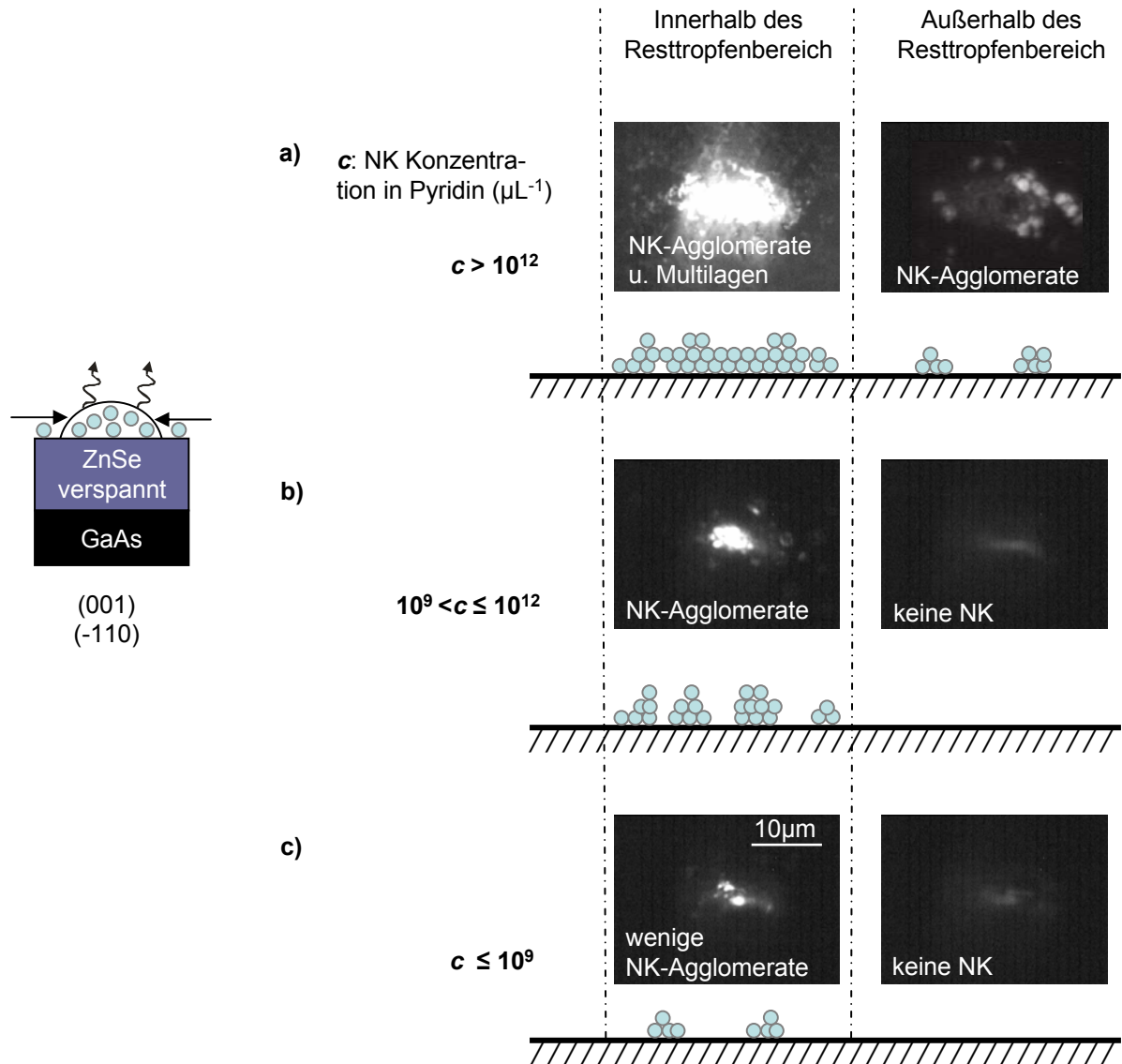


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Benetzungsergebnisse von verspanntem ZnSe mittels Tropfenmethode für verschiedene NK-Konzentrationen, a)  $c > 10^{12} \mu\text{L}^{-1}$ , b)  $c = 10^9$  bis  $10^{12} \mu\text{L}^{-1}$ , c)  $c < 10^9 \mu\text{L}^{-1}$ . Bei Verwendung von Konzentrationen  $c > 10^{12} \mu\text{L}^{-1}$  sind auf der gesamten Oberfläche NK-Agglomerate zu finden (a), bei geringeren Konzentrationen sind NK nur im Resttropfenbereich vorhanden (b und c). Die Nanokristalldichte im Resttropfenbereich hängt von der verwendeten NK Konzentration in Dispersion ab und reicht von dichtgepackten Multilagen (a) bis hin zu einzelnen Agglomeraten (b und c). Die Benetzungsmenge betrug jeweils  $0,4 \mu\text{L}/\text{mm}^2$ .

Diese sind außerhalb des Resttropfenbereiches zu Agglomeraten mit einer Dichte von etwa einem Aggl. pro  $\mu\text{m}^{-2}$  zu finden (Abb. 4.11a). Die Agglomeratdichte innerhalb des Resttropfenbereiches ist so groß, dass die Nanokristalle zu dichtgepackten Multilagen aufgeschichtet sind (außerordentlich starke PL). Bei Dispersionen mit Konzentrationen unterhalb von  $10^{12}\mu\text{L}^{-1}$  sind außerhalb des Resttropfenbereiches keine NK mehr zu erkennen. Im Resttropfenbereich befinden sich separierte Agglomerate (Abb. 4.11b), deren Dichte mit abfallender Konzentration ebenfalls sinkt. Bei NK-Konzentrationen unter  $10^9\mu\text{L}^{-1}$  sind innerhalb des Resttropfenbereichs nur noch wenige Agglomerate vorhanden (Abb. 4.11c).

Werden verspannte ZnSe-Bufferschichten mit NK-Dispersion benetzt, ist es für die Nanokristalle energetisch günstiger innerhalb des Pyridin zu verbleiben bzw. außerhalb des Pyridins aneinander zu binden, anstatt separiert auf der ZnSe-Oberfläche zu haften. Wird nun während des Verdampfens des Lösungsmittels das Volumen des Tropfens immer kleiner, steigt folglich die Nanokristalldichte innerhalb des Tropfens kontinuierlich an. Erst bei Erreichen einer bestimmten Konzentration lagern sich die Nanokristalle in Agglomeraten zwangsweise auf der ZnSe-Oberfläche ab. Bei Konzentrationen  $> 10^{12}\mu\text{L}^{-1}$  und den verwendeten Probengrößen ist dies von Beginn des Verdampfens an der Fall, so daß die Oberfläche komplett mit Agglomeraten bedeckt wird. Bei Dispersionen niedriger Konzentration wird die NK-Dichte erst zum Ende des Verdampfungsprozesses so groß, dass sie sich an der Position des letzten Resttropfens erst auf der Oberfläche anlagern. Das erklärt auch die ringförmige Anordnung der NK-Agglomerate, welche die Form des trocknenden Tropfens auf der Oberfläche widerspiegelt. Mittels der Tropfenmethode lassen sich also nur Nanokristalle in Form von Agglomeraten auf der Oberfläche von verspanntem ZnSe abscheiden. Deren Dichte entlang der Oberfläche ist abhängig von der verwendeten Nanokristall-Konzentration, wobei eine komplette Benetzung der Substrate mit Agglomeraten nur unter Verwendung von Konzentrationen  $> 10^{12}\mu\text{L}^{-1}$  möglich ist.

Nachfolgend wird nun die Abscheidung von NK mittels Spincoating auf verspanntem

ZnSe untersucht. Dazu wurde NK-Dispersion mit einer Konzentration von  $4 \cdot 10^{11} \mu\text{L}^{-1}$  bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000U/min aufgeschleudert. Bei den Substraten handelt es sich um verspanntes ZnSe mit einer Se bzw. Zn bedeckten Oberfläche unterschiedlicher Orientierung, (001) und (-110). Die Proben wurden anschließend mittels  $\mu$ -PL charakterisiert. Abbildung 4.12 zeigt CCD-Aufnahmen der PL von NK auf den verschiedenen Oberflächen.

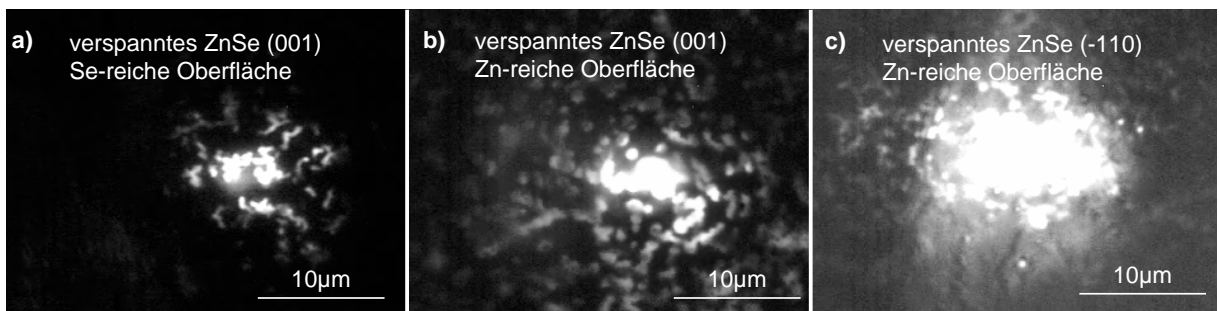
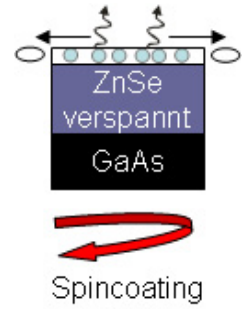


Abbildung 4.12: CCD Bilder der  $\mu$ -PL von Nanokristall-Agglomeraten auf verschiedenen Oberflächen von verspanntem ZnSe (NK-Konzentration  $4 \cdot 10^{11} \mu\text{L}^{-1}$ , 2000rpm). Die Nanokristalle liegen unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des ZnSe als Agglomerate vor.

Nanokristalle aufgebracht auf selenreichen (001)-ZnSe sowie auch auf zinkreichen (001)-Oberflächen lagern sich während des Spincoating in Agglomeraten an (4.12a und b). Individuelles Nanokristall-Blinken ist nicht zu erkennen. Die Agglomeratverteilung ist inhomogen und in der Größenordnung von 0,2 bis 1 Agglomerat pro  $\mu\text{m}^2$ . Die genaue Anzahl der Nanokristalle pro Agglomerat ist mittels  $\mu$ -PL Untersuchung nicht ermittelbar.

Die Agglomeratbildung ist genauso wie bei der Tropfenmethode auch auf Oberflächen von verspanntem (-110)-ZnSe (Abb. 4.12c) zu beobachten. Die Laser-Anregungsleistung in Abb. 4.12c ist doppelt so groß, deswegen zeigen die NK stärkere Lumineszenz als in den Abb. 4.12a und b. Die inhomogene Agglomeratverteilung auf den Substraten kann auch durch PL-Spektren bestätigt werden. In Abbildung 4.13 ist das  $\mu$ -PL Spektrum an einer zu Abb. 4.12a vergleichbaren Probe an zwei Probenstellen mit hoher und niedriger

NK-Konzentration dargestellt.

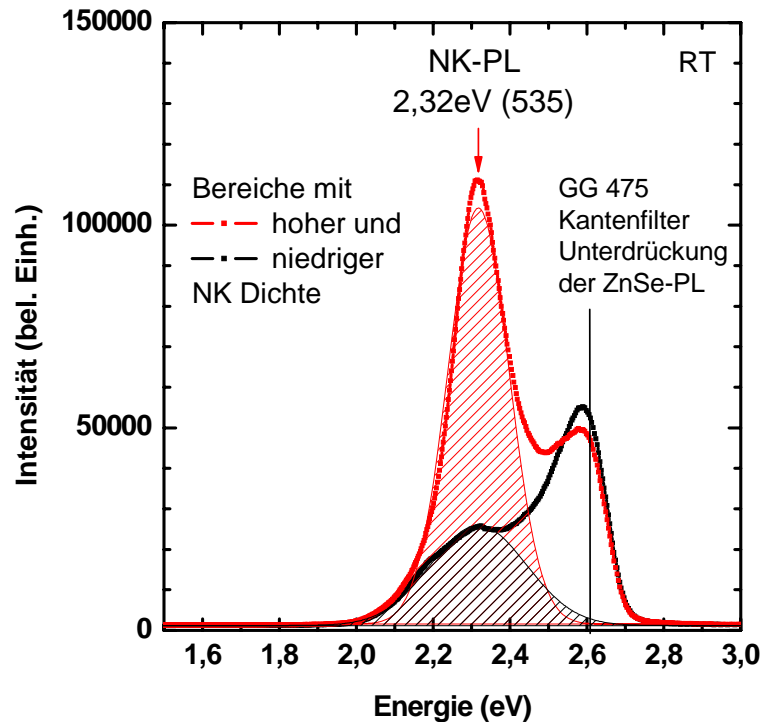


Abbildung 4.13:  $\mu$ -Photolumineszenz von Nanokristallen auf verspanntem ZnSe an zwei verschiedenen Probenstellen mit hoher (rot) und niedriger (schwarz) NK-Agglomeratdichte. Die PL-Intensitäten spiegeln die inhomogene Agglomeratverteilung nach dem Spincoating entlang der Probenoberfläche wieder.

Die Spektren zeigen Lumineszenz unterschiedlicher Intensität aufgrund der inhomogenen NK-Verteilung auf der Oberfläche nach dem Spincoating. Die Lumineszenzenergie von 2,32 eV ist vergleichbar mit den Fluoreszenzuntersuchungen der verwendeten Nanokristalle (ND535) in Lösung. Die auftretende ZnSe-Lumineszenz ist während der Messungen durch einen Kantenfilter (475 nm) aus dem Spektrum herausgefiltert. Die Intensität der NK-PL im Bereich hoher NK-Dichte (rot) ist 5 mal stärker als im Bereich niedriger NK-Dichte (schwarz).



## 4.6 Diskussion

Nanokristalle, gelöst in Pyridin, sind stabil und aggregieren nicht [21]. Die Unterschiede in der NK-Anlagerung auf relaxiertem und verspanntem ZnSe liegt in der Fähigkeit der NK, sich an die Oberfläche zu binden. Die freie Oberflächenenergie von ZnSe und die Oberflächenspannung der Lösung sind die beiden Parameter, die das Benetzungsverhalten von ZnSe mit Pyridin beeinflussen. Die Oberflächenenergie eines ZnSe-Volumenkristalles mit selenreicher Oberfläche beträgt  $J_{ZnSe} = 0,54 \text{ Jm}^{-2}$  [82], die Oberflächenspannung von Pyridin nur  $J_{Pyridin} = 0,037 \text{ Jm}^{-2}$  [83]. Dieses resultiert in einem nahezu hydrophilen Benetzungsverhalten der ZnSe-Oberfläche mit Pyridin was auch in Kapitel 4.2.1 beschrieben wurde. Die Benetzungsexperimente mit NK-Dispersion wurden jeweils für relaxiertes und verspanntes ZnSe unter denselben Bedingungen durchgeführt. Der einzige Parameter, welcher die Aggregation der NK beeinflussen kann, ist der Verspannungszustand der ZnSe-Bufferschichten. Die gesamte Energie im System von verspanntem ZnSe plus NK-Dispersion unterscheidet sich von der Gesamtenergie des relaxiertem ZnSe plus NK-Dispersion. Die Anlagerung der Nanokristalle auf der ZnSe-Oberfläche verläuft generell so, dass das resultierende System den energetisch geringsten Zustand einnimmt. Dieses geschieht bei relaxierten ZnSe Schichten durch die Haftung von individuellen Nanokristallen, während ein Minimum der Gesamtenergie bei verspanntem ZnSe nur durch eine Anhäufung von Nanokristallen (mehrere Nanokristalle pro Agglomerat) auf der Oberfläche erreicht wird. Dies ist in der Abbildung 4.14 schematisch verdeutlicht. Da in der Literatur die energetischen Oberflächenverhältnisse von verspannten ZnSe-Strukturen weitgehend unbekannt sind, wird an dieser Stelle nicht genauer auf einen quantitativen Energievergleich der Strukturen eingegangen.

In diesem Kapitel wurde die Deposition von Nanokristallen auf die ZnSe-Oberflächen unter atmosphärischen Bedingungen diskutiert. Der Verspannungszustand der Bufferschicht beeinflusst wesentlich die Benetzung mit Nanokristallen. Individuelle NK lassen sich nur auf relaxiertem ZnSe abscheiden. Mittels Tropfenmethode ist die NK-Verteilung auf der Probe inhomogen und erreicht Werte von  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  am Probenrand, bis hin zu ho-

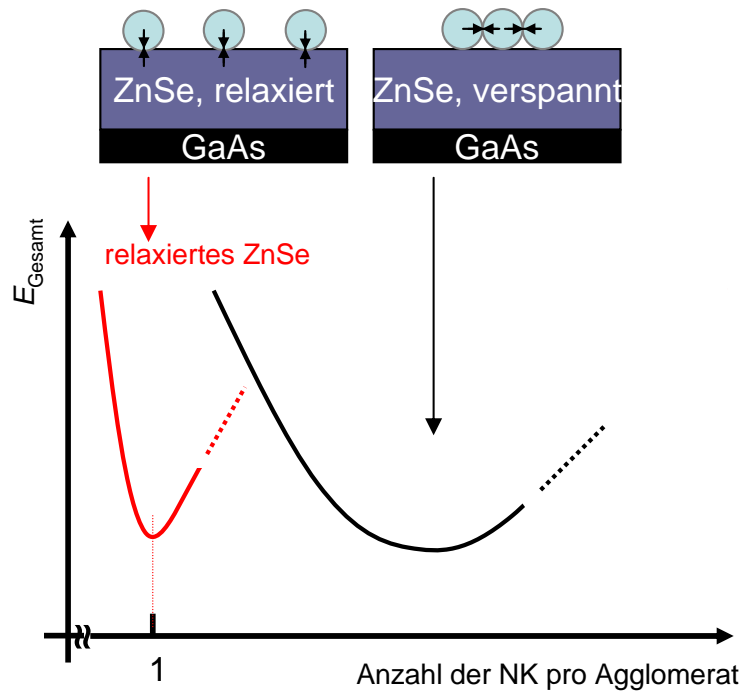


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der Energieminimierung von ZnSe-Oberflächen mit NK. Diese binden separiert an die Oberfläche von relaxierten ZnSe-Strukturen. Auf verspanntem ZnSe ist es hingegen energetisch günstiger, wenn sich die NK in Form von Agglomeraten mit einer NK-Anzahl  $>> 1$  pro Agglomerat anlagern.

hen NK-Agglomeratdichten in dem sogenannten Restropfenbereich. Unter Verwendung des Spincoating lassen sich ebenfalls NK-Dichten von  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  unabhängig von der verwendeten NK-Ausgangskonzentration erzielen. Mit beiden Benetzungsmethoden ist es möglich, bis zu zwei Größenordnungen geringere Dichten als mit dem SK-Verfahren zu erreichen.

Auf verspanntem ZnSe lagern sich die NK generell in Agglomeraten an. Bei der Auftragung der NK mittels Tropfenmethode ist deren Verteilung auf den Oberflächen inhomogen. Bei Verwendung von Dispersionen mit NK Konzentrationen  $c < 10^{12} \mu\text{m}^{-1}$  sind in den Randbereichen der Probe keine NK vorhanden. In der Probenmitte kommt es im Restropfenbereich zur Ausbildung von dicht gepackten NK-Multilagen. Die Auftragung der Nanokristalle mittels Spincoating auf verspanntem ZnSe führt zu einer Bedeckung der kompletten Probenoberflächen mit Agglomeraten inhomogener Verteilung.

Die Verwendung der Substrate und Depositionsverfahren hängt von der Anwendung der Strukturen ab. Individuelle NK können in relaxierten Strukturen integriert werden. Eine homogene Verteilung der NK ist dann nur durch die Wahl der Spincoating Methode zu erreichen. Für die Untersuchung der allgemeinen optischen und strukturellen Eigenschaften von NK in einer ZnSe-Matrix sind NK-Agglomerate besonders gut geeignet. Wegen ihrer Größe lassen sie sich mittels Elektronenmikroskopie einfacher als individuelle Nanokristalle in den ZnSe-Strukturen nachweisen. Desweiteren besitzen Halbleiterstrukturen mit Agglomeraten aufgrund der hohen NK-Dichte eine hohe optische Effizienz und PL-Spektren lassen sich bereits bei Raumtemperatur messen. Die Größe eines Agglomerat mit  $10^2$  dichtgepackten Nanokristallen nimmt das vergleichbare Volumen eines SK-QD von  $16 \cdot 16 \cdot 5 \text{ nm}^3$  ein. Folglich ist wegen der Größe auch eine wie beim SK-Wachstum vergleichbare Einbettung des Agglomerates in eine ZnSe-Nanostruktur möglich. Für die Abscheidung der NK-Agglomerate auf ZnSe bieten sich sowohl Spincoating als auch die Tropfenmethode an.

Es werden in dieser Arbeit individuelle NK auf relaxiertem sowie Agglomerate auf verspanntem ZnSe überwachsen. Vorher muss deren Stabilität im UHV bei den zur MBE nötigen Wachstumstemperaturen von  $240^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$  untersucht werden. Desweiteren folgt ein Nachweis, dass die NK-Chemie mit der hochreinen MBE-Technologie kompatibel ist.



## 5 Stabilität und Tempern der Nanokristalle im Ultrahochvakuum

Im vorherigen Kapitel wurde die Deposition von Nanokristallen auf ZnSe-Oberflächen vorgestellt. Dabei stellte sich heraus, dass sich Nanokristalle nur auf relaxiertem ZnSe individuell anlagern und auf verspanntem ZnSe Agglomerate bilden. Im letzten Schritt der Probenherstellung folgt das Überwachsen der NK, weshalb die benetzten ZnSe-Bufferschichten in die MBE zurücktransferiert werden. Das ZnSe-Wachstum erfolgt in einem Temperaturbereich von 240°C bis 300°C. Das bedeutet für die Nanokristalle auf den ZnSe-Proben ein zwingend notwendiges Aufheizen im UHV der MBE. Wie in Abbildung 5.1 gezeigt ist, teilt sich der Schritt III daher in zwei Abschnitte. Die Probe wird im Teil IIIa auf Wachstumstemperatur gebracht (evtl. noch getempert), bevor im Teil IIIb die Nanokristalle überwachsen werden. In diesem Kapitel wird die Auswirkung des notwendigen Aufheizens der Probe auf die Nanokristall-Stabilität untersucht. Dazu werden im Schritt IIIa die Nanokristalle wahlweise im UHV (ohne geöffnete Quellen), bzw. in selenreicher Atmosphäre innerhalb der MBE-Anlage getempert.

Obwohl NK auf verspanntem ZnSe Agglomerate bilden, haben auch diese Strukturen ihre Vorteile. Von ihnen lassen sich im Gegensatz zu individuellen Nanokristallen auf relaxiertem ZnSe PL-Spektren messen. Anhand derer können die Einflüsse des Aufheizens der Probe auf die NK-PL diskutiert werden. Doch zuvor werden die Auswirkungen des Temperns auf individuelle NK anhand von  $\mu$ -PL CCD-Aufnahmen erläutert.

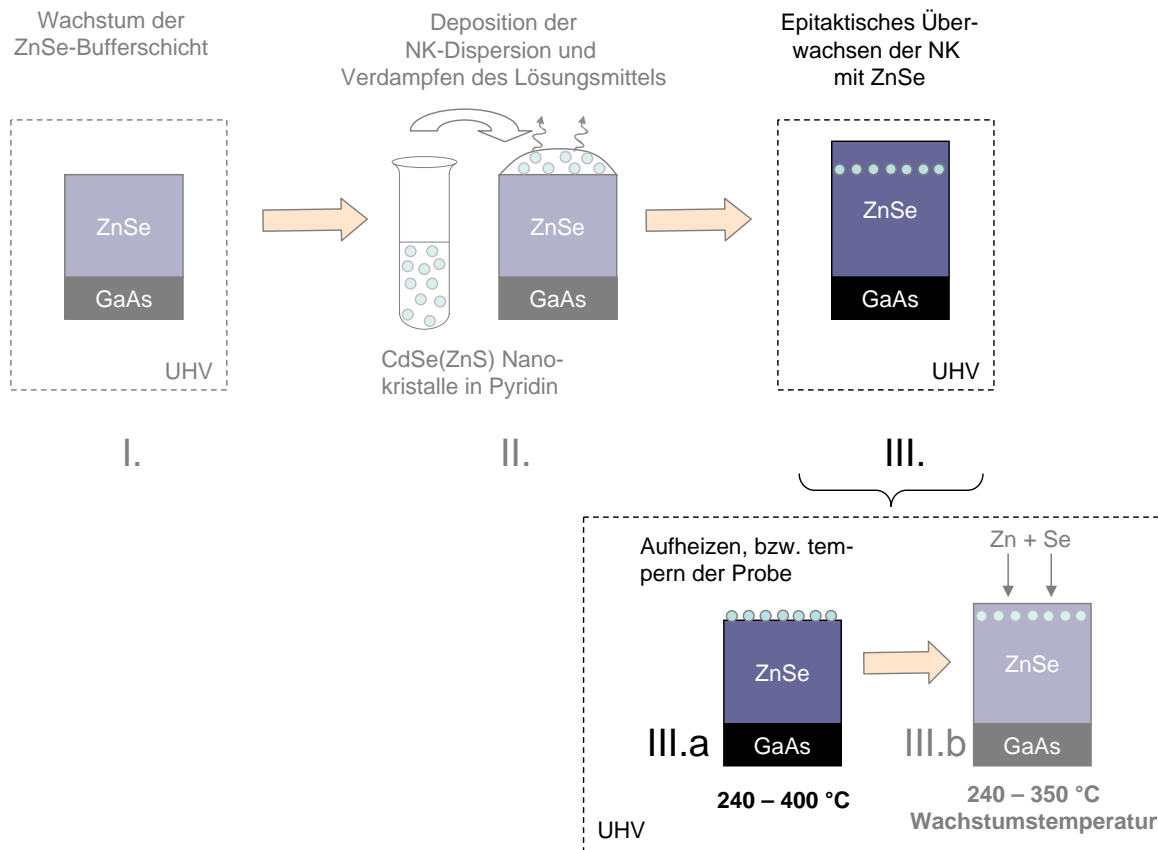


Abbildung 5.1: Der letzte Schritt zur Herstellung von epitaktisch überwachsenen Nanokristallstrukturen ist zweigeteilt. Die Probe und damit die Nanokristalle werden im Teil IIIa auf Wachstumstemperatur gebracht bzw. getempert, bevor im Teil IIIb der Überwuchs durchgeführt werden kann.

## 5.1 Tempern von individuellen Nanokristallen auf relaxiertem ZnSe

Im Folgenden werden individuelle Nanokristalle mittels Spincoating ( $2000\text{ U/min}$ ) auf einer relaxierten, ca.  $1\text{ }\mu\text{m}$  dicken ZnSe Schicht, deponiert. Es handelt sich um Nanodots (ND535) mit einer Dichte von etwa  $0,15\text{ }\mu\text{m}^{-2}$  (vgl. Abb. 4.4). Diese Probe wird in die MBE-Anlage transferiert, wo sie dann bei  $300^{\circ}\text{C}$  für 10 Minuten im UHV getempert wird. In der Wachstumskammer kann die Probenoberfläche zudem mittels RHEED untersucht werden. Die Abbildung 5.2 zeigt ein RHEED-Bild von der mit individuellen NDs benetzten ZnSe-Oberflächen im  $(-110)$ -Azimut. Die vom Elektronenstrahl erfasste

Fläche beträgt etwa  $5 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$ . Das Elektronenbeugungsbild unterhalb der Schattenkan-

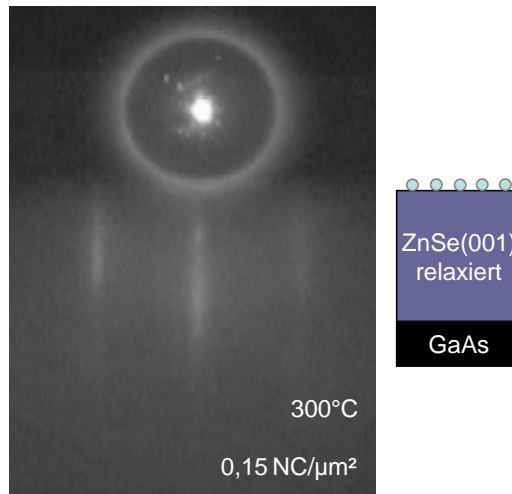


Abbildung 5.2: RHEED-Bild einer mit NDs benetzten relaxierten ZnSe Schicht ( $0,15 \text{ NK}/\mu\text{m}^2$ ) bei  $300^\circ\text{C}$  im UHV,  $(-110)$  Azimut.

te ist streifenförmig ohne zusätzliche Reflexe, die von dreidimensionalen Strukturen auf der Oberfläche stammen. Die Nanodotdichte ist hier  $0,15 \mu\text{m}^{-2}$ . Daher ist das Wechselwirkungsvolumen der NDs mit dem Elektronenstrahl zu gering (Füllfaktor  $4 \cdot 10^{-7}$  bei einem Nanodotdurchmesser von  $D=2,2 \text{ nm}$ ).

Abbildung 5.3 zeigt ein CCD-Abbild der  $\mu$ -PL von den einzelnen NDs auf relaxiertem ZnSe - vor und nach dem Tempern im UHV. In beiden Fällen ist die PL von individuelle NDs zu sehen. Weitere  $\mu$ -PL Messungen entlang der Probenoberfläche belegen, dass die Anzahl der optisch aktiven NDs nach dem Tempern geringer geworden ist (Faktor 2 bis 3). Ein Teil der NDs verbleibt trotzdem auf der Oberfläche, welche das typische Blinken aufweisen. Aufgrund ihrer geringen Dichte und des schnell einsetzenden Photo-bleichens an der Luft nimmt die ND-PL sehr stark ab, sodass sich mit dem  $\mu$ -PL Aufbau aus Abb. 4.3) keine PL-Spektren messen lassen. Die ND-Dichte muss dazu erhöht werden. Dieses gelingt z.B. durch die Verwendung von verspannten ZnSe-Strukturen mit NK-Agglomeraten auf deren Oberflächen. Im nächsten Abschnitt werden deshalb solche Proben getempert und die Auswirkungen auf die Lumineszenzeigenschaften dieser Nanokristall-Agglomerate vorgestellt.

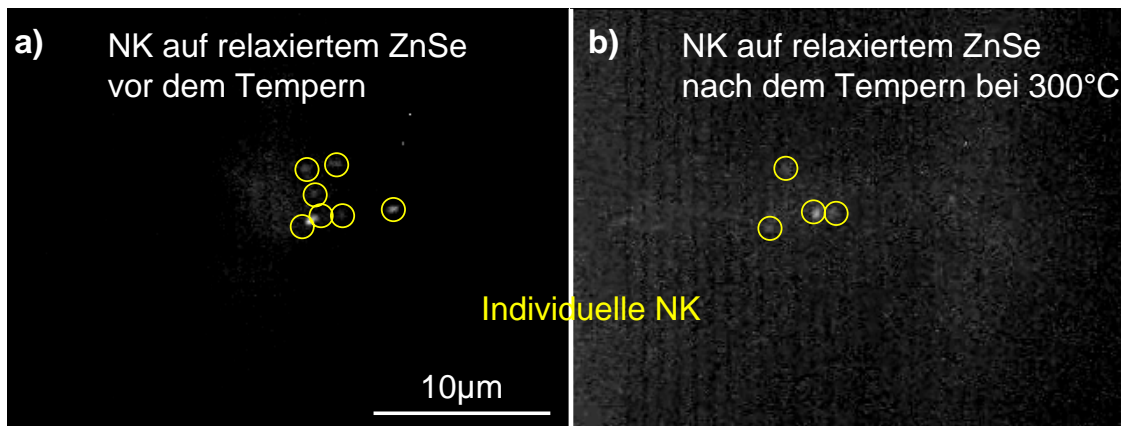


Abbildung 5.3: CCD-Bild der  $\mu$ -PL von einzelnen Nanokristallen auf relaxiertem ZnSe mit einer Dichte von  $0,15 \text{ NK}/\mu\text{m}^2$ , a) vor und b) nach dem Tempern bei  $300^\circ \text{C}$  im UHV.

## 5.2 Tempern von NK-Agglomeraten auf verspanntem ZnSe

Die Temperexperimente von Agglomeraten auf verspannten ZnSe-Schichten sind von besonderem Interesse, da deren Lumineszenz aufgrund der hohen NK-Dichte schon bei Raumtemperatur und mittels Standard-PL Messungen spektral aufgelöst werden kann. Bevor die optischen Eigenschaften der getemperten NK aufgeführt werden, wird zuerst die Oberflächenbeschaffenheit der mit NK-Agglomeraten benetzten Probe mittels RHEED untersucht.

Die Proben wurden mittels Tropfenmethode mit NK-Dispersion von etwa  $1 \cdot 10^{13} \mu\text{L}^{-1}$  benetzt, um eine komplette Bedeckung der ZnSe-Oberfläche mit NK-Agglomeraten zu gewährleisten. Bei den Nanokristallen handelt es sich um Nanodots (ND545) die bei 545nm lumineszieren (RT). Ein typisches Beispiel von RHEED-Messungen dieser Probe im (-110)-Azimut einer mit ND-Agglomeraten bedeckten ZnSe-Oberfläche ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Es handelt sich dabei um ein RHEED-Bild bei Raumtemperatur (a) und bei  $240^\circ \text{C}$  (b) jeweils im UHV ohne geöffnete Quellen. Als Referenz ist das RHEED Bild einer ZnSe-Oberfläche bei  $240^\circ \text{C}$  gezeigt, welche nur mit der Trägerlösung Pyridin ohne Nanokristalle benetzt wurde (c).



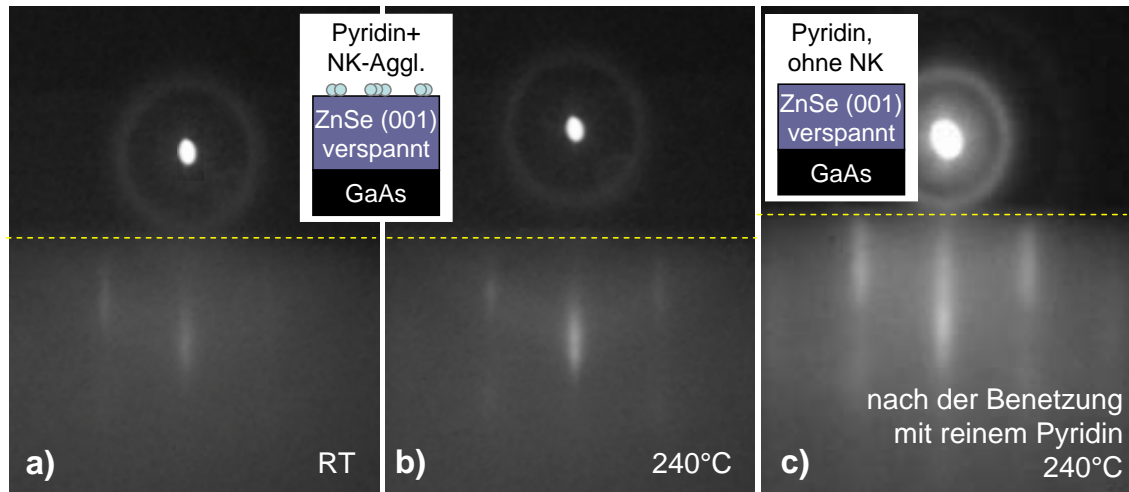


Abbildung 5.4: RHEED-Bilder im  $(-110)$ -Azimut einer mit ND-Agglomeraten bedeckten ZnSe-Oberfläche bei a) Raumtemperatur und b) bei  $240^{\circ}\text{C}$  im UHV ohne geöffnete Quellen. Bild c) ist von einer nanokristallfreien Oberfläche, welche nur mit Pyridin benetzt wurde ( $240^{\circ}\text{C}$ ).

Abbildung 5.4a zeigt schwache Elektronenbeugungsreflexe bei Raumtemperatur, welche bei  $240^{\circ}\text{C}$  deutlicher hervortreten (Abb. 5.4b). Die Position der Schattenkante ist zur Orientierung eingezeichnet. Die ellipsenförmigen Reflexe sind regelmäßig angeordnet, was für eine Überlagerung von einem zwei- mit einem dreidimensionalen Beugungsbild spricht. Das Referenzbild Abb. 5.4c von einer nanodotfreien und nur mit Pyridin benetzten Oberfläche zeigt streifenförmige Reflexe einer zweidimensionalen Oberfläche. Daher lässt sich schlussfolgern, dass die dreidimensionalen Reflexe in Abb. 5.4a und b von den ND-Agglomeraten verursacht werden. Zudem ist die Position der dreidimensionalen Reflexe unabhängig vom Einfallswinkel des RHEED-Strahls, was den Ursprung dieser Reflexe noch einmal bestätigt.

Im folgenden werden die optischen Eigenschaften von getemperten im Vergleich zu ungetemperten ND-Agglomeraten auf verspanntem ZnSe vorgestellt. Abbildung 5.5 zeigt Standardphotolumineszenzspektren bei Raumtemperatur von ND-Agglomeraten auf einer ZnSe-Oberfläche, nach dem Tempern bei  $300^{\circ}\text{C}$  im UHV für 10min (ND525, Schritt IIIa).

Die Lumineszenz ist nach dem Tempern bei  $300^{\circ}\text{C}$  um ca. 10meV blau verschoben und

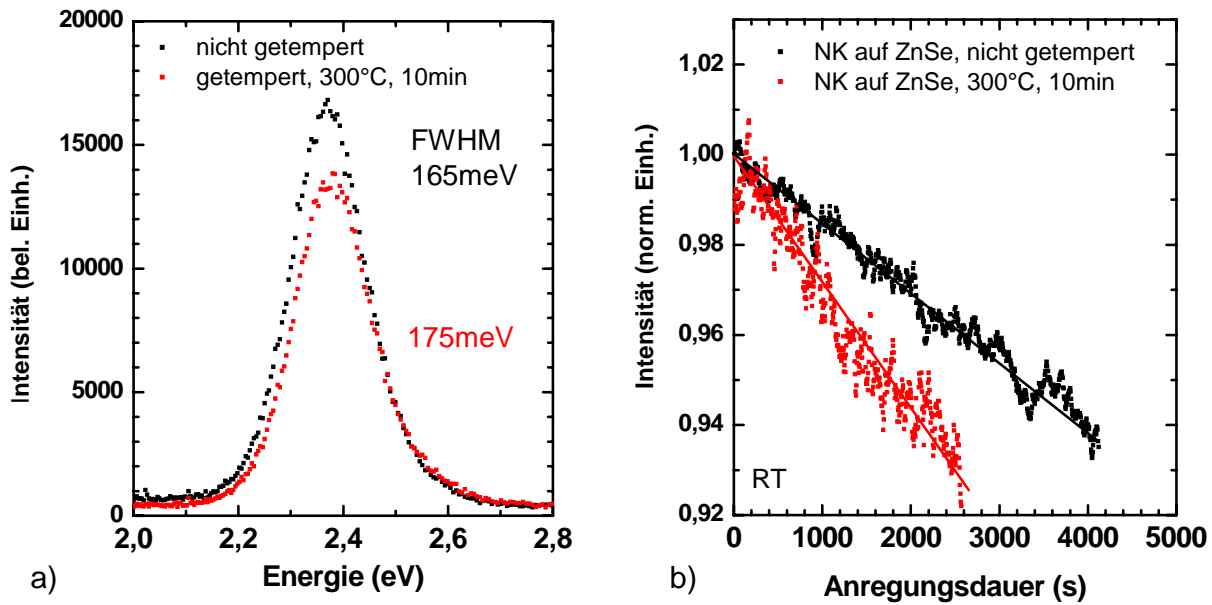


Abbildung 5.5: a) Photolumineszenzspektren von ND-Agglomeraten auf ZnSe direkt nach dem Aufbringen mittels Spincoating (schwarz) und nach dem Tempern bei 300°C im UHV (rot). b) zeitlicher Verlauf der Lumineszenzintensität bei kontinuierlicher Laseranregung ( $E_{\text{Detektion}} = 2,35\text{eV}$ ,  $E_{\text{Anregung}} = 3,81\text{eV}$ ,  $30\text{Wcm}^{-2}$ ).

hat eine um 10 meV größere Halbwertsbreite (5.5a). Daraus lässt sich schließen, dass sich während des Temperns im UHV Atome aus dem CdSe-Kern und der ZnS-Schale lösen und damit der effektive Kernradius sinkt, bzw. die ZnS-Passivierung der NDs geschwächt wird. Messungen an mehreren Probenstellen haben ergeben, dass die mittlere Intensität der NDs nach dem Tempern um 20% gesunken ist. Ein Teil der NDs wird optisch inaktiv. Die Degradation ist nicht gleichmäßig für alle NDs, welches aus der Verbreiterung des PL-Spektrums ersichtlich ist. Abb. 5.5b zeigt den zeitlichen Verlauf der PL-Intensität des Peakmaximums bei kontinuierlicher Laserbestrahlung (HeCd Laser,  $30\text{Wcm}^{-2}$ ) bei der Proben bei einer Detektionsenergie von 3,35 eV (528 nm). Die Lumineszenz sinkt bei beiden Proben in erster Näherung linear mit fortschreitender Laserbestrahlung (getempert und ungetempert). Das Sinken lässt sich auf eine Photooxidation bzw. Photobleichen der NDs zurückführen (vgl. Kapitel 2.4.7). Der Intensitätsabfall der getemperten NDs verläuft doppelt so schnell, weil aufgrund der Degradation der ZnS-Schale mehr Sauerstoff durch diese zum Kern vordringt und damit das CdSe schneller oxidiert.

Da aus den NDs während des Temperns im UHV Atome herausdampfen, werden nachfolgend Temper-Experimente in selenreicher Umgebung (geöffnete Selen-Quelle) durchgeführt, um eine Desorption der Atome aus den NDs zu verhindern. Dazu wird während des Ausheizens die Se-Quelle geöffnet, um einen Selengegendruck auf die Nanokristalle aufzubauen.

Abbildung 5.6 zeigt die normierten PL-Spektren und zusätzlich die zeitaufgelöste PL (im Peak-Maximum) von NDs, welche einmal mit (blau) und ohne Selengegendruck (schwarz) bei 240°C getempert wurden.

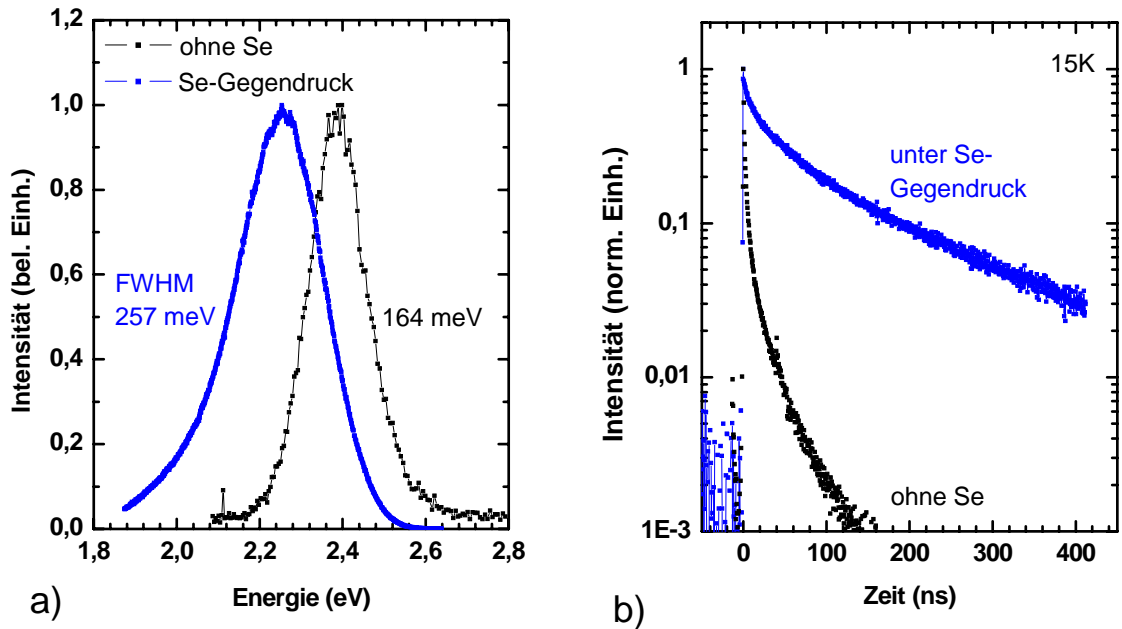


Abbildung 5.6: a) Photolumineszenz Spektren von ND-Agglomeraten auf ZnSe, getempert bei 240°C im UHV (schwarz) und unter Selengegendruck. b) zeitlich aufgelöste Intensitätsabnahme des Lumineszenz-Maximum (gepulste Anregung, 120fs, Ti:Sa Laser, 390nm). Die Lumineszenz der in Selen getemperten NDs ist rot verschoben und stark verbreitert. Die strahlende Lebensdauer der PL ist zudem größer geworden.

Die PL der unter Selengegendruck getemperten NDs ist um 200meV rotverschoben und stark verbreitert. Eine Vergrößerung der NDs kann diese Rotverschiebung der Lumineszenz zur Folge haben. Desweiteren können die NDs aufgrund einer Reaktion mit dem Selen ihre Form geändert haben, so dass sich die energetischen Grundzustandsnive-

aus der NDs verschoben haben. Die Verbreiterung der PL lässt sich auf eine inhomogene Formänderung zurückführen. Die zeitliche Abnahme der PL-Intensität im Peak-Maximum (Pfeil) der unter Selengegendruck getemperten Nanokristalle beträgt mehrere hundert Nanosekunden. Damit ist sie zwei Größenordnungen langsamer als der zeitliche Abfall der PL von im UHV getemperten Proben (5.6b) und vergleichbar mit der strahlenden Lebensdauern von Störstellen (engl. traps) in Halbleitermaterialien. Daraus lässt sich schließen, dass die NDs unter Bildung von Defekten ihre Form verändern, wenn sie in Se-Atmosphäre getempert werden.

In diesem Kapitel wurde die Stabilität der Nanokristalle im UHV bei den zur MBE nötigen Wachstumstemperaturen untersucht. Die NK-Agglomerate auf verspanntem ZnSe lassen sich in RHEED-Messungen auf dem ZnSe nachweisen. Es kommt zu einer Superposition von Elektronenbeugungsmustern, die durch zwei- und dreidimensionale Reflexe der ZnSe-Oberfläche und den NK verursacht werden. Individuelle NK auf relaxiertem ZnSe hingegen verursachen durch ihr geringes Wechselwirkungsvolumen mit dem Elektronenstrahl keine Änderung des zweidimensionalen RHEED-Beugungsbildes der ZnSe-Oberfläche.

Mit CCD-Abbildungen der PL von individuellen NK konnte gesehen werden, dass ein Tempern der Proben im UHV bei 300°C die Anzahl der optisch aktiven NK auf relaxiertem ZnSe nur um den Faktor 2 bis 3 reduziert hat. Die aktiven NK lassen sich auch nach dem Aufheizen durch ihr Charakteristisches Blinken identifizieren.

Beim Tempern von NK-Agglomeraten auf verspanntem ZnSe zeigte sich, dass eine selenreiche Umgebung die NK in den Agglomeraten schon bei 240°C degradieren lässt, da deren PL-Spektren nur noch breite Defektlumineszenz mit langer strahlender Lebensdauer aufweisen. Dieses ist beim Tempern der Proben im UHV der MBE bei 300°C nicht der Fall. Danach ist deren NK-PL noch vorhanden, allerdings aufgrund der Desorption von Atomen aus der NK-Oberfläche blauverschoben und verbreitert. Der Temperprozess verstärkt Photodegeneration der NK bei kontinuierlicher Laseranregung.

Die optischen Eigenschaften der NK bleiben also nach deren Aufheizen auf ZnSe-

---

Wachstumstemperatur erhalten. Basierend auf diesen Erkenntnissen werden die NK im Schritt IIIb mit ZnSe überwachsen. Zuvor muss nur noch der Einfluss der verwendeten Chemikalien auf die Eigenschaften von epitaktisch gewachsenen ZnSe geklärt werden.



# **6 Kombination von Molekularstrahlepitaxie und kolloidaler Halbleitersynthese**

Halbleiterherstellung mittels MBE erfordert höchste Reinheit zur Minimierung der Verunreinigungen im wachsenden Halbleiterkristall. Nur ein Wachstum unter UHV-Bedingungen, der Einsatz hochreiner Quellenmaterialien (Reinheitsgrad 6N) und die Verwendung von oxidfreien Substraten verhindert die Kristallkontamination mit Fremdatomen. Der Herstellungsprozess der kolloidalen Nanokristalle hingegen beruht auf der Grundlage der organischen Chemie (Reinheitsgrad 3N). Die Nanokristalle selber sind mit organischen Verbindungen umgeben und wie im vorherigen Kapitel beschrieben, kommt die Substratoberfläche in direkten Kontakt mit der Trägerlösung Pyridin ohne Reinigung der Probe im Anschluss. In wieweit sich diese Kontaminierung auf die strukturellen und optischen Eigenschaften der epitaktischen Strukturen auswirkt, wird in diesem Kapitel erläutert.

## **6.1 Minimierung der Verunreinigungen bei der Molekularstrahlepitaxie**

Die Molekularstrahlepitaxie erfolgt im UHV bei einem Restgashintergrunddruck von  $10^{-10}$  mbar. Die verwendeten elementaren oder auch binären Quellmaterialien haben ei-

ne Reinheit von 99,9999% (6N). Die Tiegel, aus denen sie verdampft werden, bestehen aus reinem pyrolytischem Bohrnitrit. Ein Schleusensystem verhindert ein Eindringen von Umgebungsatmosphäre in die MBE-Kammer während des Probeneinbaus. In vielen Fällen ist eine nasschemische Behandlung der Substrate zur Entfernung von Oxiden auf den Oberflächen nötig. Die Substrate werden allerdings vor dem Einbau mit deionisiertem Wasser von den Lösungsmitteln gereinigt und in einer Vorkammer unter UHV-Bedingungen ausgeheizt, bevor sie in die Wachstumskammer transferiert werden.

## 6.2 Reinheit der kolloidalen Synthese

Die kolloidale Synthese verwendet organische Chemikalien wie z.B. Trioctylphosphinoxid (TOPO), Trioctylphosphin (TOP), Cadmiumdimethyl ( $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ), Diethylzink ( $\text{ZnEt}_2$ ), Trioctylphosphine-Selen oder Hexamethyldisilathin ( $(\text{TMS})_2\text{S}$ ) [19, 18]. Nach der Präparation sind die NK mit TOPO-Liganden umgeben und können in verschiedenen Trägerlösungen gelagert werden. In unserem Fall werden die NK in einem Auffüll-/Ausfällprozess unter der Verwendung von Methanol und Toluol bzw. Pyridin von den TOPO-Liganden befreit. Die Reinheit aller Chemikalien liegt in Bereichen von 90 bis 99,9% (1N bis 3N) und damit weit unter der Reinheit der MBE-Materialien. Als Trägerlösung der NK dient Pyridin. Dieses Lösungsmittel kommt in direkten Kontakt mit der ZnSe-Halbleiteroberfläche und verdampft auf dieser unter Zurücklassung der NK. Die so mit Nanokristallen benetzte Probe wird keiner weiteren Reinigung unterzogen und in der MBE-Wachstumskammer mit weiterem ZnSe überwachsen. Ein weiterer Faktor, der die Reinheit der Proben beeinflusst, ist die Benetzung der Oberflächen mit Nanokristallen außerhalb der Kammer in Umgebungsluft. Die Proben sind für mehrere Minuten dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Dieses führt zu einer Bildung von  $\text{SeO}_2$  an der Oberfläche. Der Kontakt der Halbleiterprobe mit dem Lösungsmittel Pyridin und der Luft ist damit ein kritischer Prozess bei der Herstellung von epitaktisch überwachsenen Nanokristallstrukturen. Der Einfluss der Pyridinbenetzung und die damit verbundenen Kontaminationen der ZnSe-Oberfläche mit organischen Rückständen und Oxiden in Bezug auf die



Eigenschaften der ZnSe-Strukturen mit epitaktisch überwachsenen Nanokristallen wird im Folgenden genauer untersucht.

## 6.3 Einfluss des Pyridin auf die optischen Eigenschaften von ZnSe

In diesem Kapitel gehen wir zum letzten Schritt IIIb der Herstellung einer auf Nanokristallen basierenden Quantenpunktstruktur über. Bevor allerdings kolloidale Nanokristalle in die epitaktische Schicht eingebaut werden können, muss der Einfluss der Trägerlösung Pyridin auf die optischen Eigenschaften von epitaktischen ZnSe-Halbleiterkristallen geklärt werden. Daher wird die Nanokristall-Dispersion im Schritt II gegen reines Pyridin ohne Nanokristalle ausgetauscht. Es wurden zwei Proben überwachsen, deren Buffer mit Pyridin unterschiedlicher Reinheit behandelt wurden. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 6.1 skizziert. Es handelt sich dabei um den allgemeinen Herstellungsprozess von epitaktisch überwachsenen Nanokristallstrukturen (vgl. Abb. 2.3). Im Schritt II wird nur die NK-Dispersion gegen reines Pyridin ausgetauscht.

Auf GaAs ( $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ) wird pseudomorph verspanntes ZnSe von 45nm Dicke aufgewachsen (I). Die Probe wird aus der MBE-Kammer ausgeschleust und mit  $10 \mu\text{L}$  Pyridin mittels Tropfenmethode benetzt (II). Nach dem vollständigen Verdampfen des Pyridins wird die Probe wieder in die MBE eingeschleust und mit 20nm ZnSe bei  $240^\circ\text{C}$  mittels MEE überwachsen (III). Zwei Proben wurden hergestellt. Dabei wurde im Schritt II Probe A mit Pyridin 99,9% (3N) und Probe B mit Pyridin 99,9+% (biotechnology-grade) der Firma Alfa Aesar benetzt. Abbildung 6.2 zeigt PL-Spektren der Proben nach dem Überwachsen.

Die Probe A (99,9%) zeigt ausgeprägte Lumineszenz mit einem Maximum bei etwa 2,3eV und einer Halbwertsbreite von 0,29eV. Sie liegt im Bereich der in Kapitel 3.4 vorgestellten Lumineszenz aus tiefen Störstellen (SA und grüne Breitbandemission). Das Spektrum der Probe B (Abb. 6.2b) zeigt diese Art von Lumineszenz nicht. Daher liegt es

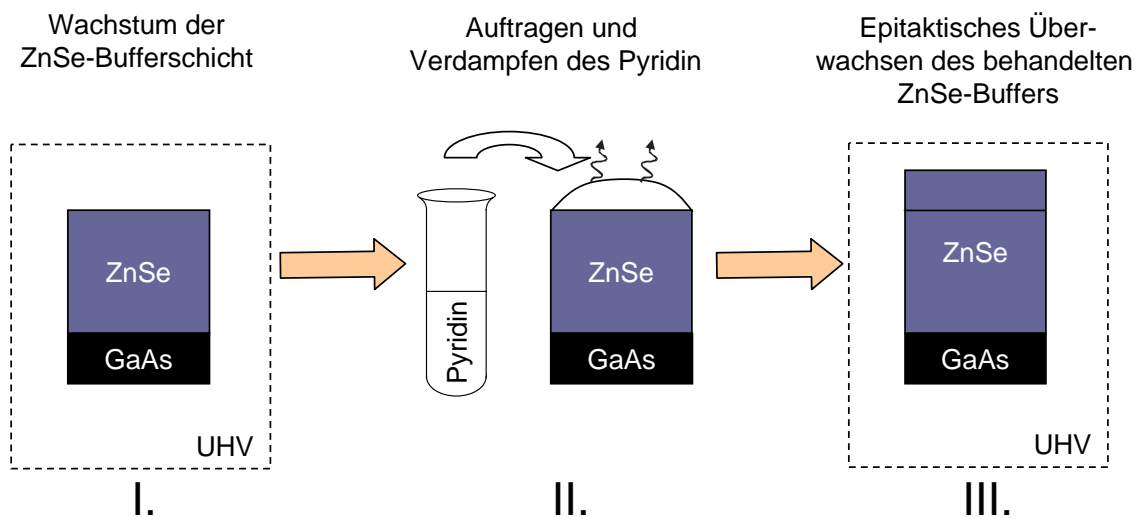


Abbildung 6.1: Probenherstellung der Referenzstrukturen ohne Nanokristalle. Schritt I: Wachstum des ZnSe-Buffers (45nm) mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) auf GaAs, Schritt II: Benetzung der ZnSe-Oberfläche mit Pyridin und anschließender Verdampfung des Lösungsmittels, Schritt III: Epitaktisches Überwachsen der behandelten Oberfläche mit ZnSe (MEE) in der MBE-Anlage.

nahe, das der Ursprung der Emission von Probe A aus einem Komplex von Vakanzen und Verunreinigungen mit Rückständen, die nach dem Verdampfen aus dem Pyridin 99,9% zurückgeblieben sind, zu suchen ist. Diese bilden in der ZnSe-Deckschicht intrinsische Defekte in der Kristallmatrix, die bei optischer Anregung grüne Lumineszenz verursachen. Da die grüne PL im Bereich der Fluoreszenz der in dieser Arbeit allgemein verwendeten Nanokristalle liegt, eignet sich Pyridin dieser Qualität daher nicht als Trägerlösung von Nanokristallen, da es zu einer Überlagerung der Nanokristall-PL mit der Defektlumineszenz in den Schichten kommen kann. Die Verwendung von Pyridin 99,9+% hinterlässt nach dem Verdampfen keine Rückstände auf der ZnSe-Oberfläche, welche intrinsische Defekte bilden können. Das Spektrum der Probe B zeigt keine Lumineszenz aus solchen Störstellen. Pyridin 99,9+% bietet sich damit als Trägerlösung für Nanokristalle an. Anhand dieser Probe ist auch zu sehen, dass die Umgebungsluft ebenfalls keinen Einfluss auf die Bildung von optisch aktiven Defekte in der ZnSe-Kristallmatrix hat.

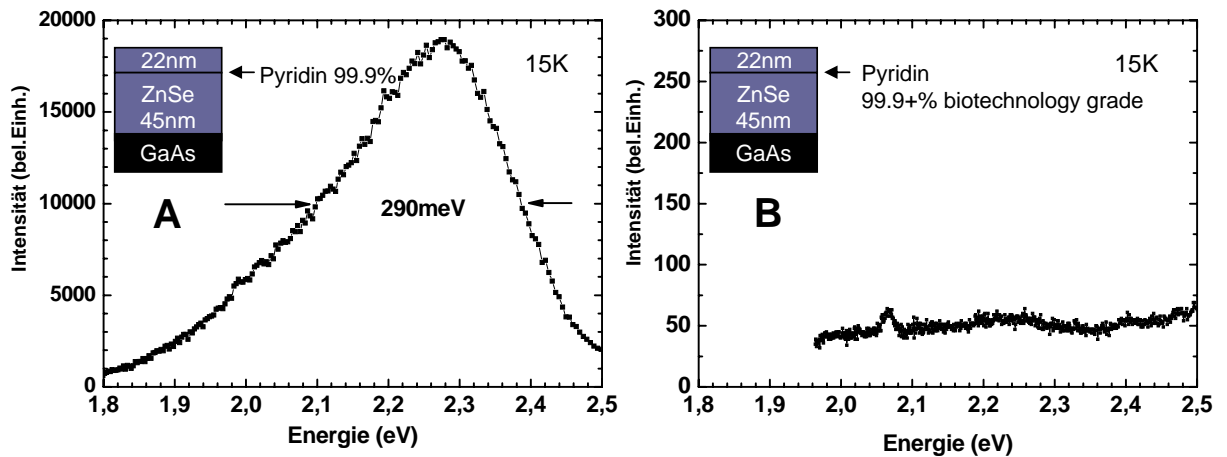


Abbildung 6.2: Einfluss des Pyridin auf die optischen Eigenschaften. Die Proben wurden mit Pyridin der Reinheiten a) 99,9% und b) 99,9+% (biotechnology grade) benetzt, und nach dessen Verdampfen mit ZnSe überwachsen. Die Probe a zeigt ausgeprägte Lumineszenz zwischen 2 und 2,4 eV.

## 6.4 Einfluss des Pyridin auf die strukturellen Eigenschaften von ZnSe

Die Auswirkungen des Lösungsmittels Pyridin 99,9+% (biotechnology grade) und der Umgebungsluft auf die strukturellen Eigenschaften der ZnSe-Strukturen wird in diesem Abschnitt betrachtet.

Abbildung 6.3a zeigt das RHEED-Bild der Probenoberfläche der nach Abb. 6.1 hergestellten Probe im (-110)-Azimut am Ende des Probenwachstums. Zum Vergleich ist in Abb. 6.3b das RHEED-Bild eines im Herstellungsschritt II nur der Luft ausgesetzten Buffers und in Abb. 6.3c einer direkt in der MBE-Kammer durchgewachsenen Schicht ohne Schritt II gezeigt. Die Proben sind jeweils bei 240°C mittels MEE mit ZnSe überwachsen worden.

Die RHEED-Bilder zeigen alle ein streifenförmiges Elektronenbeugungsmuster, was auf den zweidimensionalen Charakter der Oberflächen am Ende des Überwachsens hinweist. Lediglich Bild 6.3a zeigt keinen specular Spot, was auf eine rauhere Oberfläche als in den Fällen b) und c) zurückzuführen ist. Eine in situ-Kontrolle des Überwachsens

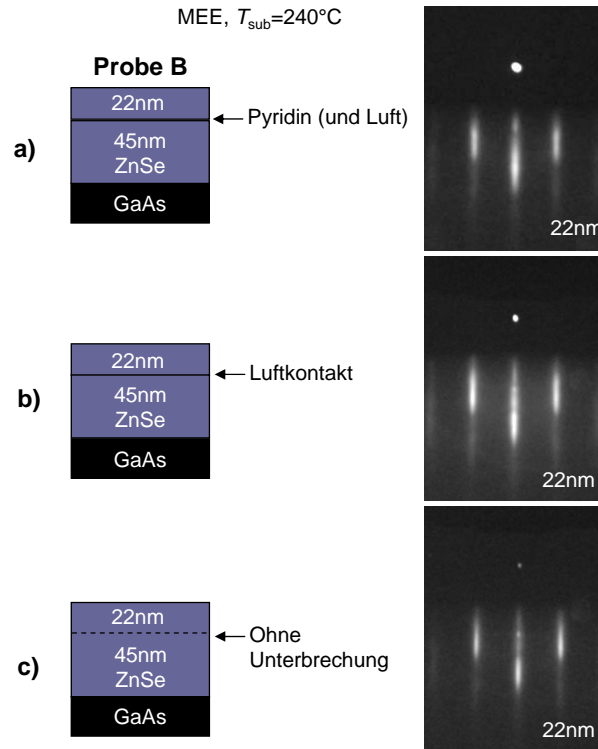


Abbildung 6.3: RHEED-Bilder im  $(-110)$ -Azimut am Ende des MEE-Überwuchs der ZnSe-Bufferschichten mit 22nm ZnSe ( $240^\circ\text{C}$ ). Die Bufferschichten wurden in a) der Luft und Pyridin ausgesetzt, in b) nur der Luft und in c) direkt mit ZnSe überwachsen (ohne aus der MBE ausgeschleust zu werden).

von mit Pyridin benetzten bzw. der Luft ausgesetzten Bufferschichten ist möglich. Das Deckschichtwachstum verläuft zweidimensional.

Die Schichten wurden ebenfalls mittels HRXRD untersucht, um Aussagen über den Einfluss des Pyridins oder der Luft auf die Versetzungsdichte in der ZnSe-Deckschicht machen zu können. Abbildung 6.4 zeigt die  $\omega$ -Scans der Proben.

Die Rockingkurven-Halbwertsbreite des überwachsenen, dem Pyridin ausgesetzten Buffers, beträgt 25arcsec (Abb. 6.4a). Das entspricht nach Gl. 3.1 einer Dichte an Schrauben- und Stufenversetzungen von  $DD = 1 \cdot 10^6 \text{cm}^{-2}$ . Wird der Buffer nur der Luft ausgesetzt, so beträgt die Halbwertsbreite der Schicht nur 7,2arcsec ( $DD = 8,4 \cdot 10^4 \text{cm}^{-2}$  Abb. 6.4b). Das ist vergleichbar mit der direkt überwachsenen und nicht aus der MBE ausgeschleusten Probe, welche eine fwhm von 6,8arcsec aufweist ( $DD = 7,5 \cdot 10^4 \text{cm}^{-2}$  Abb.

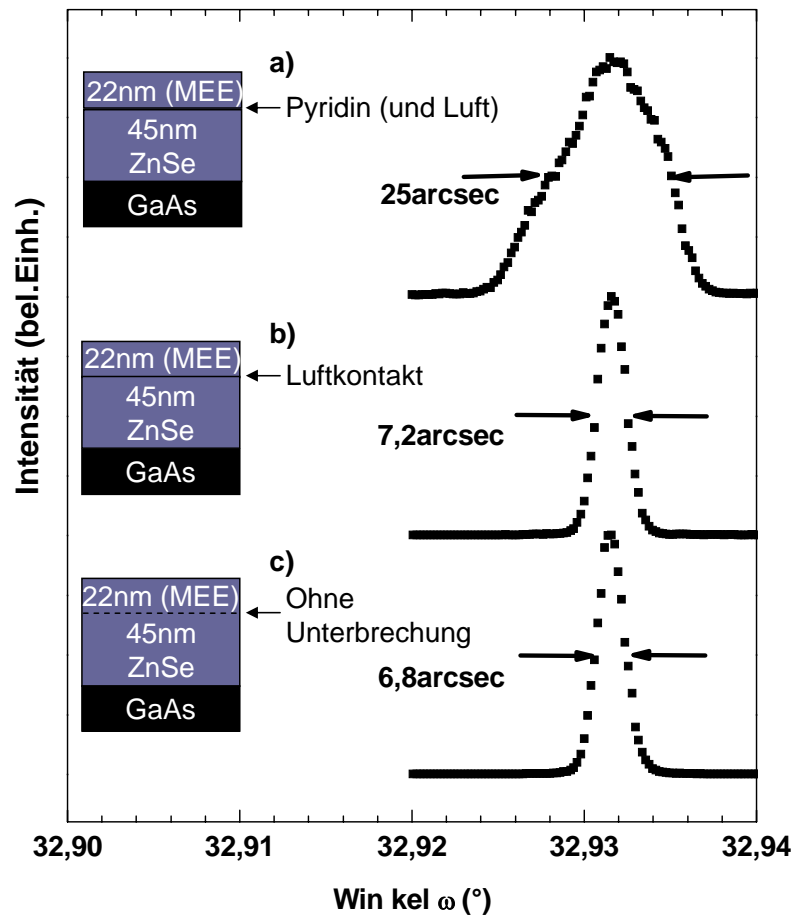


Abbildung 6.4: Röntgen-Rockingkurven der überwachsenen Bufferschichten (MEE, 240°C), welche verschiedenen Medien ausgesetzt wurden: a) Luft und Pyridin, b) nur Luft und c) direkt überwachsen. Die Halbwertsbreiten der  $\omega$ -Scans sind angegeben.

6.4c). Das Aussetzen des Buffers der Umgebungsluft hat also nur einen geringen Einfluss auf die kristalline Qualität, die Probenbenetzung mit dem Lösungsmittel Pyridin führt jedoch zu einer Erhöhung der Dichte von Stufen- und Schraubenversetzungen in der ZnSe-Deckschicht.

In diesem Kapitel ist die Kompatibilität der NK-Chemie mit der hochreinen MBE-Technologie nachgewiesen worden. Obwohl die ZnSe-Bufferschicht der Luft und Pyridin ausgesetzt werden, wächst die ZnSe-Deckschicht zweidimensional. Die strukturelle Qualität wird durch den Kontakt des ZnSe-Buffers mit Luft nicht vermindert. Das Pyridin verursacht eine Erhöhung der Stufen- und Schraubenversetzungen in der ZnSe-

Deckschicht um eine Größenordnung. Die optischen Eigenschaften des ZnSe bleiben jedoch bei Verwendung von Pyridin 99,9+% (biotechnology grade) unbeeinflusst! In den nächsten Kapiteln wird das hier verwendete reine Pyridin im Schritt II wieder gegen eine NK-Dispersion ausgetauscht. Anschließend werden die Nanokristalle im Schritt III überwachsen.

# **7 Strukturelle Eigenschaften epitaktisch überwachsener Nanokristalle**

In diesem Kapitel wird vorgestellt, wie zum ersten Mal kolloidale Nanokristalle mit epitaktischem ZnSe überwachsen wurden. Die strukturellen Eigenschaften der individuellen Nanokristalle in relaxiertem ZnSe werden zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, gefolgt von den Eigenschaften der NK-Agglomerate eingebettet in verspannten ZnSe-Schichten. NK-Agglomerate sind für die Integration in eine ZnSe-Matrix deswegen so interessant, weil sie aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen leicht nachweisbar sind. Zudem ist die Lumineszenzausbeute von den NK-Agglomeraten größer und sie sind über lange Zeiträume optisch aktiv. Das vereinfacht die Messung von Photolumineszenzspektren im Gegensatz zu individuellen Nanokristallen.

Die Einbettung der Nanokristalle im Schritt III erfolgt immer nach dem in Abbildung 7.1 gezeigten Prinzip. Die Proben temperatur wird im Schritt IIIa erhöht, bevor das Überwachsen der Nanokristalle im Schritt IIIb durchgeführt werden kann. Die strukturellen Eigenschaften dieser epitaktisch überwachsenen Nanokristallstrukturen werden durch RHEED, HRXRD und HRTEM ermittelt.

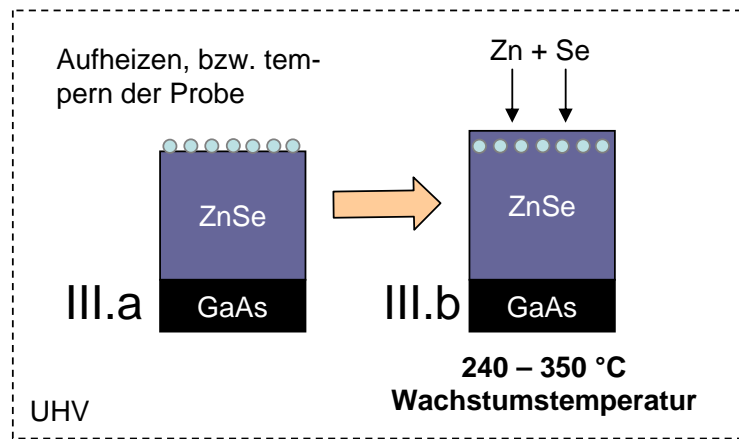


Abbildung 7.1: Einbetten der Nanokristalle in epitaktischem ZnSe. Dazu wird die Proben temperatur im Schritt IIIa erhöht, bevor in Schritt IIIb die Nanokristalle überwachsen werden können.

## 7.1 Strukturelle Eigenschaften von NK in relaxierten ZnSe-Strukturen

Relaxierte ZnSe-Schichten weisen, wie in Kapitel 3.3 gezeigt wurde, eine hohe Dichte von Stufen- und Schraubenversetzungen von bis zu  $DD = 2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  ( $1 \mu\text{m}$  ZnSe) auf. Der Vorteil dieser Bufferschichten liegt allerdings in der Möglichkeit, individuelle Nanokristalle auf der Oberfläche zu deponieren und anschließend zu überwachsen. In diesem Abschnitt werden in situ Messungen während diesem ZnSe-Deckschichtwachstums und HRXRD-Messungen der relaxierten Proben mit integrierten Nanokristallen vorgestellt.

Mittels Spincoating (2000rpm, 40s) wird auf die Oberfläche einer  $1 \mu\text{m}$  dicken ZnSe-Schicht Nanodotdispersion (ND535,  $1,5 \cdot 10^{10} \mu\text{L}^{-1}$ ) aufgeschleudert, so dass eine Nanodotdichte von  $0,15 \mu\text{m}^{-2}$  erreicht wird. Das Überwachsen erfolgt mittels MBE unter stöchiometrischen Bedingungen (Flussverhältnis Zn:Se = 1:1) bei einer Wachstumsrate von  $0,27 \text{ ML/s}$  (Probe S1). Abbildung 7.2 zeigt RHEED-Bilder während des Überwachens der Nanodots mit ZnSe entlang des (-110)-Azimut. Die Dicke der ZnSe-Deckschicht beträgt am Ende des Wachstums  $d=19 \text{ nm}$ .

Das RHEED-Bild nach  $1,5 \text{ nm}$  ZnSe-Schichtdicke zeigt punktförmige Reflexe, das Wachs-



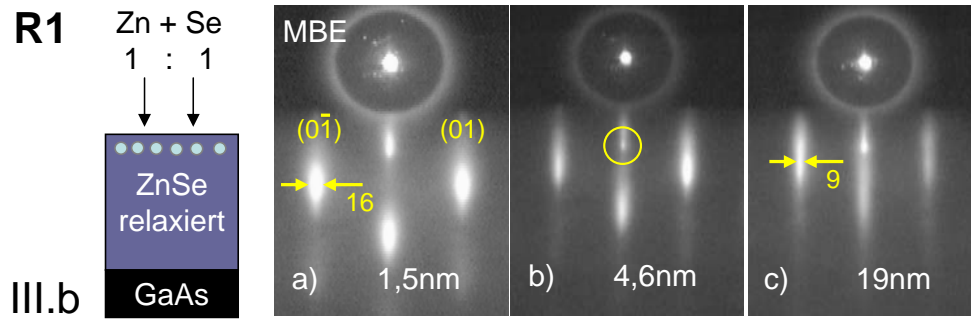


Abbildung 7.2: RHEED-Bilder der Oberfläche der relaxierten Struktur R1 nach a) 1,5nm, b) 4,6nm und c) 19nm Deckschichtwachstum mittels MBE auf Nanodots. Das RHEED-Bild wechselt mit fortschreitendem Wachstum von einer Punkt- zu einer Streifenstruktur. Die ZnSe-Oberfläche wird mit steigender ZnSe-Deckschichtdicke zunehmend zweidimensionaler. Der specular Spot ist zu sehen (Kreis). Die Halbwertsbreiten des  $(-10)$ -Streaks sind in beliebigen Einheiten angegeben.

tum der ZnSe-Deckschicht startet dreidimensional. Diese wechseln bei fortgesetztem Wachstum nach und nach zu einem Streifenmuster über, was auf eine zweidimensionale Oberfläche schließen lässt. Im Elektronenbeugungsbild von der 4,6nm dicken ZnSe-Deckschicht 7.2b ist schon der specular Spot (gelber Kreis) zu sehen. Die Halbwertsbreite des  $(-10)$ -Reflexes ist nach 19nm ZnSe-Deckschichtdicke auf etwa die Hälfte gesunken. Die Untersuchung zeigt, dass sich individuelle Nanodots mit epitaktischem ZnSe überwachsen lassen. Weitere Experimente zeigten, dass weder die Dicke der Bufferschicht, noch die Art der Wachstumsmode (MBE bzw. MEE) den zweidimensionalen Wachstumsprozess der Deckschicht beeinflusst. Nach der in situ Oberflächencharakterisierung wird nachfolgend die Kristallqualität der Schichten mittels HRXRD ermittelt.

Die Struktur R1 ist für die Röntgenstrukturanalyse ungeeignet, da das Streuvolumen der Deckschicht gegenüber der Bufferschicht nur 2% beträgt. Aufgrund der allgemein hohen Dichte von Mosaikkristallen in der relaxierten Struktur ist es nicht eindeutig möglich, zwischen der Buffer- und der Deckschicht zu unterscheiden. Aus diesem Grunde wurden HRXRD-Untersuchungen an einer weiteren relaxierten Probe (R2) mit epitaktisch überwachsenen Nanokristallen vorgenommen. Die Dicke des ZnSe-Buffers beträgt  $4\mu\text{m}$ . Dieser wurde unter denselben Bedingungen wie R1 mit NK benetzt und mit einer

ZnSe-Schicht von 400nm Dicke überwachsen (10% der Bufferschichtdicke). Abbildung 7.3 zeigt die Rockingkurve des (004)-ZnSe Reflexes der Probe R2 im Vergleich mit der zugrunde liegenden Bufferschicht.

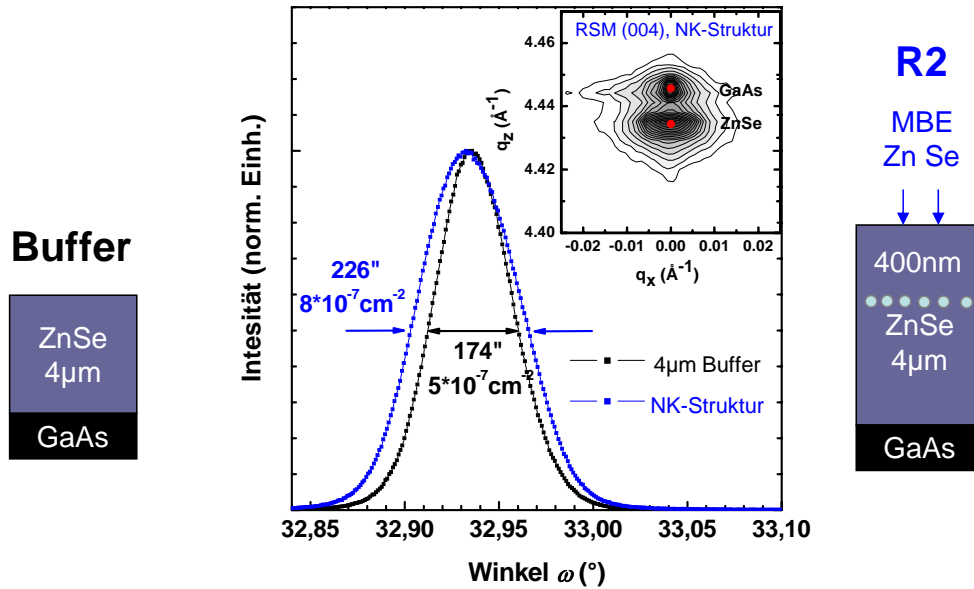


Abbildung 7.3: ZnSe-Rockingkurven der relaxierten Proben R2 im Vergleich mit der zugrunde liegenden relaxierten Bufferschicht. Die Halbwertsbreite (in arc-sec) ist 30% größer als die der zugrunde liegenden Bufferschicht. Zusätzlich ist der RSM des (004)-Reflexes der Probe R2 eingetragen. Es ist nur ein ZnSe-Reflex bei  $q_x=0$  zu sehen.

Die Halbwertsbreite der Probe R4 ist im Vergleich mit der zugrunde liegenden Bufferschicht um 30% größer. Bei genauerer Betrachtung hat sich die Dichte der Stufen- und Schraubenversetzungen allerdings nur um den Faktor 1,6 erhöht. Die Kristallqualität der Deckschicht hat sich aufgrund des Einflusses von Pyridin und der Anwesenheit der Nanokristalle nur geringfügig verschlechtert. Die zusätzlich eingezeichnete Intensitätsverteilung des (004)-Reflexes im reziproken Raum (engl. **reciprocal space map**, RSM) zeigt einen ZnSe-Reflex unterhalb des GaAs-Reflexes bei der reziproken Gitterkonstante  $q_x=0 \text{ \AA}^{-1}$ . Die roten Punkte geben jeweils die theoretischen Positionen der Reflexe von GaAs und relaxiertem ZnSe wieder. Da es sich nur um einen ZnSe-Reflex handelt, ist die ZnSe Deckschicht nicht verkippt und mit derselben Orientierung wie die Bufferschicht aufgewachsen.

Nanodots lassen sich in relaxiertem ZnSe einbetten, die ZnSe-Deckschicht wächst dabei epitaktisch und unverkippt auf. Die kristalline Qualität der Deckschicht ist allerdings aufgrund des Einflusses der Nanodots verringert. Im nächsten Abschnitt werden NK-Agglomerate mit ZnSe überwachsen. Dabei werden auch Maßnahmen zur Verringerung der Versetzungsdichte in den Schichten diskutiert.

## 7.2 Strukturelle Eigenschaften von NK in verspannten ZnSe-Strukturen

Der Vorteil von Strukturen mit einer verspannten (pseudomorphen) Zwischenschicht liegt in ihrer geringen Dichte von Stufen- und Schraubenversetzungen  $< 10^5 \text{cm}^{-2}$  (45nm ZnSe auf GaAs). Auf diesen Buffern lassen sich Nanokristall-Agglomerate deponieren, die gegenüber individuellen Nanokristallen wegen ihrer Größe hinsichtlich deren Nachweis auf Oberflächen und innerhalb von Nanostrukturen entscheidende Vorteile besitzen.

Im ersten Teil dieses Abschnittes werden in situ Messungen der Oberflächenbeschaffenheit während des ZnSe-Wachstums auf ND-Agglomeraten gezeigt, gefolgt von HRXRD-Analysen im zweiten Teil. Am Ende dieses Kapitels wird mittels HRTEM- und SEM-Untersuchungen die Einbettung von ND- sowie NR-Agglomeraten in die ZnSe-Matrix nachgewiesen. Die Anbindung der epitaktischen ZnSe-Deckschicht an die Nanokristalle wird dabei anhand von hochauflösenden TEM-Bildern im Detail diskutiert.

### 7.2.1 In situ Oberflächenuntersuchungen

Auf die Oberfläche einer 45nm dicken ZnSe-Schicht wurde mittels Tropfenmethode Nanodotdispersion (ND525,  $D_{ND}=2,2\text{nm}$ ) mit einer Konzentration von  $10^{12} \mu\text{L}^{-1}$  aufgebracht. Die gesamte Probenoberfläche wurde dadurch mit Agglomeraten bedeckt. Die Nanodots sind anschließend im Schritt III der Probenherstellung unter Selengegendruck aufgeheizt und mit einer 20nm dicken ZnSe-Schicht bei einer Wachstumsrate von  $0,2 \text{MLs}^{-1}$

und einem Zn zu Se-Flußverhältnis von 1:3 überwachsen worden (MEE,  $T_{Sub} = 240^\circ\text{C}$ , Probe S1). Dieses sind die idealen Wachstumsbedingungen, um möglichst defektarmes (001)-orientiertes ZnSe zu erhalten (vgl. Kapitel 3.1). Aus den Stabilitätsuntersuchungen der Nanodots in Kapitel 5.2 ist jedoch bekannt, dass die NDs auf ZnSe bei Wachstumstemperaturen von  $240^\circ\text{C}$  innerhalb einer selenreichen Umgebung degradieren. Die Experimente sollen zeigen, ob die unter optimalen Bedingungen ZnSe-Matrix regenerativ auf die degradierten NDs wirkt. Zudem wurden in einem zweiten Experiment NDs im UHV bei geschlossenen Quellen auf Wachstumstemperatur ( $240^\circ\text{C}$ ) gebracht. Dieses verhindert die Degradation der NDs im Herstellungsschritt IIIa. Danach sind die NDs im Schritt IIIb bei geringerem Selenfluss (stöchiometrisches Flussverhältnis von Zn:Se = 1:1) überwachsen worden (Probe S2).

Abbildung 7.4 zeigt die RHEED-Bilder der Proben S1 und S2 entlang des (-110)-Azimut nach wenigen Nanometern ZnSe-Deckschichtdicke und am Ende des Wachstums von etwa 20nm ( $d > D_{ND}$ ). Nach dem selenreichen Aufheizen zeigt das RHEED-Bild

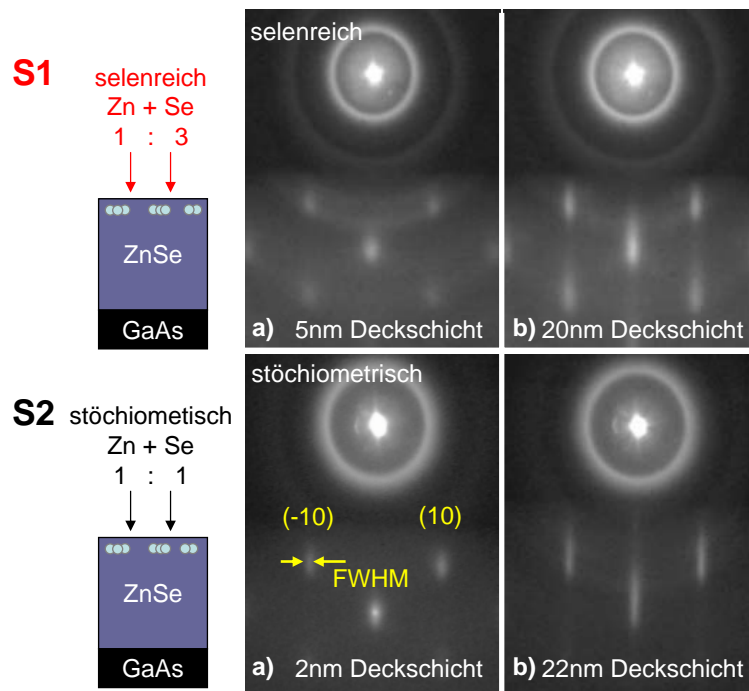


Abbildung 7.4: RHEED-Bilder der Probenoberfläche zu Beginn und am Ende des ZnSe-Deckschichtwachstums bei selenreichen (S1) und stöchiometrischen (S2) Wachstumsbedingungen (MEE,  $240^\circ\text{C}$ ).

der Probe S1 zu Beginn der Abscheidung von ZnSe punktförmige Reflexe, welche auf ein beginnendes, dreidimensionales Wachstum der ZnSe-Deckschicht aufgrund der Agglomerate zurückzuführen ist. Nach 20nm haben sich die punktförmigen Reflexe senkrecht zur Schattenkante ausgedehnt. Die Oberfläche ist zunehmend zweidimensionaler geworden. Zu Beginn des Deckschichtwachstum ist das RHEED-Bild der im UHV aufgeheizten Nanokristalle auf der Oberfläche von Probe S2 mit dem der Probe S1 vergleichbar. Nach 22nm ZnSe-Deckschichtdicke sind allerdings nur noch Streaks zu erkennen, die auf eine zweidimensionale Oberfläche hindeuten.

Die Unterschiede in der Oberflächenmorphologie der ZnSe-Deckschicht beider Proben S1 und S2 ist in Abbildung 7.5 quantitativ wiedergegeben. Dort ist die Halbwertsbreite des (-10)-Streaks parallel zur Schattenkante (gelbe Pfeile Abb. 7.4) in Abhängigkeit von der ZnSe Deckschichtdicke wiedergegeben. Die Halbwertsbreite des (-10)-Streaks parallel zur Schattenkante der Probe S2 nimmt mit steigender ZnSe-Deckschichtdicke exponentiell ab und nähert sich einem Minimum. Nach etwa 15nm ZnSe-Deckschichtdicke erfolgt das Wachstum bereits zweidimensional. Der Wandel vom (einsetzenden) drei- zum zweidimensionalen ZnSe-Wachstum auf den NDs der Probe S2 wird damit bestätigt. Die Halbwertsbreite des (-10)-Streaks der selenreich überwachsenen Probe S1 sinkt ebenfalls, jedoch nicht in dem Maße wie bei der Probe S2. Der (-10)-Reflex wird von Elektronen, welche an dreidimensionalen Oberflächenstrukturen gebeugt werden, dominiert.

Die in situ Messungen zeigen also erstmals, dass ND-Agglomerate mit ZnSe überwachsen werden können. Die ZnSe-Schicht ist epitaktisch, wenn die Agglomerate dabei im UHV aufgeheizt und das Wachstum unter stöchiometrischen Bedingungen verläuft. Auf diesen zweidimensionalen Oberflächen können je nach Anwendung der ND-Quantenpunktstrukturen epitaktische Bragg-Spiegel oder weitere ND-Multilagen aufgebracht werden. Im nächsten Abschnitt wird die strukturelle Qualität der Proben S1 und S2 miteinander verglichen.

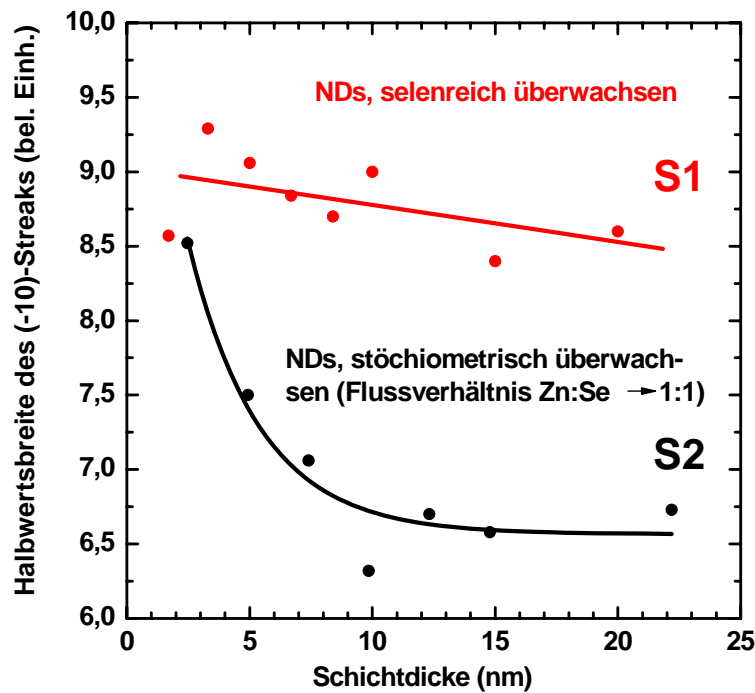


Abbildung 7.5: Halbwertsbreite des  $(-10)$ -RHEED-Streak parallel zur Schattenkante in Abhängigkeit der ZnSe-Deckschichtdicke. Die Halbwertsbreite bei der selenreich überwachsenen Probe S1 (rot) sinkt mit steigender ZnSe-Deckschichtdicke. Die Halbwertsbreite der unter stöchiometrischen Bedingungen überwachsenen Probe S2 (schwarz) zeigt eine deutlich stärkere (exponentielle) Abnahme und nähert sich bereits nach ca. 15nm einem Minimum (zweidimensionale ZnSe-Oberfläche).

### 7.2.2 Strukturanalyse mit hochaufgelöster Röntgenbeugung

Um neben den Oberflächenuntersuchungen auch Aussagen über die kristalline Qualität treffen zu können, wurden an den Strukturen S1 und S2 HRXRD-Messungen vorgenommen. Abbildung 7.6 zeigt die Rockingkurven des ZnSe (004)-Reflexes von der selenreich hergestellten und der unter stöchiometrischen Flussverhältnissen gewachsenen Probe.

Die Halbwertsbreite der Rockingkurve der Probe S1 beträgt 100arcsec ( $DD = 1,6 \cdot 10^7 \text{cm}^{-2}$ ). Die Breite der Rockingkurve von Probe S2 ist mit 113arcsec ( $DD = 2 \cdot 10^7 \text{cm}^{-2}$ ) nur geringfügig größer. Obwohl beide Proben mit unterschiedlichen Parametern überwachsen wurden und deren Oberflächemorphologie sich unterscheidet, liegt bei beiden die Dichte an Stufen- und Schraubenversetzungen in derselben Größenordnung. In

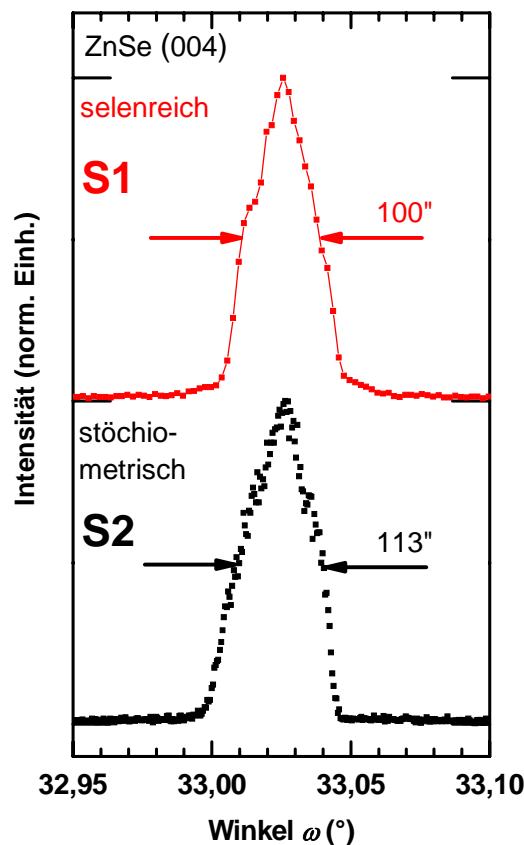


Abbildung 7.6: Rockingkurve des (004) ZnSe Reflexes der unter selenreichen und stöchiometrischen Bedingungen hergestellten Proben S1 und S2. Die Halbwertsbreiten sind in arcsec angegeben und liegen für beide Proben in derselben Größenordnung.

Kapitel 6 ist die Halbwertsbreite der Rockingkurve einer chemisch behandelten allerdings nanokristallfreien Struktur zu 25arcsec ermittelt worden (45nm ZnSe- BUFFERSCHICHT, mit reinem Pyridin benetzt und anschließend mit 20nm ZnSe überwachsen).

Strukturelle Defekte im ZnSe lassen sich durch Tempern ausheilen. Dieses wurde an der Probe S1 bei 280°C und 30 Minuten in der MBE-Anlage durchgeführt. In Abbildung 7.6 sind die ZnSe-Rockingkurven und zusätzlich die  $\omega$ -2 $\Theta$  Scans des (004)-Reflexes der Probe S1 vor und nach dem Tempern aufgetragen. Aus den Rockingkurven ist ersichtlich, dass ein Tempern der Probe bei 280°C für 30min eine Verkleinerung der Halbwertsbreite auf 63arcsec ( $DD = 6,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ), also eine Verminderung der Dichte von Stufen- und Schraubenversetzungen in der Deckschicht um den Faktor 2,5 zur Folge hat. Das Tem-

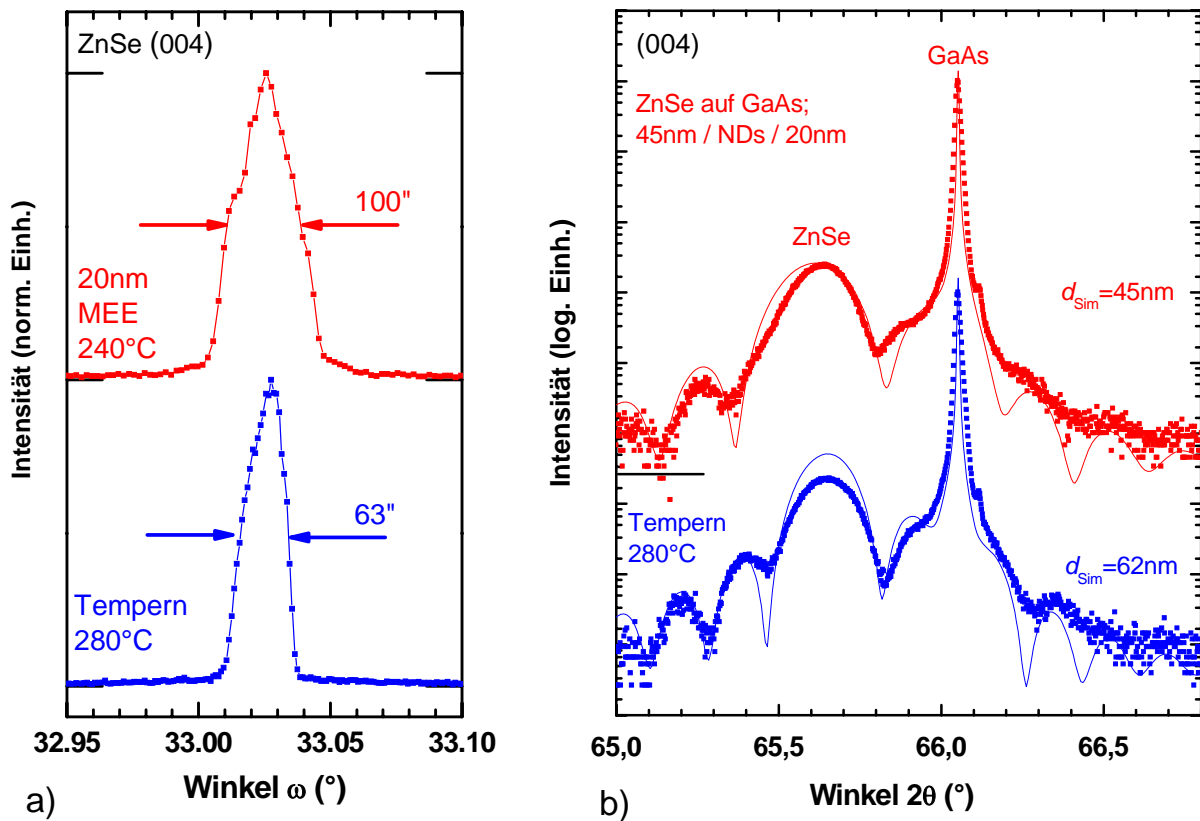


Abbildung 7.7: a) Rocking Kurven und b)  $\omega$ -2 $\theta$  Scans vor und nach dem Tempern der verspannten Probe S1 mit epitaktisch überwachsenen Nanodots. Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven sind in arcsec angegeben. Die  $\omega$ -2 $\theta$  Scans sind mit Hilfe der dynamischen Röntgenbeugungstheorie simuliert und die angegebenen ZnSe-Dicken aus der Periodizität der Schichtdickenoszillationen berechnet.

pern hat somit die strukturelle Qualität der Deckschicht verbessert. Aus dem  $\omega$ -Scan lassen sich nur Informationen über die Ausdehnung des (004)-Gitterreflexes senkrecht zur Wachstumsrichtung gewinnen. Ein  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan hingegen verläuft parallel zur Wachstumsrichtung (Abb.7.7b). In dem Diagramm ist der jeweilige GaAs- und ZnSe-Reflex deutlich zu sehen. Das ZnSe ist pseudomorph verspannt auf GaAs aufgewachsen, was sich aus dem relativen Abstand der Reflexe GaAs und ZnSe zueinander ableiten lässt. Die Röntgenstrahlen werden an verschiedenen Grenzflächen reflektiert und interferieren miteinander. Daher ist die Intensität des ZnSe-Reflexes moduliert. Die Spektren sind unter Anwendung der dynamischen Beugungstheorie simuliert (durchgezogenen Linien) und



die dabei ermittelten ZnSe-Schichtdicken angegeben. Vor dem Tempern betrug die berechnete Schichtdicke 45nm. Das widerspricht der nach RHEED-Wachstumsoszillationen bestimmten Dicke von insgesamt 65nm. Auf der anderen Seite stimmt der Wert mit der Dicke der ZnSe-Bufferschicht überein. Die Deckschicht trägt nicht zur Interferenz bei. Das Interface ZnSe-Buffer-/ZnSe-Deckschicht ist aufgrund der qualitativ unterschiedlichen Kristallstrukturen von Deck- und Bufferschicht zu deutlich ausgeprägt. Nach dem Tempern lässt sich mit der Simulation eine Schichtdicke von 62nm berechnen. Diese ist mit der über RHEED-Untersuchungen ermittelten Gesamtdicke von 65nm vergleichbar. Die makroskopischen Defekte am Interface Buffer-/Deckschicht sind soweit ausgeheilt, sodass die Röntgenstrahlen dort nicht mehr reflektiert werden.

Die Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, dass die Strukturen mit integrierten ND-Agglomeraten eine hohe Dichte an Stufen- und Schraubenversetzungen enthalten. Diese ist unabhängig von den Wachstumsparametern und kann durch thermische Behandlung reduziert werden.

### 7.2.3 Strukturanalyse mit dem Elektronenmikroskop

Zur weiteren strukturellen Analyse sind TEM- und SEM-Untersuchungen an verspannten Proben mit eingebetteten NK-Agglomeraten am Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Gerthsen vorgenommen worden. Dabei handelt es sich zunächst um TEM-Untersuchungen an der ungetemperten Probe S2 mit Nanodot-Agglomeraten. Im weiteren Verlauf werden neue Proben hergestellt, bei denen Nanorods mit ZnSe überwachsen werden. Aufgrund der größeren räumlichen Ausdehnung der Nanorods in eine Richtung ist die Wahrscheinlichkeit noch größer, diese oder Teile von NR-Agglomeraten in den epitaktisch überwachsenen Nanorodstrukturen mittels Elektronenmikroskopie aufzulösen. An den hochauflösenden TEM-Bildern von diesen NR-Proben wird das Anwachsen der ZnSe-Deckschicht an die Nanokristalle im Detail diskutiert.

Abbildung 7.8 zeigt ein HRTEM-Bild der Struktur S2 mit epitaktisch überwachsenen

NDs entlang der (1-10)-Zonenachse und Elektronenbeugungsbilder, aufgenommen an zwei unterschiedlichen Probenstellen.

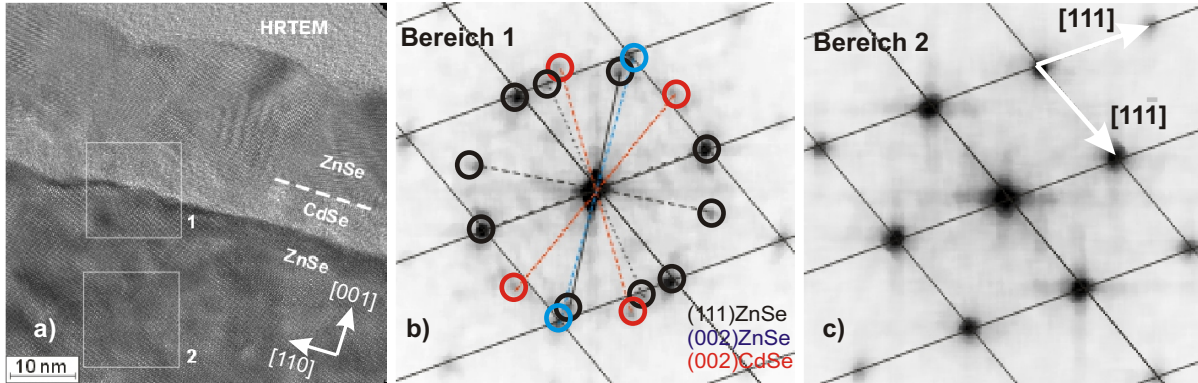


Abbildung 7.8: a) HRTEM-Bild der stöchiometrisch überwachsenen NDs in Probe S2. b) und c) zeigen das Elektronenbeugungsbild der Positionen 1 und 2. In Bereich 1 sind mehr Reflexe aufgrund unterschiedlicher Kristallorientierungen und Materialien sichtbar.

Das Interface zwischen ZnSe-Bufferschicht und -Deckschicht der Probe S2 ist in 7.8a deutlich zu sehen. Die ZnSe-Bufferschicht ist bis dahin defektfrei gewachsen. Die Deckschicht ist vollständig vorhanden, allerdings mit Defektlinien (Stufenversetzungen) durchzogen und enthält Bereiche mit unterschiedlicher Kristallorientierung. Das erklärt die Halbwertsbreite der Rockingkurven in Abb. 7.6. Das Elektronenbeugungsbild 7.8b von der Position 1 im Bereich des Interface zeigt mehrere [111]-Reflexe unterschiedlich orientierter Kristallite (schwarz). Im Bereich 1 treten zusätzliche (002)-ZnSe Beugungsreflexe auf (blau). Von den weiteren, rot markierten Reflexen, wird eine Gitterkonstante von  $(0,60 \pm 0,01)\text{nm}$  berechnet, welche (002)-CdSe zugeordnet werden kann. Damit ist eindeutig die vollständige Integration der Nanodot-Agglomerate in die ZnSe-Matrix gezeigt. In Bereich 2 der Bufferschicht sind nur Beugungsreflexe entlang der [111] und [11-1] sichtbar, was auf perfekt gewachsenes ZnSe in der Bufferschicht ohne unterschiedliche Kristallorientierungen schließen lässt.

Für die nachfolgende, detaillierte Diskussion des ZnSe-Wachstums auf den Nanokristallen werden neue Proben hergestellt, wobei im Benetzungsschritt II die Nanodot-Dispersion gegen CdSe-Nanorods (ohne ZnS-Schale) in Pyridin ausgetauscht wird (NR-

Durchmesser  $D_{Rod} = 7\text{nm}$ , Länge  $L = 35\text{nm}$ , Fluoreszenzwellenlänge  $\lambda_{NR} = 670\text{nm}$ , NR670). Analog zu dem vorangegangenen Experiment S2 wird diese Nanorod-Dispersion ebenfalls auf verspanntem ZnSe mittels Tropfenmethode deponiert; im UHV auf Wachstumstemperatur gebracht und unter stöchiometrischen Bedingungen bei  $240^\circ\text{C}$  mit ZnSe überwachsen (MEE, Flussverhältnis Zn:Se=1:1). Es werden vier Proben mit unterschiedlicher ZnSe-Deckschichtdicke von 1nm (NR1), 6nm (NR2), 12nm (NR3) und 20nm (NR4) hergestellt.

In Abbildung 7.9 ist ein HRTEM-Bild der Probe NR1 mit der  $d = 1\text{nm}$  dicken ZnSe-Schicht ( $d < D_{Rod}$ ) gezeigt. Es ist nur ein Nanorod zu sehen. Dieser kann ein Teil

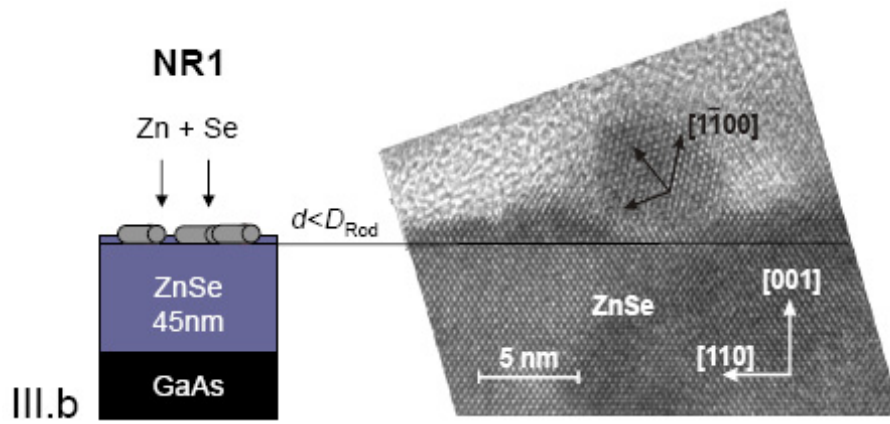


Abbildung 7.9: HRTEM-Bild eines mit einer 1nm dicken Deckschicht überwachsenen Nanorods. Die hexagonale Struktur im Querschnitt des Nanorods ist erkennbar. Zwischen Nanorod und Buffer- bzw. Deckschicht gibt es keine atomaren Fehlstellen.

eines nicht komplett sichtbaren Agglomerat sein. Es ist deutlich die hexagonale Wurtzitstruktur im Querschnitt des Nanorods sichtbar, womit sich der Nanokristall in der Abbildung vom restlichen kubischen ZnSe abhebt. Die longitudinale  $\vec{c}$ -Achse des Nanorod ist parallel zum Elektronenstrahl orientiert. Der Durchmesser des Nanorod beträgt  $d = 7\text{nm}$ . Dieses entspricht der Originalgröße der verwendeten Nanorods. Die Oberfläche der ZnSe-Bufferschicht ist durch die schwarze Linie gekennzeichnet. Sie wurde aus einem TEM-Übersichtsbild der Umgebung des NR extrapoliert. Zwischen Nanorod und Buffer bzw. zwischen Nanorod und Deckschicht haben sich keine Fehlstellen gebildet. Der Nanorod ist komplett in der ZnSe-Schicht eingebettet. Während des Überwachsens kommt

es nicht zu Abschattungseffekten der Molekülstrahlen, d.h. die ZnSe-Deckschicht wächst auch seitlich unter dem NR an.

Wird das Wachstum fortgesetzt, wächst die ZnSe-Deckschicht um die Nanokristalle herum. Abbildung 7.10 zeigt zwei SEM-Aufnahmen von überwachsenen Nanorods der Probe NR2 mit 6nm ( $d \sim D_{Rod}$ ) und der Probe NR3 mit 12nm ( $d > D_{Rod}$ ) Deckschichtdicke.

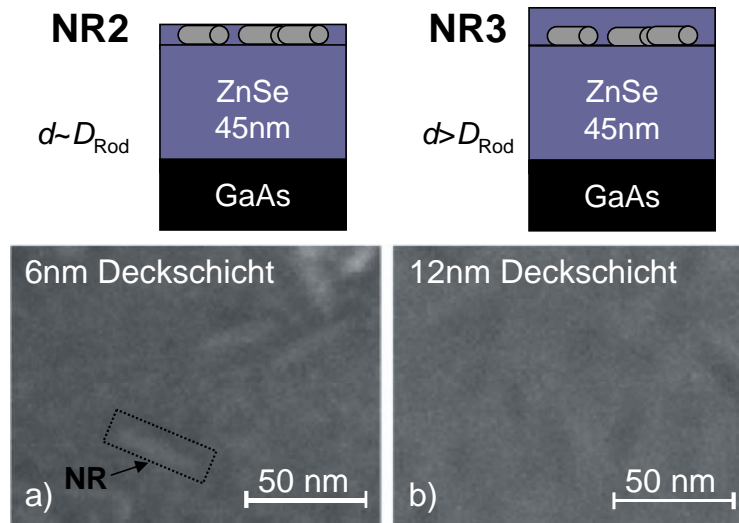


Abbildung 7.10: SEM Bilder von überwachsenen Nanorods. a) NR2 mit 6nm Deckschichtdicke  $d \sim D_{Rod}$  und b) NR3 mit 12nm Deckschichtdicke ( $d > D_{Rod}$ ). Liegt die Deckschichtdicke im Bereich des Nanokristalldurchmessers, so sind sie im SEM Bild Aufgrund der unterschiedliche Materialkontraste noch auflösbar, während der Übergang zu größeren Schichtdicken eine unstrukturierte ZnSe Oberfläche zeigt.

Wegen ihrer Ausdehnung lassen sich die Nanorods in den SEM-Untersuchungen auflösen. Die Nanorods sind in einer Deckschicht von  $d \sim D_{Rod}$  noch sichtbar (Probe NR2). Die Nanokristalle zeigen auch jetzt noch ihre ursprüngliche Form und Größe und zerfließen während des Überwachsens nicht zu einem ternären Verbindungshalbleiter (Zn,Cd)Se. Abb. 7.10a zeigt eine hohe Dichte von Nanorods auf der Oberfläche von etwa  $10^3 \mu\text{m}^{-2}$ . Nach der Abscheidung von 12nm ZnSe ( $d > D_{Rod}$ , Probe NR3) ist der Kontrastunterschied zwischen den Nanorods und dem umgebenen ZnSe im SEM-Bild so gering, dass in der Abb. 7.10b eine nahezu homogene unstrukturierte ZnSe-Oberfläche zu sehen ist.

Die NR sind im ZnSe vergraben.

Von der Probe NR3 mit 12nm Deckschichtdicke zeigt Abbildung 7.11 eine HRTEM-Aufnahme anhand derer verschiedene Wachstumsszenarien für Deckschichten  $d > D_{Rod}$  diskutiert werden können.

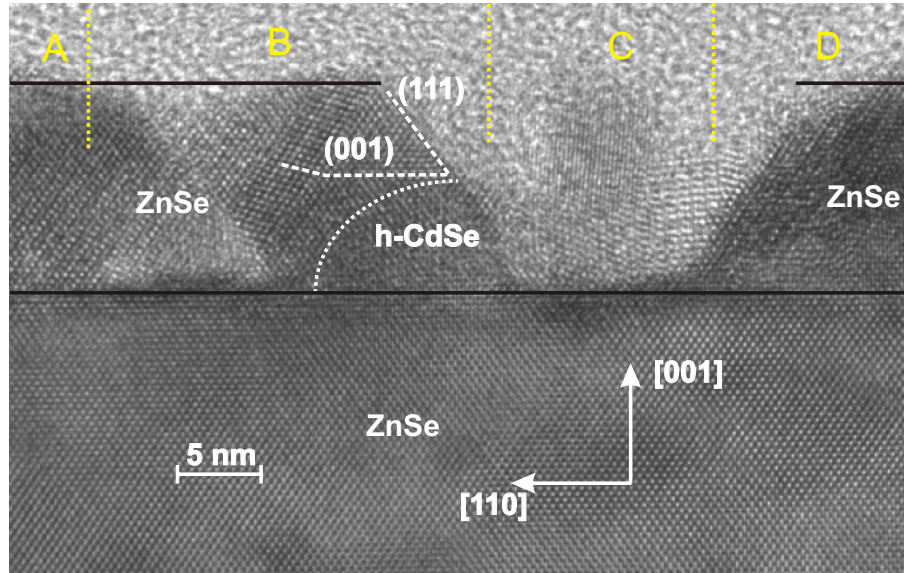


Abbildung 7.11: HRTEM-Bild von epitaktisch überwachsenen NRs mit einer Deckschichtdicke von 12nm. Verschiedene Wachstumsabläufe sind in den verschiedenen Bildbereichen unterscheidbar: Defektfreies Aufwachsen der ZnSe-Deckschicht in den Bereichen A und D, Defekte und Zwillingsbildung treten im Bereich B in einigen Nanometern Entfernung zum Nanorod auf, während in unmittelbarer Nähe das ZnSe perfekt um und über dem Rod anwächst. Bereich C: unterbrochenes Wachstum.

Die Bereiche A und D enthalten keine Nanorods. Dort ist die ZnSe-Deckschicht ohne Defektbildung auf der ZnSe-Buffererschicht aufgewachsen. Die Grenze Buffer- zu Deckschicht ist markiert. Die Dicke der Schicht beträgt 12nm. Im Bereich B befindet sich ein Nanorod. Wie bereits für den Fall der dünnen Deckschichten mit  $d < D_{Rod}$  gesehen, befinden sich keine Fehlstellen zwischen diesem und dem Buffer. Der Nanorod ist auf der linken Seite mit ZnSe umwachsen. Die ZnSe-Kristallmatrix hat dort, genauso wie über dem Nanorod, dieselbe Orientierung wie die Buffer-Matrix und ist defektfrei. Erst in einem Abstand von etwa 2nm zum Nanorod ist die Deckschicht aufgrund des Abbaues von Verspannungen mit Defektklinien durchzogen und das ZnSe weist unterschiedliche

Orientierungen auf. Im Bereich C ist das Wachstum unterbrochen. Dort befinden sich weitere Nanorods (Agglomerate), welche allerdings in einer niedrig indizierten Zonenachse liegen und deshalb in der HRTEM Abbildung nicht bzw. nur schwach erkennbar sind. Die HRTEM-Analysen an den Nanorod-Strukturen zeigen also, dass sich Nanokristalle, obwohl sie eine hexagonale Kristallstruktur besitzen, in kubisches ZnSe einbetten lassen. Dabei wächst die epitaktische ZnSe-Deckschicht defektfrei an den Nanokristallen an.

In diesem Kapitel wurden die strukturellen Eigenschaften der epitaktisch überwachsenen Nanokristallstrukturen vorgestellt. Individuelle Nanokristalle sowie NK-Agglomerate lassen sich in epitaktischem ZnSe einbetten. Dazu müssen die Proben im UHV der MBE-Anlage auf Wachstumstemperatur gebracht und unter stöchiometrischen Bedingungen überwachsen werden. Nur dann bildet sich im Gegensatz zum selenreichen Wachstum eine zweidimensionale Oberfläche aus und zwar nach 5nm ZnSe-Deckschichtdicke auf individuellen Nanokristallen und nach 15nm Deckschichtdicke auf NK-Agglomeraten. Röntgenstrukturanalysen zeigten zudem, dass die Deckschichten generell eine höhere Dichte an Stufen- und Schraubenversetzungen als die zugrunde liegenden Bufferschichten besitzen. Dieses macht sich besonders bei verspannten Strukturen bemerkbar. Die Halbwertsbreite der Rockingkurven dieser Proben steigt aufgrund der NK-Agglomerate um den Faktor 4 und liegt in der Größenordnung von  $10^2 \text{arcsec}$ . Die Kristallversetzungen in der Deckschicht lassen sich thermisch ausheilen. Ein Tempern der Proben bei  $280^\circ\text{C}$  verringert die Halbwertsbreite der Rockingkurven um den Faktor 1,5.

Die Nanokristalle behalten während des Überwachsens ihre Form und Größe, was HRTEM-Untersuchungen an NRs belegen. Es bildet sich keine zweidimensionale Benetzungsschicht aus (Zn,Cd)Se wie im SK-System. Desweiteren kommt es nicht zu Abschattungseffekten der Molekülstrahlen, sodass die Nanokristalle seitlich unterwachsen und dann umwachsen werden. Die Anbindung der Nanokristalle an die Bufferschicht sowie die Anbindung der kubischen ZnSe-Deckschicht an die Nanokristalle ist defektfrei. Versetzungslinien im ZnSe bilden sich erst in einem Abstand von wenigen Nanometern zu den Nanokristallen aus. Nach der erfolgreichen Integration von Nanokristallen in eine epitaktische ZnSe-Matrix und der Diskussion der strukturellen Eigenschaften werden im

---

nächsten Kapitel die optischen Eigenschaften dieser epitaktisch überwachsenen Nanokristallstrukturen vorgestellt.





## **8 Optische Eigenschaften epitaktisch überwachsender Nanokristalle**

Im letzten Kapitel wurden die strukturellen Eigenschaften der Strukturen mit epitaktisch überwachsenen Nanokristallen diskutiert. Die Oberfläche der ZnSe-Deckschicht wird bei Verwendung von stöchiometrischen Wachstumsbedingungen zweidimensional. Die Dichte der Stufen- und Schraubenversetzungen in der Deckschicht ist größer als in der Bufferschicht, kann aber durch Temperprozesse verringert werden. In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften epitaktisch überwachsender Nanokristalle vorgestellt. Den Anfang bilden die relaxierten Proben mit eingebetteten individuellen Nanokristallen. Danach werden die Lumineszenzeigenschaften der sich als extrem interessant herausgestellten überwachsenen NK-Agglomerate in verspannten Strukturen präsentiert. Es werden Standard- und  $\mu$ -Photolumineszenzspektren sowie zeitabhängige PL-Intensitätsmessungen bei kontinuierlicher bzw. gepulster Laseranregung der Proben mit epitaktisch überwachsenen Nanokristallen vorgestellt.

### **8.1 Optische Eigenschaften von NK in relaxierten ZnSe-Strukturen**

Wie bereits erwähnt, lassen sich individuelle Nanokristalle nur auf Oberflächen von relaxiertem ZnSe abscheiden. Der Nachteil der relaxierten Schichten ist deren hohe Dichte von Mosaikkristalliten. In diesem Abschnitt werden die optischen Eigenschaften der re-

laxierten CdSe/ZnSe Quantenpunktstrukturen mit einzelnen überwachsenen Nanodots diskutiert.

Auf einer  $1\mu\text{m}$  dicken, relaxierten ZnSe-Bufferschicht wurden NDs mittels Spincoating aufgebracht, im UHV der MBE-Anlage auf  $300^\circ\text{C}$  ohne Selengegendruck aufgeheizt und mit  $20\text{nm}$  ZnSe unter stöchiometrischen Flussverhältnissen Se:Zn überwachsen. Es handelt sich dabei um die im Kapitel 7 vorgestellten Probe R1. Abbildung 8.1 zeigt das normierte PL-Spektrum der relaxierten Probe R1 mit epitaktisch überwachsenen Nanodots ( $0,15\text{ND}/\mu\text{m}^{-2}$ ). Die Lage der Fluoreszenzenergie der verwendeten NDs (ND535) von  $2,36\text{eV}$  bei  $10\text{K}$  ist im Spektrum kenntlich gemacht. Als Referenz ist das Lumineszenzspektrum einer Probe eingezeichnet, welche nur dem Lösungsmittel Pyridin ohne NDs ausgesetzt und anschließend unter den gleichen Bedingungen wie die Probe R1 überwachsen wurde.

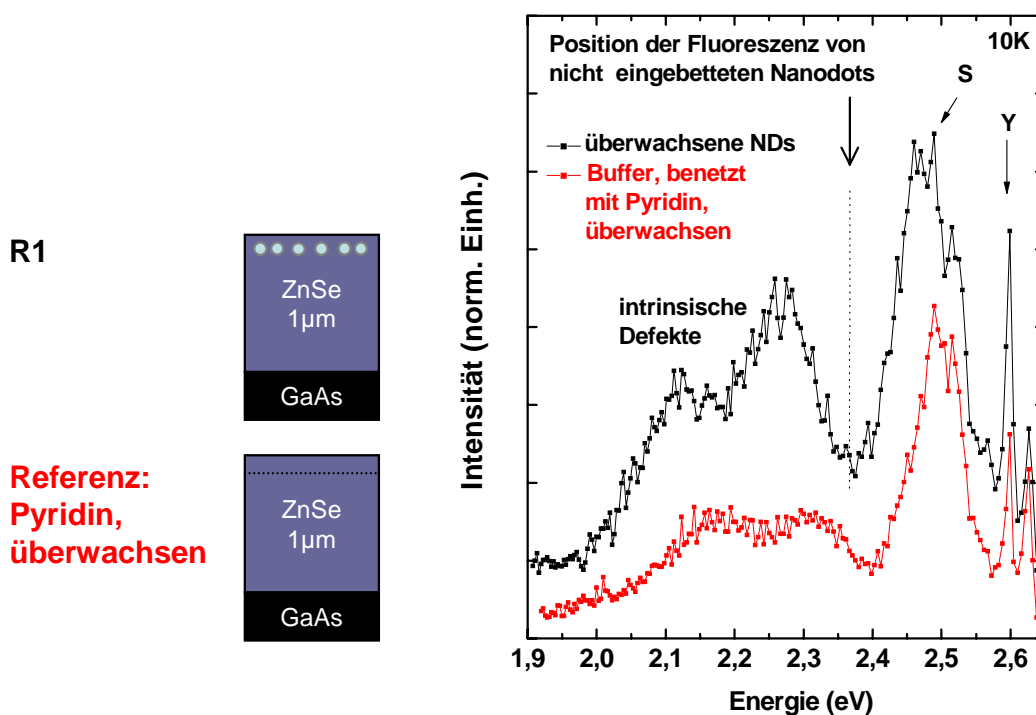


Abbildung 8.1: PL-Spektrum der Probe R1 mit epitaktisch überwachsenen Nanodots (schwarz) im Vergleich zu einem Spektrum eines nur mit Pyridin benetzten und überwachsenen Buffer (rot).

Im Spektrum der Probe R1 ist keine außerordentliche Lumineszenz bei  $2,38\text{eV}$  zu fin-

den (Fluoreszenzenergie der verwendeten Nanodots, Pfeil). Beide Spektren zeigen einen ähnlichen Verlauf der Intensität in Abhängigkeit der Energie, welcher aufgrund von Fabry Pérot-Oszillationen moduliert ist. Die für ZnSe charakteristischen Lumineszenzenergien (exzitonische Übergänge bzw. Defektbanden) sind in Kapitel 3.4 diskutiert. In den Spektren ist die Y-Linie sehr deutlich zu sehen und neben einem weiteren ausgeprägten Maximum bei etwa 2.5eV, welches den S-Zentren im ZnSe zuzuordnen ist, lässt sich in den Spektren weitere Lumineszenz zwischen 2 und 2,4eV beobachten. Diese Lumineszenz stammt aus intrinsischen Defekten (z.B. atomaren Leerstellen bzw. Verunreinigungen in der epitaktischen Matrix) oder aus selbstaktivierten Zentren (SA) innerhalb der Struktur. Das relative Intensitätsverhältnis der PL von den intrinsischen Defekten zu der PL aus den S-Zentren ist bei der Probe R1 mit NDs größer als bei der Referenzprobe. Diese zusätzliche Lumineszenz stammt mit hoher Wahrscheinlichkeit aus weiteren Defekten, z.B. atomaren Fehlstellen, die bei der Anbindung der Matrix an die Nanodots entstanden sind. Weitere Proben mit epitaktisch überwachsenen NDs von unterschiedlichen Durchmessern (bis 4nm,  $\lambda=605\text{nm}$ ) wurden nach demselben Verfahren hergestellt, lieferten aber ähnliche PL-Intensitätsverläufe wie die Probe R1. Aufgrund der geringen ND-Dichte in diesen relaxierten Proben ist deren Lumineszenz nicht detektierbar. In den PL-Spektren überwiegt die Defektlumineszenz.

In Kapitel 3 wurden verschiedene Bufferschichten unterschiedlicher Dicke zur Reduzierung der Defektlumineszenz von relaxierten Strukturen vorgestellt. Werden z.B.  $4\mu\text{m}$  dicke ZnSe-Bufferschichten verwendet, so lässt sich die Defektlumineszenz um mehr als eine Größenordnung reduzieren und zudem ist die Modulation des PL-Signals aufgrund von Schichtdickeninterferenz minimiert. Es wurden Nanodots mit einem Durchmesser von 2.3nm (ND535) auf solchen  $4\mu\text{m}$  dicken ZnSe-Bufferschichten aufgeschleudert (Dichte  $0,15\text{NK}/\mu\text{m}^{-2}$ ) und anschließend mit 400nm ZnSe überwachsen. Abbildung 8.2 zeigt das Lumineszenzspektrum dieser Probe R2, wobei zusätzlich die Lumineszenz einer weiteren Probe R3 mit einer geringeren ZnSe-Deckschichtdicke von 40nm eingetragen ist. Die Spektren sind auf die Lumineszenzenergie des freien Exzitons der zugrunde liegenden Bufferschichten normiert.

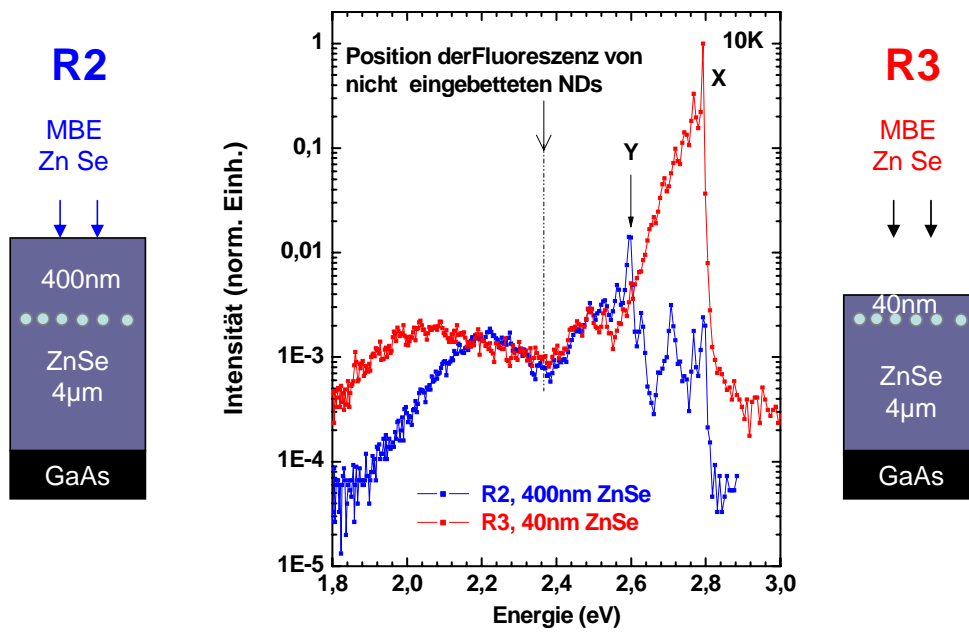


Abbildung 8.2: Vergleich der PL-Spektren der Proben R2 und R3 mit unterschiedlicher Deckschichtdicke.

Die Lumineszenz von freien sowie gebundenen Exzitonen und deren Phononenrepliken, die Lumineszenz der S-Zentren und intrinsische Defekte (1,8eV - 2,4eV) lassen sich identifizieren. Die Lage der PL von den verwendeten, nicht überwachsenen NDs ist eingezeichnet (2,36eV, Pfeil). Dort ist in den Spektren allerdings kein ausgezeichnetes PL-Maximum zu finden. Die Probe R2 mit 400nm Deckschichtdicke zeigt weniger Lumineszenz von intrinsischen Defekten und Verunreinigungen um 2eV im Vergleich zu der Probe mit 40nm Deckschichtdicke. Die intrinsischen Defekte sind nicht gleichmäßig in der Schicht verteilt, sondern in der Ebene der Nanokristalle lokalisiert. Aufgrund der begrenzten Eindringtiefe der Laserstrahlung (einige hundert Nanometer) werden bei der Probe R2 damit weniger Defekte in der NK-Ebene angeregt. Die exzitonische Lumineszenz aus dem ZnSe ist zudem nahezu unterdrückt und stattdessen die PL aus den Y-Defekten (2,6eV) stark hervorgetreten. Auch mit optischen Messungen ist damit nachgewiesen, dass die Dichte der ausgedehnten Defekte (Versetzungen) in der ZnSe-Deckschicht größer als in der Bufferschicht ist (vgl. Kapitel 7.1).

Wenn die überwachsenen individuellen NDs lumineszieren, dann ist deren Lumines-

zenzausbeute so gering ist, dass diese nicht detektierbar ist. Die ND-Dichte sollte deswegen drastisch erhöht werden. Das lässt sich besonders einfach durch das Einbetten von ND-Agglomeraten in verspannten Strukturen realisieren.

## 8.2 Optische Eigenschaften von NK in verspannten ZnSe-Strukturen

Die Bedeckung der Oberfläche von verspanntem ZnSe mittels Tropfenmethode oder Spincoating ist nur mit NK-Agglomeraten möglich. Deren Eigenschaften lassen sich aufgrund ihrer Größe besonders gut mit optischen Messmethoden erfassen, da die Nanokristalldichte so hoch ist, dass die Strukturen bereits schon genügend Lumineszenz bei Raumtemperatur zeigen und sogar für Langzeitstudienzwecke geeignet sind. Vorbereitende Experimente zeigten, dass ein Tempern der Nanokristalle in der MBE-Kammer unter UHV-Bedingungen eine Blauverschiebung und Verbreiterung der NK-Lumineszenz verursacht. Die Photodegradation wird aufgrund der Modifizierung der Nanokristalloberfläche erhöht (Kap. 5.2). Ein Tempern der Nanokristalle unter Selengegendruck hingegen verbreitert und verschiebt die NK-Lumineszenz zu 2,25eV aufgrund einer chemischen Umwandlung bzw. einer Degradation der Kristalle.

Im letzten Kapitel wurde erklärt, wie die Nanodots (ND525) der Probe S2 im UHV bei geschlossenen Quellen auf Wachstumstemperatur gebracht und unter stöchiometrischen Bedingungen (Flußverhältnis Se/Zn : 1/1) mit 22nm ZnSe überwachsen worden sind ( $d \gg D_{ND}$ ). In Abbildung 8.3 sind die Photolumineszenzspektren dieser Probe S2 bei Raumtemperatur und 15K aufgetragen. Im Vergleich dazu ist das PL-Spektrum der selenreich überwachsenen Probe S1 bei 15K in Diagramm 8.3b eingezeichnet. Als Referenz sind in den Diagrammen die PL-Spektren von derselben Sorte Nanodots auf ZnSe (getempert im UHV) eingezeichnet.

Die stöchiometrisch überwachsenen Nanodots (S2) zeigen bei Raumtemperatur (RT) ein deutliches Lumineszenzsignal (schwarz). Die Lage der PL stimmt mit der von nicht

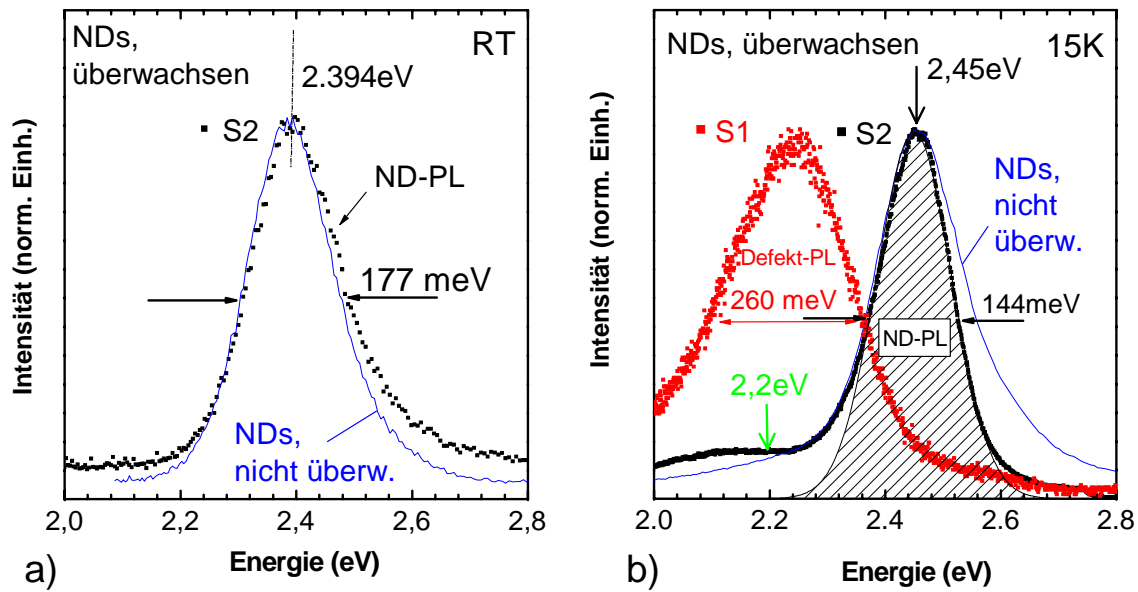


Abbildung 8.3: PL-Spektren der unter stöchiometrischen Bedingungen überwachsenen Nanodots (Probe S2) bei a) Raumtemperatur und bei b) 15K (schwarz). Die Spektren der im UHV getemperten, nicht überwachsenen Nanodots (ND525) ist als Referenz eingezeichnet (blau). Zusätzlich ist in Diagramm b) der PL-Verlauf der selenreich überwachsenen Nanodots (Probe S1, rot) eingetragen.

überwachsenen NDs auf einer ZnSe-Oberfläche (blau) überein. Bei 15K ist die PL der Nanodots um 60 meV blauverschoben (schraffiert) und die Halbwertsbreite um 20% auf 144 meV gesunken. Sie ist damit wieder geringer als die PL-Halbwertsbreite der nicht überwachsenen, getemperten Nanodots. Im Tieftemperaturspektrum der Probe S2 ist bei etwa 2,2 eV zusätzliche Lumineszenz zu sehen. Diese ist auf intrinsische Defekte innerhalb der ZnSe-Kristallmatrix in der Umgebung der Nanokristalle zurückzuführen.

Das PL-Spektrum der selenreich überwachsenen NDs (Probe S1, rot) ist gegenüber dem Spektrum der nicht überwachsenen NDs rotverschoben und stark verbreitert. Es ist mit den Spektren der unter Selengegendruck getemperten Nanokristallen (Abb. 5.6) vergleichbar. Desweiteren lässt sich nach dem selenreichen Überwachsen von NDs immer ein PL-Peak bei 2,25 eV detektieren, unabhängig von der ND-Größe. Die während des aufheizen unter Selengegendruck gebildeten Defekte in den NDs werden nicht durch die ZnSe-Deckschicht ausgeheilt. Der Vergleich der PL-Spektren der Proben S1 und S2

führt zu dem Schluss, dass nur die im UHV aufgeheizten und unter stöchiometrischen Flussverhältnissen von Zn zu Se überwachsenen Proben deutliche ND-Lumineszenz zeigen.

In Abbildung 8.4 ist das zeitliche Verhalten der PL von Probe S1 bei gepulster Anregung (frequenzverdoppelter Ti:Sa Laser, 390nm, 120fs) und verschiedenen Detektionsenergien aufgetragen. Abb. 8.7a spiegelt die zeitliche Abnahme der Photolumineszenz von der ND-PL ( $E=2,45\text{eV}$ , siehe Pfeil in Abb. 8.3) im Vergleich zu derselben Sorte nicht überwachsene Nanodots wieder (ND525). Das PL-Signal wurde in einem zur Abb. 4.3 erweiterten Aufbau mit einer streak camera (Auflösung 20ps) zeitlich vermessen. Abb. 8.7b zeigt die zeitliche Lumineszenzabnahme der Probe S2 bei der Detektionsenergie von 2,2eV. Die Detektion erfolgte diesmal mittels Einzelphotonenzählung (Auflösung 500ps).

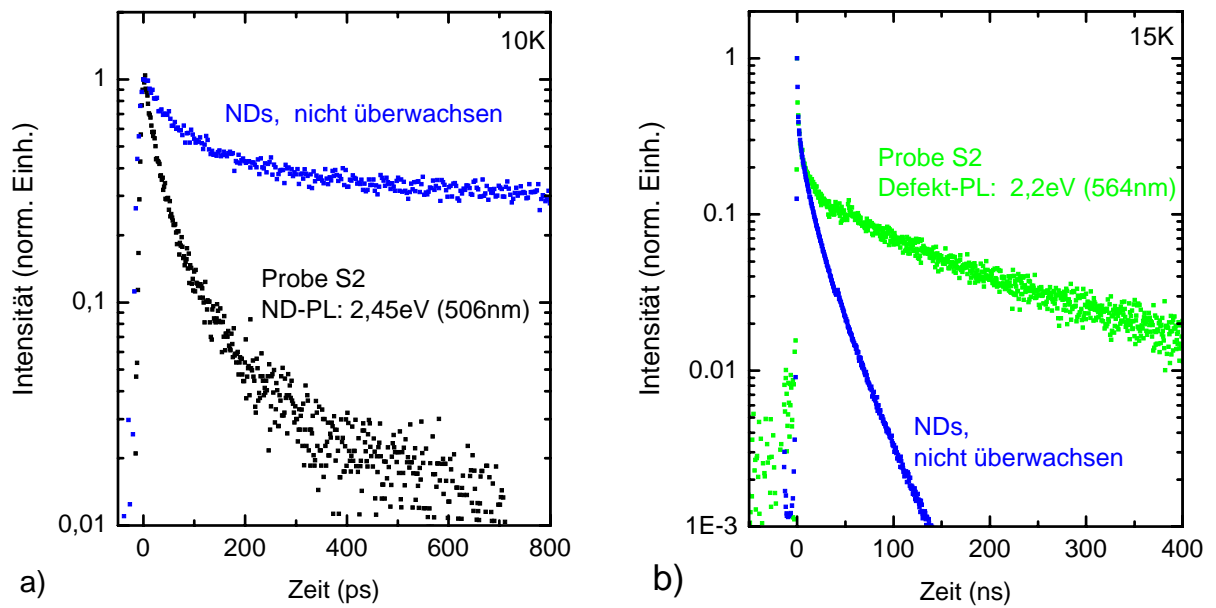


Abbildung 8.4: *Strahlende Lebensdauer der PL von epitaktisch überwachsenen NDs (S2) bei gepulster Anregung mittels eines frequenzverdoppelten Ti:Sa Lasers. a) ND-PL (detektiert mittels streak camera bei 2,45eV) und b) PL-Dynamik bei 2,2eV detektiert mittels Einzelphotonenzählung (siehe Pfeile in Abb. 8.3b). Als Referenz ist die Intensitätsabnahme derselben Sorte nicht überwachsenen Nanodots eingetragen.*

Die multiexponentiell verlaufende PL-Abnahme der Nanodots in der Struktur S2 (Abb.

8.4a, schwarz) besteht aus einem schnellen beginnenden Zerfall, gefolgt von Zerfallszeiten mit größerer Zeitkonstante. Die strahlende Lebensdauer der PL von epitaktisch Überwachsenen Nanodots ist gegenüber den nicht eingebetteten Nanodots deutlich kürzer. Dies kann damit erklärt werden, dass die Oberflächendefekte der Nanodots durch die ZnSe-Matrix passiviert worden sind, was die Rekombinationsrate der Ladungsträger in den Nanodots deutlich erhöht. Zudem wird das optische Übergangsdipolmoment durch das Eindringen der Elektron- und Lochwellenfunktion in das umgebende Barrierenmaterial verändert. Möglich ist auch, dass sich die zeitliche PL-Dynamik aus der strahlenden Lebensdauer der Nanodots und der Transferzeit zwischen Nanodot und dem Substrat zusammensetzt. Die strahlende Lebensdauer der Lumineszenz bei 2,2eV (Abb. 8.7b) ist deutlich länger, da es sich um Ladungsträgerrekombinationen in intrinsischen Defekten mit geringer Rekombinationsrate handelt.

In Abbildung 8.5 ist die Nanodot-PL diesmal bei kontinuierlicher Laseranregung (HeCd, 325nm,  $50\text{Wcm}^{-2}$ ) in Abhängigkeit der Beleuchtungsdauer dargestellt. Es handelt sich dabei um eine zur Probe S2 vergleichbare Struktur mit 7nm Deckschichtdicke. Als Referenz ist der zeitliche Verlauf der PL von im UHV bei 240°C getemperten und nicht eingebetteten ND auf ZnSe eingetragen (rot). Der Intensitätsabfall bei fortdauernder Anregung der getemperten Nanodots ist aus Kapitel 5.2 bekannt. Die Anregungsleistungsdichte ist mit  $50\text{Wcm}^{-2}$  doppelt so groß wie bei den Experimenten in Abb. 5.5. Die NDs ohne Deckschicht degradieren aufgrund von Photooxidation [63], wohingegen die überwachsenen NDs eine Zunahme des Luminezenzsignal mit fortschreitender Laseranregung zeigen. Die ZnSe-Matrix schützt damit die Nanokristalle gegen photochemische Reaktionen. Es kann kein Luftsauerstoff mehr mit dem Material der Nanokristalle reagieren und es werden keine nichtstrahlende Rekombinationskanäle auf der ND-Oberfläche erzeugt. Die PL-Effizienz der Nanodots wird durch die Laserstrahlung sogar noch erhöht. Dieser zum Photobleichen gegenteilige Effekt, die photoinduzierte Aktivierung, wurde bereits von Cordero et al. [84] beobachtet: Mit fortschreitender Laseranregung kommt es zu einer Verstärkung des Fluoreszenzsignals von CdSe(ZnS)-Nanodots, die sich im Dunkelzustand befanden. Die NDs werden durch Laserbestrahlung wieder optisch aktiv, was



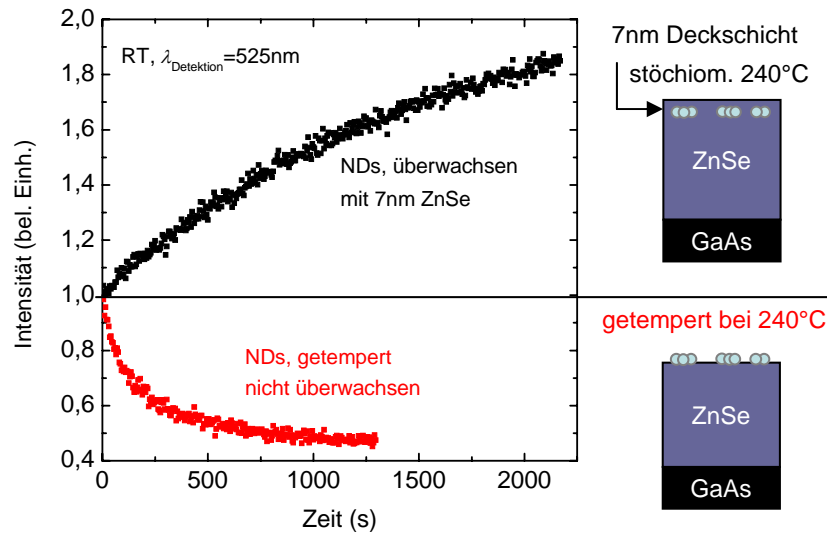


Abbildung 8.5: Zeitaufgelöste Intensitätsverläufe der Nanodot-PL bei kontinuierlicher Laseranregung von bei 240°C stöchiometrisch überwachsenen Nanodots (schwarz) und von bei 240°C getemperten ND auf ZnSe ohne ZnSe-Deckschicht (rot). Die PL-Intensität der epitaktisch überwachsenen NDs nimmt zu ( $\text{HeCd}$ ,  $50\text{Wcm}^{-2}$ ).

durch eine lichtinduzierte Rekonstruktion der ND-Oberfläche und Ausheilung von Defekten erklärt wird. Dabei hat die ND-Umgebung einen Einfluss auf die photoinduzierte Aktivierung. NDs in trockener Stickstoffatmosphäre zeigen nicht den Aktivierungsprozess, im Gegensatz zu NDs in Luft. Die Erklärung ist, dass die Passivierung der ND-Oberfläche mit Wassermolekülen aus der Luftfeuchtigkeit erfolgt. In unserem Fall sind die NDs keiner Atmosphäre ausgesetzt sondern in ZnSe integriert. Das heißt, die Defekte in der neuen, kristallinen Umgebung stehen im Zusammenhang mit der photoninduzierten Aktivierung. Durch das lokale Tempern mittels der Laserbestrahlung kommt es zu einer Ausheilung dieser Defekte am Interface Nanokristall/ZnSe-Matrix. Diese dienen dann nicht mehr als nichtstrahlende Rekombinationskanäle für die Ladungsträger. Die Laserbehandlung der ND-Strukturen nach dem Wachstum verbessert also die optische Lumineszenzausbeute der eingebetteten Nanodots. Weitere Experimente zeigten, dass durch die Laserbehandlung die energetische Lage des PL-Peaks der überwachsenen NDs auch nicht verändert wird. Der nachträgliche Ausheilprozess ist damit genauso wichtig wie das eigentliche überwachsen der NDs.

Das Verhalten der PL von epitaktisch überwachsenen Nanokristallen mit unterschiedlichen ZnSe-Deckschichtdicken wird im Folgenden an überwachsenen Nanorods untersucht. Da bei diesen Proben die PL-Intensität von der Probenstelle abhängt (Anzahl der NR-Agglomerate), lässt sich eine Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Dicke der ZnSe-Deckschicht nicht eindeutig verifizieren. Um jedoch eine qualitative Aussage über die Lumineszenzeffektivität in Abhängigkeit der Deckschichtdicke zu machen, wurden NRs mit 35nm Länge und 7nm Durchmesser mit einer ZnSe-Deckschicht unterschiedlicher Dicke überwachsen. Abbildung 8.6 zeigt die  $\mu$ -PL Spektren der aus Kapitel 7 bekannten Proben mit NR2: 6nm, NR3: 12nm und NR4: 20nm Schichtdicke. Als Referenz ist die PL der nicht überwachsenen NRs eingetragen.

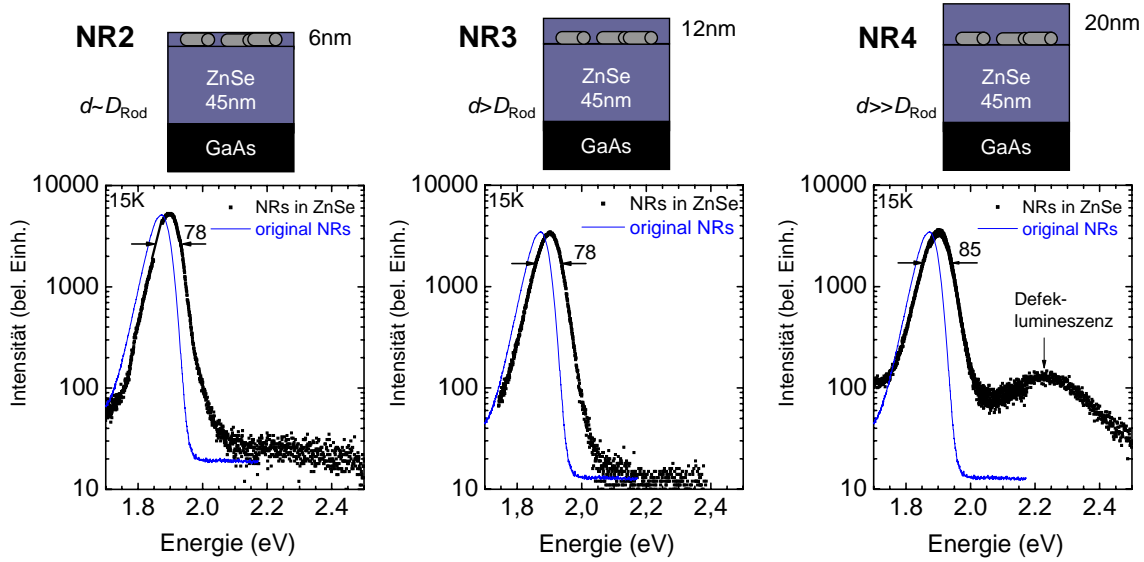


Abbildung 8.6:  $\mu$ -PL Spektren von überwachsenen Nanorods mit NR2: 6nm, NR3: 12nm und NR4: 20nm ZnSe-Deckschichtdicke. Jedes Diagramm zeigt  $\mu$ -PL Spektren der epitaktisch überwachsenen NRs und die PL der nicht überwachsenen NRs (blau). Die Halbwertsbreiten sind in meV angegeben.

Die Proben NR2 und NR3 mit  $d=6\text{nm}$  ZnSe-Deckschichtdicke ( $d \sim D_{NR}$ ) und  $d=12\text{nm}$  ZnSe-Deckschichtdicke ( $d > D_{NR}$ ) zeigen starke PL bei 1.9eV von den Nanorods mit einer Halbwertsbreite von 78meV. Die PL ist gegenüber den nicht überwachsenen NRs rotverschoben, was auf Änderungen des energetischen Confinements oder Änderungen der Oberflächenzustände der NR aufgrund des umgebenden ZnSe zurückgeführt wird. Im

PL-Spektrum der Probe NR4 mit 20nm ZnSe-Deckschichtdicke ( $d \gg D_{NR}$ ) ist ebenfalls die PL der NRs und gleichzeitig Lumineszenz bei 2.25eV zu sehen (vgl. Abb. 8.3, PL-Spektren von epitaktisch überwachsenen NDs). Die Halbwertsbreite der NR-PL ist um 10% auf 85meV gestiegen.

Diese zusätzliche Lumineszenz lässt sich wieder auf intrinsische Defekte innerhalb der ZnSe-Deckschicht zurückführen. Das kann durch die strahlende Lebensdauer dieser PL von einigen hundert Nanosekunden begründet werden. Alle überwachsenen Proben emittieren starke NR-PL. Erst mit steigender ZnSe-Deckschichtdicke tritt Defektlumineszenz bei 2,25eV im PL-Spektrum hervor.

Abbildung 8.7 zeigt die NR-PL Dynamik bei gepulster Anregung für die verschiedenen CdSe/ZnSe Halbleiterstrukturen. Es handelt sich dabei um zeitaufgelöste PL-Messungen an den NR-Proben NR2 mit 6nm und NR4 mit 20nm ZnSe Deckschichtdicke. Desweiteren ist die PL-Dynamik derselben Sorte Nanorods (NR650, nicht überwachsen) und von CdSe/ZnSe SK-QDs als Referenz eingetragen.

Die PL-Dynamik der epitaktisch überwachsenen NRs ist genauso wie bei den überwachsenen NDs multiexponentiell. Sie besteht aus einem schnellen beginnenden Zerfall, gefolgt von einer Zerfallszeit, welche im Vergleich zu den SK-QDs kürzer ist. Die PL der nicht überwachsenen NRs weisen auch hier eine deutlich längere Abklingzeit im Gegensatz zur PL von den überwachsenen NRs auf. Die strahlende Lebensdauer der Probe NR2 mit 6nm ZnSe-Deckschichtdicke ist im Vergleich zur Probe NR4 mit 20nm ZnSe zu Beginn kürzerer. Dies lässt sich damit erklären, dass die Defektdichte in der Probe NR2 mit der dünnen Deckschicht geringer ist, womit die Rekombinationsrate der Ladungsträger in den Nanorods erhöht wird. Damit ist auch am Beispiel der Nanorod-Strukturen gezeigt worden, dass die ZnSe-Kristallmatrix das zeitliche Verhalten der Lumineszenz von überwachsenen NRs beeinflusst. Die strahlende Lebensdauern der SK-QDs (einigen hundert Pikosekunden) und die der nicht überwachsenen NRs (einige Nanosekunden) in Abbildung 8.7 ist mit den bekannten Werten aus der Literatur vergleichbar [73, 86].

Erstmalig wurden in dieser Arbeit kolloidale Nanokristalle in eine epitaktische ZnSe-

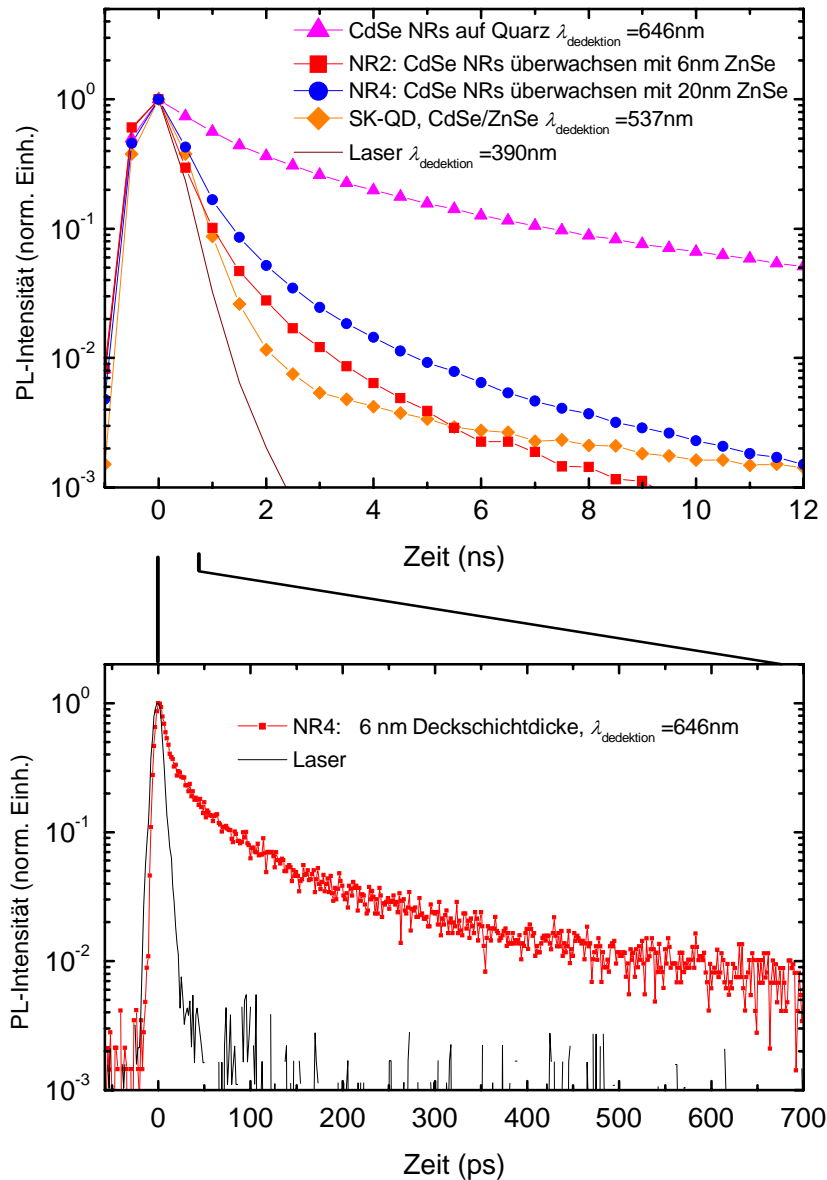


Abbildung 8.7: Zeitaufgelöste PL von verschiedenen Halbleiter-Nanostrukturen: CdSe-Nanorods ( $L=35\text{nm}$  lang,  $\emptyset=7\text{nm}$ ) nicht überwachsen (Dreiecke), epitaktisch überwachsene NRs: NR2 mit 6nm (Quadrate) und NR4 mit 20nm ZnSe-Deckschichtdicke (Punkte). Als Referenz ist das zeitliche Verhalten von CdSe/ZnSe SK-QDs (Rauten) und der Laserstrahlung eingezeichnet (Linie). a) PL-Detektion unter Verwendung von Einzelphotonenzählung (Auflösung 500ps) und b) Detektion mittels streak camera (Auflösung 20ps). Die Detektion ist im Maximum der jeweiligen PL-Emissionsspektren durchgeführt worden.

Matrix eingebettet und deren grundlegenden optischen Eigenschaften sowohl von relaxierten ZnSe-Strukturen mit individuellen Nanokristallen als auch von verspannten ZnSe-Strukturen mit NK-Agglomeraten vorgestellt. Die Lumineszenzausbeute von überwachsenen individuellen Nanokristallen in den hier gefertigten Strukturen ist so gering, dass diese nicht detektiert werden konnte. Die PL-Spektren sind von der Lumineszenz zwischen 2 und 2,4eV dominiert, welche durch intrinsische Defekte, z.B. Verunreinigungen oder beispielweise Zn-Leerstellen in der kristallinen Umgebung der individuellen Nanokristalle erzeugt wird. Bei relaxierten Schichten mit dicker ZnSe-Deckschicht (400nm) ist desweiteren die Lumineszenz aus ausgedehnten Versetzungen in der Deckschicht (Y-Linie) besonders intensiv.

NK-Agglomerate in verspannten Strukturen hingegen zeigen, wenn sie unter stöchiometrischen Bedingungen überwachsen werden, deutliche Lumineszenz sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 10K. Bei epitaktisch überwachsenen Nanokristallen mit ZnSe-Deckschichtdicken  $d \gg D$  tritt Defektlumineszenz bei 2,2eV bis 2,25eV auf. Zeitaufgelöste PL-Messungen haben ergeben, dass die strahlende Lebensdauer von epitaktisch überwachsenen Nanokristallen (Nanodots sowie Nanorods) gegenüber den nicht überwachsenen Nanokristallen deutlich kürzer ist. Die Unterdrückung von photochemischen Reaktionen der Nanokristalle aufgrund einer Oberflächenpassivierung durch die ZnSe-Matrix ist durch Langzeitexperimente mit kontinuierlicher Laseranregung nachgewiesen. Die Lumineszenzausbeute der Nanokristalle lässt sich zusätzlich durch photoinduzierte Aktivierung verstärken. Dabei werden durch lokales Tempern der Strukturen mittels Laserstrahlung Defekte an der Grenzfläche Nanokristalle/ZnSe-Matrix ausgeheilt, die danach nicht mehr als nichtstrahlende Rekombinationszentren für die Ladungsträger dienen.

Bevor eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit erfolgt, werden im nächsten Kapitel noch die strukturellen und optischen Eigenschaften der verspannten Strukturen mit überwachsenen Nanokristallen und der selbst organisiert gewachsenen SK-QDs miteinander verglichen. Die Vor- und Nachteile der neuen Herstellungsmethode von epitaktisch überwachsenen Nanokristallstrukturen gegenüber dem derzeit noch

standardmäßig angewendeten Stranski-Krastanow Wachstumsverfahren werden verdeutlicht.

## **9 Vergleich der epitaktisch überwachsenen Nanokristalle mit SK-Strukturen**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig kolloidale CdSe-Nanokristalle in eine epitaktische ZnSe-Matrix integriert. Die Eigenschaften epitaktisch überwachsenen NK wie Größe, Größenverteilung und die optische Durchstimmbarkeit werden in diesem Kapitel mit denen von CdSe SK-QDs verglichen.

### **9.1 Herstellung der CdSe/ZnSe-Quantenpunktproben**

Die CdSe-Quantenpunkte können entweder in einem selbstorganisierten Stranski-Krastanow Prozess oder nasschemisch in einer kolloidalen Synthese erzeugt werden. Die kolloidalen NK werden außerhalb des UHV auf eine ZnSe- BUFFERSCHICHT aufgetragen und danach in der MBE-Anlage mit ZnSe unter stöchiometrischen Flussverhältnissen von Zn:Se überwachsen. Abbildung 9.1a-c zeigt RHEED-Bilder, aufgenommen während oder nach den einzelnen Herstellungsschritten (Probe S2). Das Bild 9.1a der ZnSe-Bufferoberfläche lässt auf ein zweidimensionales Wachstum schließen. Im RHEED-Bild 9.1b sind Punktreflexe aufgrund der Anwesenheit von NK-Agglomeraten zu erkennen. Es wurde nach der ex situ Deposition und dem Überwachsen mit einer 2,5nm dicken ZnSe-Schicht aufgenommen. Am Ende des Deckschichtwachstums ist die Oberfläche wieder zweidimensional

(Streifenmuster in Abb. 9.1c).

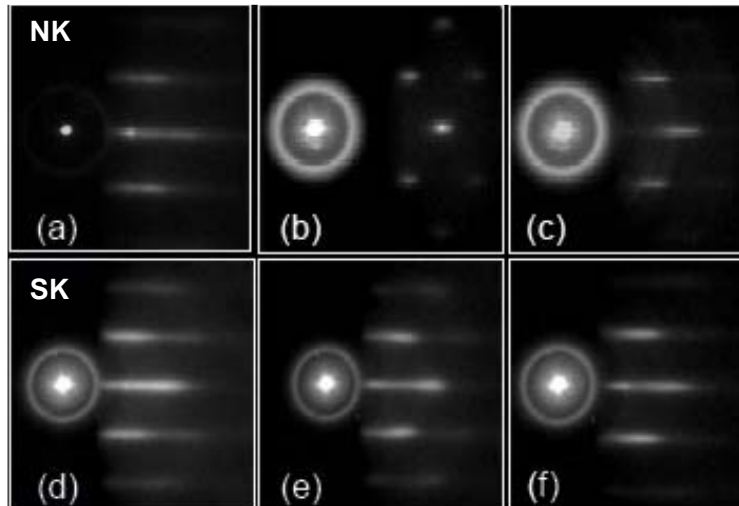


Abbildung 9.1: *RHEED-Bilder, aufgenommen während der Herstellung von epitaktisch überwachsenen Nanokristallen und Stranski-Krastanow Quantenpunkten. (a) ZnSe-Bufferschicht vor der NK-Deposition, (b) nach dem Auftragen der Nanokristalle und einer 2,5nm dicken ZnSe-Deckschicht und (c) am Ende des Deckschichtwachstums (22nm ZnSe, 240°C). (d) Oberfläche einer 2,8ML dicken CdSe-Schicht auf ZnSe bei 260°C, (e) nach der Quantenpunktformation bei 340°C und (f) nach dem Überwachsen.*

Die SK-Wachstum verläuft selenreich und ohne Unterbrechung im UHV [11, 12]. Die RHEED-Bilder 9.1d-f geben die Informationen der Oberflächenbeschaffenheit während der SK-QD Herstellung wieder. Dabei zeigt das Bild 9.1d das Elektronenbeugungsmuster von einer CdSe-Oberfläche bei 260°C (2,8ML CdSe auf ZnSe). Die Oberfläche ist zweidimensional. Nach einer Temperaturerhöhung auf 340°C erscheinen im Bild 9.1e punktförmige Reflexe die von den räumlich ausgedehnten SK-QDs verursacht werden. Im letzten Schritt werden auch diese SK-QD mit ZnSe epitaktisch überwachsen und die Oberfläche wird wieder zweidimensional (Abb. 9.1e).

Die Oberflächenbeschaffenheit während der einzelnen Fertigungsschritte ist bei beiden Prozessen (NK und SK) gleich.



## 9.2 Quantenpunktdichte in den CdSe/ZnSe-Strukturen

Die Dichte der NK hängt vom Verspannungszustand der ZnSe-Bufferschicht und der Depositionsmethode ab. Sie konnte für individuelle NK auf relaxiertem ZnSe bis zu  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  minimiert werden. Ein Beispiel für individuelle NK auf relaxiertem ZnSe ist in der Abbildung 9.2a zu sehen. Auf verspanntem ZnSe sammeln sich die NK nur Agglomerate an (Abbildung 9.2b).

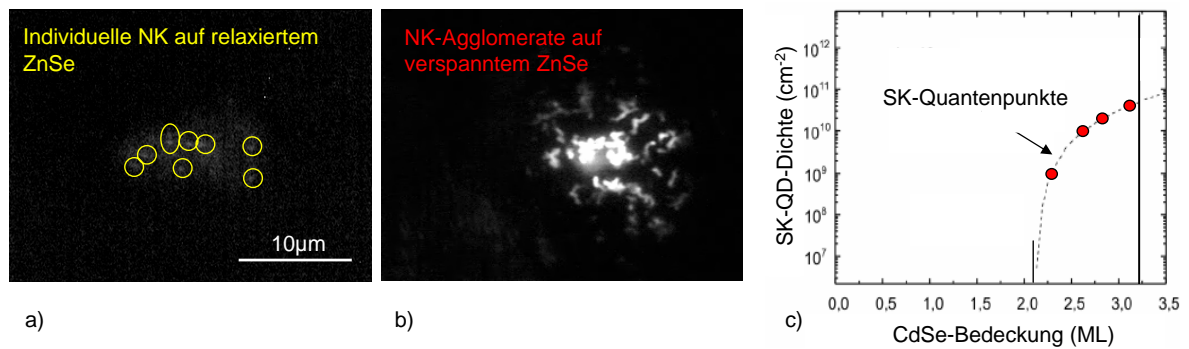


Abbildung 9.2: a) Nanokristalle auf relaxiertem ZnSe mit einer Dichte von  $1,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . b) NK-Agglomerate auf verspannten ZnSe. c) Quantenpunktdichte innerhalb von SK-Proben in Abhängigkeit der CdSe-Bedeckung.

Der thermodynamische SK-Formationsprozess ist nur bei einer CdSe-Bedeckung von 2,1 bis 3,1ML möglich. In Abbildung 9.2b ist die SK-Dichte über der Anzahl der CdSe-Monolagen aufgetragen. Die Dichte der SK-Quantenpunkte liegt zwischen  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  und  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  und kann nicht weiter variiert werden [12].

## 9.3 Quantenpunktgröße und Größenverteilung

Die Größe und Form der CdSe-Nanokristalle kann während der kolloidalen Synthese beeinflusst werden. Die Monomerkonzentration in der Reaktionsflüssigkeit bestimmt die Wachstumsgeschwindigkeit auf den verschiedenen Nanokristallfacetten und damit deren Form (Nanodot oder Nanorod) [41]. Der Durchmesser hängt von der Wachstumszeit im Reaktionsgefäß ab. CdSe-Nanodots mit einem Durchmesser von 1,5 bis zu 10nm können

synthetisiert werden.

Die selbstorganisierten SK-QDs haben auf der anderen Seite einen mittleren Durchmesser von 16nm. Abbildung 9.3 zeigt 10K PL-Spektren von SK-QDs und überwachsenen NK bei 10K. Mit steigender CdSe-Monolagenbedeckung erfolgt eine Rotverschiebung der PL von SK-QDs (Abb. 9.3a), welche allerdings nur zwischen 2,6eV (2,3ML CdSe) und 2,4eV (3,1ML CdSe) variierbar ist [11]. Wie in Abbildung 9.3b ersichtlich, deckt im Gegensatz dazu die PL der überwachsenen Nanokristalle mit unterschiedlicher Größe (und Form) einen weiten Bereich des optischen Spektrums ab.

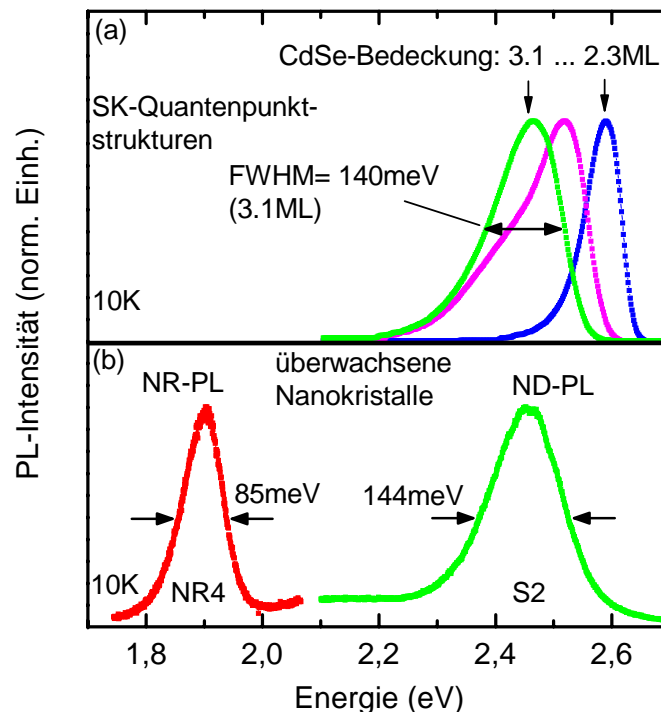


Abbildung 9.3: Photolumineszenzspektren bei 10K von a) SK-QDs mit unterschiedlicher CdSe-Monolagenbedeckung und b) überwachsenen Nanorods (Probe NR4) und Nanorod (S2).

Die Halbwertsbreite des PL-Peaks ist mit der Größenverteilung der Quantenpunkte korreliert. Sie beträgt bei den überwachsenen NK 85meV bis 150meV und ist mit der PL-Halbwertsbreite von SK-QD vergleichbar oder sogar geringer.

Beide Herstellungsmethoden von Quantenpunktproben sind grundverschieden und

weisen Vor- sowie Nachteile auf. Das Überwachsen von Nanokristallen erlaubt es, die Lumineszenzeigenschaften und Quantenpunktdichten über weite Bereiche zu variieren. Auf der anderen Seite muss der epitaktische Wachstumsprozess für die Deposition der NK auf der ZnSe-Oberfläche unterbrochen werden. Das SK-Wachstum mittels MBE findet vollständig und ohne Unterbrechung im UHV statt. Es erlaubt allerdings keine unabhängige Einflussnahme auf die physikalischen Eigenschaften dieser selbstorganisiert gewachsenen Quantenpunkte.



# 10 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Forschungsgebiete erfolgreich zusammengeführt: die flexible, kolloidale Nanokristallchemie und die Halbleitertechnologie (MBE). Zum ersten Mal wurden kolloidale CdSe-Nanokristalle mit ZnSe überwachsen. Damit ist eine neue Methode zur Herstellung von Halbleiter-Schichtstrukturen, die QDs enthalten, realisiert worden.

Zur Herstellung von epitaktisch überwachsenen Nanokristallen werden außerhalb der MBE-Kammer ZnSe- BUFFerschichten mit einer NK/Pyridin-Dispersion benetzt. Das Pyridin verdampft und die NK bleiben auf der Oberfläche zurück. Mittels Spincoating lassen sich so individuelle NK mit einer Dichte von  $1,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  auf relaxierten ZnSe- BUFFerschichten aufgetragen. Auf verspanntem ZnSe bilden die Nanokristalle Agglomerate, unabhängig von der Depositionsmethode.

Es wurde gezeigt, dass die Herstellung von Schichtstrukturen mit MBE und die kolloidale Nasschemie miteinander kompatibel sind, sofern die Qualität der Trägerlösung Pyridin hoch ist. Nur bei Verwendung von Pyridin 99,9+% (biotechnology grade) kommt es nicht zu optisch aktiven Kristallverunreinigungen aufgrund organischer Lösungsmittelrückstände. Die optischen Eigenschaften der NK auf den ZnSe-Oberflächen bleiben weiterhin erhalten, wenn sie für das Überwachsen im UHV ohne Selengegendruck aufgeheizt (240°C bis 300°C) werden.

Die ZnSe-Deckschicht wächst epitaktisch, wenn während des Wachstums die molekularen Flüsse von Se und Zn ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1 bilden. Sowohl individuelle NK als auch NK-Agglomerate lassen sich in eine ZnSe-Kristallmatrix in-

tegrieren. Der epitaktische Charakter der ZnSe-Deckschicht wurde mit RHEED- und HRTEM-Untersuchungen gezeigt.

Von den überwachsenen, individuellen Nanokristallen ist aufgrund deren geringer Dichte keine PL detektierbar. Die mit ZnSe überwachsenen NK-Agglomerate hingegen lumineszieren sehr stark, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen. Ihre strahlende Lebensdauer ist im Vergleich zu den nicht überwachsenen NK kleiner. Das liegt an der Passivierung von haftstellenartigen Defekten auf den NK-Oberflächen durch die ZnSe-Kristallmatrix. Mit PL-Messungen und HRXRD-Analysen wurde nachgewiesen, dass Versetzungen und intrinsische Defekte in der ZnSe-Deckschicht durch einen thermischen Temperprozess und durch Laserbestrahlung ausgeheilt werden können. NK-Agglomerate als optisch aktives Material in ZnSe-Strukturen haben großes Potential für die Realisierung von photonischen Bauelementen. Sie eignen sich als Basisstrukturen für LEDs und eingebettet in Resonatoren für Laserdioden.

Die Lumineszenzeigenschaften der epitaktisch überwachsenen Nanokristalle können durch die Materialwahl und die NK-Größe beliebig variiert werden. Das ist ein entscheidender Vorteil gegenüber SK-Quantenpunktstrukturen, auch wenn ein Teil der Herstellung der neuartigen Strukturen außerhalb der MBE-Anlage stattfindet.

# Literaturverzeichnis

- [1] U. Woggon, D. Schikora, K. Lischka, E. Herz, and M. V. Artemyev, “Verfahren zur Integration von kolloidal erzeugten Nanopartikeln in epitaktische Schichten” EU-Patent Application 102004008065.8
- [2] “Physics of II-VI and I-II Compounds, Semimagnetic Semiconductors”, Landolt Börnstein New Series Nr. 17b, Chap. II-VI compounds, edited by O. Madelung (Springer-Verlag, Berlin 1982).
- [3] M. Grundmann, N.N. Ledentsov, R. Heitz, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.Y. Egorov, M.V. Maximov, P.S. Kopev, Zh.I. Alferov, A.O. Kosogov, P. Werner, J. Heydenreich, U. Gödele, Proc. 8th Int. Conf. On Indium Phosphide and Related Materials (IPRM-9), IEEE Catalog, 738 (1996).
- [4] F.C. Frank and J.H. Van der Merwe, “One-dimensional dislocations: I. static theory”, Proc. R. Soc. London, Series A 198, 205-216 (1949).
- [5] M. Volmer and A. Weber, “Germ-formation in oversaturated figures”, Z. Physik. Chem. 119, 277-301 (1926).
- [6] I.N. Stranski, L. Krastanow, Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaften Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Abteilung II b 146, 797 (1937).
- [7] L. Bouzaene, B. Ilahi, L. Sfaxi, F. Hassen, H. Maaref, O. Marty, J. Dazord, “Tu-

- ning vertically stacked InAs/GaAs quantum dot properties under spacer thickness effects for 1.3  $\mu\text{m}$  emission”, *Appl. Phys. A* 79, 587-591 (2004).
- [8] M. Strassburg, J. Christen, M. Dworzak, R. Heitz, A. Hoffmann, M. Bartels, K. Lischka, and D. Schikora, “Analysis of Quantum Dot Formation and Exciton Localisation in the (Zn, Cd)(S, Se) System”, *phys. stat. sol. (b)* 229, 529-532 (2002).
- [9] K. Ozasa and Y. Aoyagi, “Reversible transition between InGaAs dot structure and InGaAsP flat surface”, *Appl. Phys. Lett.* 71, 797-799 (1997).
- [10] R. Heitz, T. R. Ramachandran, A. Lalburge, Q. Xie, I. Mukhametzhanov, P. Chen, and A. Madhukar, “Observation of Reentrant 2D to 3D Morphology Transition in Highly Strained Epitaxy: InAs on GaAs”, *Phys. Rev. Lett.* 78, 4071-4074 (1997).
- [11] M. Strassburg, Th. Deniozou, A. Hoffmann, R. Heitz, U.W. Pohl, D. Bimberg, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gehrtsen, S. Schwedhelm, K. Lischka, and D. Schikora, “Coexistence of planar and three-dimensional quantum dots in CdSe/ZnSe structures”, *Appl. Phys. Lett.* 76, 685-687 (2000).
- [12] D. Schikora, S. Schwedhelm, D. J. As, K. Lischka, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, M. Strassburg, A. Hoffmann, and D. Bimberg, “Investigations on the Stranski-Krastanow growth of CdSe quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* 76, 418-420 (2000).
- [13] J. Renner, L. Worschech, A. Forchel, S. Mahapatra, K. Brunner, “CdSe quantum dot microdisk laser”, *Appl. Phys. Lett.* 89, 231104 (2006).
- [14] D. Schikora, S. Schwedhelm, I. Kudryashov, K. Lischka, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gehrtsen, M. Strassburg, A. Hoffmann, D. Bimberg, “Investigations on the formation kinetics of CdSe quantum dots”, *J. Cryst. Growth* 214/215, 698-702 (2000).
- [15] I. Daruka and A.L. Barabazi, “Dislocation-free island formation in heteroepitaxial growth: A study at equilibrium”, *Phys. Rev. Lett.* 79, 3708-3711 (1997).



- 
- [16] M. Bartels, “Self-assembled epitaxial growth of CdSe quantum dot structures”, Dissertation, Universität Paderborn (2003).
- [17] C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, and T. Betley, “Monodisperse 3d Transition-Metal (Co, Ni, Fe) Nanoparticles and their assembly into nanoparticle superlattices”, MRS Bulletin 26, 985 (2001).
- [18] W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, “Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals”, Chem. Mater. 15, 2854-2860 (2003).
- [19] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, “(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites”, J. Phys. Chem. B 101, 9463-9475 (1997).
- [20] J. Müller, “Elektrische Manipulation der Lichtemission von einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchen”, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München (2005).
- [21] C.B. Murray, D.J. Norris, and M.G. Bawendi, “Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites”, J. Am. Chem. Soc. 115, 8706-8715 (1993).
- [22] D. R. Larson, W. R. Zipfel, R. M. Williams, S. W. Clark, M. P. Bruchez, F. W. Wise, and W. W. Webb, “Water-Soluble Quantum Dots for Multiphoton Fluorescence Imaging in Vivo”, Science 300, 1434-1436 (2003).
- [23] X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. Haley, J. Treadway, J. Larson, N. Ge, F. Peale, and M. Bruchez, “Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots”, Nature Biotechnology 21, 41-46 (2003).
- [24] S. J. Rosenthal, “Bar-coding biomolecules with fluorescent nanocrystals”, Nature Biotechnology 19, 621-622 (2001).

- 
- [25] W. J. Parak, T. Pellegrino, and C. Plank “Labeling of cells with quantum dots”, *Nanotechnology* 16, R9-R25 (2004).
  - [26] D. Gerion, F. Pinaud, S. C. Williams, W. J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, “Synthesis and Properties of Biocompatible Water-Soluble Silica-Coated CdSe/ZnS Semiconductor Quantum Dots”, *J. Phys. Chem. B* 105, 8861-8871 (2001).
  - [27] J. K. Jaiswal, H. Mattoussi, J. M. Mauro and S. M. Simon, “Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates”, *Nature Biotechnology* 21, 47-51 (2003).
  - [28] M. Ackermann, M. A. Petruska, S. Kos, D. L. Smith, D. D. Koleske, and V. L. Klimov, “Energy-transfer pumping of semiconductor nanocrystals using an epitaxial quantum well”, *Nature* 429, 642-646 (2004).
  - [29] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, and M. G. Bawendi, “Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots”, *Science* 290, 314-317 (2000).
  - [30] J. Xu, and M. Xiao, “Lasing action in colloidal CdS/CdSe/CdS quantum wells”, *Appl. Phys. Lett.* 87, 173117 (2005).
  - [31] J. Roither, M. V. Kovalenko, S. Pichler, T. Schwarzl, and W. Heiss, “Nanocrystal-based microcavity light-emitting devices operating in the telecommunication wavelength range”, *Appl. Phys. Lett.* 86, 241104 (2005).
  - [32] V. Colvin, M. Schlamp, and A. P. Alivisatos, “Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer” *Nature* 370, 354-357 (1994).
  - [33] A. Rizzo, Y. Li, S. Kudera, F. Della Sala, M. Zanella, W. J. Parak, R. Cingolani, L. Manna, and G. Gigli, “Blue light emitting diodes based on fluorescent CdSe/ZnS nanocrystals”, *Appl. Phys. Lett.* 90, 051106 (2007).

- 
- [34] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, J. Roither, M. Kovalenko, G. Pillwein, and W. Heiss, “Hybrid Solar Cells Using HgTe Nanocrystals and Nanoporous TiO<sub>2</sub> Electrodes”, *Adv. Funct. Mater.* 16, 1095-1099 (2006).
- [35] A. Hagfeldt and M. Graetzel, “Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems”, *Chem. Rev.* 95, 49-68 (1995).
- [36] \*G. Konstantatos, I. Howard, A. Fischer, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina, and E. H. Sargent, “Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors”, *Nature* 442, 180-183 (2006).
- [37] M. D. Fischbein and M. Dendic, “CdSe nanocrystal quantum-dot memory” *Appl. Phys. Lett.* 86, 193106 (2005).
- [38] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto, “Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature”, *Nature* 406, 968-970 (2000).
- [39] M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray, M. G. Bawendi, “Electrospray organometallic chemical vapor deposition: A novel technique for preparation of II-VI quantum dots composites”, *Appl. Phys. Lett.* 65, 2796-2797 (1994).
- [40] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, “Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility”, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 7019-7029 (1997).
- [41] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A.P. Alivisatos, “Shape control of CdSe nanocrystals”, *Nature* 404, 59-61 (2000).
- [42] J. W. Haus, H. S. Zhou, I. Honma, and H. Komiyama, “Quantum Confinement in Semiconductor Heterostructure Nanometer-Size Particles”. *Physical Review B* 47, 1359-1365 (1993).

- 
- [43] S. Gaponenko, "Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals" Series; Cambridge Studies in Modern Optics, No. 23 (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [44] F. Koberling, "Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter-Nanokristallen" (Verlag Dr. Hut, München, 2001).
- [45] A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schooss, and H. Weller, "Preparation, Characterization, and Photophysics of the Quantum-Dot Quantum-Well System CdS/HgS/CdS", J. Phys. Chem. 98, 934-941 (1994).
- [46] T. Mayer-Kuckuk, "Atomphysik" (Teubner, B. G., Stuttgart, 1997).
- [47] L.E. Brus, "Electron Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State", J. Chem. Phys. 80, 4403- 4409 (1984).
- [48] H. M. Schmidt, and H. Weller, "Quantum Size Effects in Semiconductor Crystallites: Calculation of the Energy-Spectrum for the Confined Exciton", Chem. Phys. Lett. 129, 615-618 (1986).
- [49] Y. Kayanuma, "Wannier Exciton in Microcrystals", Solid State Commun. 59, 405-408 (1986).
- [50] M. Nirmal, D. J. Norris, M. G. Bawendi, Al. L. Efros, and M. Rosen, "Observation of the "dark exciton" in CdSe quantum dots", Phys. Rev. Lett. 75, 3728-3731 (1995).
- [51] U. Banin, C. J. Lee, A. A. Guzelian, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisato, W. Jaskolski, G. W. Bryant, A. L. Efros, and M. Rosen, "Size-dependent electronic level structure of InAs nanocrystal quantum dots: Test of multiband effective mass theory", J. Chem. Phys. 109, 2306-2309 (1998).

- 
- [52] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, “Numerical Recipes in C: the art of scientific computing” (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
  - [53] D. J. Norris and M. G. Bawendi, “Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots”, *Phys. Rev. B* 53, 16338-16346 (1996).
  - [54] D. Mügge, “Kolloidale Nanokristalle auf Halbleiteroberflächen”, Diplomarbeit, Universität Paderborn (2006).
  - [55] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, “Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals”, *Nature* 383, 802-804 (1996).
  - [56] T. D. Krauss, and L. E. Brus, “Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals”, *Phys. Rev. Lett.* 83, 4840-4843 (1999).
  - [57] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, and M. G. Bawendi, “Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots”, *Phys. Rev. B* 6320, 205316 (2001).
  - [58] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt, “Nonexponential -blinking- kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior”, *J. Chem. Phys.* 112, 3117-3120 (2000).
  - [59] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi, “Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots”, *Science* 287, 1011-1013 (2000).
  - [60] G. Schlegel, “Temperaturabhängige Fluoreszenzdynamik einzelner Halbleiternanokristalle”, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität in Mainz (2005).

- 
- [61] J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, “X- ray photoelectron spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface”, *J. Phys. Chem.* 98, 4109-4117 (1994).
- [62] A. Singha, A. Roy, “Quantitative analysis of thermal stability of CdSe/CdS core-shell nanocrystals under infrared radiation”, *J. Mater. Res.* 21, 1385-1389 (2006).
- [63] W. G. J. H. M. van Sark, P. L. T. M. Frederix, D. J. Van den Heuvel, H. C. Gerritsen, A. A. Bol, J. N. J. van Lingen, C. de Mello Donegá, and A. Meijerink, “Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B* 105, 8281-8284 (2001).
- [64] S. A. Empedocles, and M. G. Bawendi, “Influence of spectral diffusion on the line shapes of single CdSe nanocrystallite quantum dots”, *J. Phys. Chem. B* 103, 1826-1830 (1999).
- [65] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, and M. G. Bawendi, “Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots”, *Phys. Rev. Lett.* 85, 3301-3304 (2000).
- [66] F. Koberling, A. Mews, G. Philipp, U. Kolb, I. Potapova, M. Burghard, and T. Basche, “Fluorescence spectroscopy and transmission electron microscopy of the same isolated semiconductor nanocrystals”, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1116-1118 (2002).
- [67] S. A. Empedocles, and M. G. Bawendi, “Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots”, *Science* 278, 2114-2117 (1997).
- [68] P. Palinginis, and H. L. Wang, “High-resolution spectral hole burning in CdSe/ZnS core/shell nanocrystals”, *Appl. Phys. Lett.* 78, 1541-1543 (2001).
- [69] P. Palinginis, S. Tavenner, M. Lonergan, and H. L. Wang, “Spectral hole burning and zero phonon linewidth in semiconductor nanocrystals”, *Phys. Rev. B* 67, 201307 (2003).

- 
- [70] S. A. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu, and M. G. Bawendi, "Photoluminescence from single semiconductor nanostructures", *Adv. Mater.* 11, 1243-1256 (1999).
- [71] P. G. Blome, M. Wenderoth, M. Hubner, R. G. Ulbrich, J. Porsche, and F. Scholz, "Temperature dependent linewidth of single InP/GaxIn1-xP quantum dots: Interaction with surrounding charge configurations", *Phys. Rev. B* 61, 8382-8387 (2000).
- [72] H. D. Robinson, and B. B. Goldberg, "Light-induced spectral diffusion in single self-assembled quantum dots", *Phys. Rev. B* 61, R5086-R5089 (2000).
- [73] B. Patton, W. Langbein, and U. Woggon, "Trion, biexciton, and exciton dynamics in single selfassembled CdSe quantum dots" *Phys. Rev. B* 68, 125316 (2003).
- [74] V. Türec, S. Rodt, O. Stier, R. Heitz, R. Engelhardt, U. W. Pohl, D. Bimberg, and R. Steingruber, "Effect of random field fluctuations on excitonic transitions of individual CdSe quantum dots", *Phys. Rev. B* 61, 9944-9947 (2000).
- [75] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, and H. Mariette, "Few-particle effects in single CdTe quantum dots", *Phys. Rev. B* 65, 121314 (2002).
- [76] M. Herman and H. Sitter, "Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status" (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- [77] K. Wolf, S. Jilka, A. Rosenauer, G. Schütz, H. Stanzl, T. Reisinger and W. Gebhardt, "High-resolution x-ray diffraction investigations of epitaxially grown ZnSe/GaAs layers", *J. Phys. D* 28, A120-A124 (1995).
- [78] W. Braun, "Applied RHEED" (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- [79] P. Gay, P.B. Hirsch and A.Kelly, "The estimation of dislocation densities in metals from X-ray data", *Acta Metal* 1, 315-319 (1953).
- [80] J. Gutowsky, N. Presser, G. Kudlek, "Optical properties of ZnSe epilayers and films", *phys. stat. sol. (a)* 120, 11-59 (1990).

- 
- [81] S. J. Chung, “Strukturprofilsimulation dicker Schichten in der optischen Lithographie mit DNQ-Novolak-basierenden Photoresists”, Dissertation, Forschungszentrum Karlsruhe (1998).
- [82] A. Garcia and J. E. Northrup, “First-principles study of Zn and Se stabilized ZnSe(100) surface reconstructions”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 12, 2678-2683 (1994).
- [83] J. J. Jasper, “Surface tension of pure liquid compounds”, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, No. 4, 841-1009 (1972).
- [84] S. R. Cordero, P. J. Carson, R. A. Estabrook, G. F. Strouse, and S. K. Buratto, “Photo-activated luminescence of CdSe quantum dot monolayers” *J. Phys. Chem. B*, 104, 12137-12142 (2000). 75
- [85] S. Doose, “Single-Molecule Characterization of Photophysical and Colloidal Properties of Biocompatible Quantum Dots” urn:nbn:de:bsz:16-opus-40508; <http://www.ub-uni-heidelberg.de/archiv/4050/> (2003).
- [86] U. Woggon, “II-VI Semiconductor Quantum Dots - Self -organized, epitaxially grown nanostructures”, in *Landolt-Börnstein New Series III/34C2, Semiconductor quantum structures: Optical properties*, edited by C. Klingshirn, Chap 5.6, pp. 348-393 (Springer-Verlag 2004).



# Probenliste

Probennummer	Bufferdicke	Benetzung	Deckschichtdicke
1108a	45nm	Pyridin 99,9% drop	20nm
1155a	45nm	Pyridin 99,9+% drop	20nm
1164a	45nm	ND525, 5E11 drop	20nm Se
1192	50nm	-	-
1193a	45nm	ND548, 5E11 drop	20nm Se
1194	45nm	-	-
1199a	45nm	Pyridin 99,9+% drop	22nm
1206a	45nm	ND525, 5E12 drop 240°C Se	-
1208a	45nm	NR670, 1E12 drop	20nm
1208b	45nm	NR670, 1E12 drop	12nm
1208c1	45nm	NR670, 1E12 drop	5nm
1208c2	45nm	NR670, 1E12 drop	1nm
1211a	45nm	ND525, 1E12 drop	22nm
1211b	45nm	ND525, 1E12 drop	22nm
1238d	45nm	ND525, 5E12 drop 240°C	-
1252a1	45nm	ND535, 5E12 drop	-
1252a2	45nm	ND525, 5E11 drop	7nm
1269	45nm	-	22nm
1270	45nm	Luft	22nm
1288a	45nm	ND525, 5E12 drop	-
1288ag	45nm	ND525, 5E12 drop 300°C	-
1306	100nm	-	-
1392a	45nm	ND535, 4E11 spin	-
1391	45nm	ND535, 4E11 spin	-
1403a	45nm	ND535, 4E11 drop	-

Probennummer	Bufferdicke	Benetzung	Deckschichtdicke
1406a	45nm	ND535, 4E11 spin	-
1411	45nm	ND535, 6E9 drop	-
1411b	45nm	ND535, 6E10 drop	-
1413	45nm	ND535, 6E9	-
1413b	45nm	ND535, 6E10	-
1414	45nm	ND535, 6E8	-
1426	1 $\mu$ m	ND535, 1,5E10 spin	-
1441ref	1 $\mu$ m	ND535, 1,5E10 spin	-
1441an	1 $\mu$ m	ND535, 1,5E10 spin 300°C 3min	-
1452ref	1 $\mu$ m	-	-
1452a	1 $\mu$ m	ND535, 1,5E10 spin	19nm
1452c	1 $\mu$ m	Pyridin 99,9+%	20nm
1457	1 $\mu$ m	-	-
1457a	1 $\mu$ m	ND535, 1,5E11 spin 300°C 10min	-
1525	2 $\mu$ m	-	-
1531b	4 $\mu$ m	NR535, 1E10 spin	40nm
1550	4 $\mu$ m	-	-
1548	4 $\mu$ m	-	-
1548a	4 $\mu$ m	ND535, 1,5E17 spin	400nm
1640	70nm	-	-
1655a	1 $\mu$ m	ND535, 1,5E9 drop	-
1655b	1 $\mu$ m	ND535, 1,5E9 spin	-
1655c	1 $\mu$ m	ND535, 1,5E10 drop	-
1655d	1 $\mu$ m	ND535, 1,5E10 spin	-
1655e	1 $\mu$ m	ND535, 1,5E11 drop	-
1655f	1 $\mu$ m	ND535, 1,5E11 spin	-
le003	GaAs	NR590, 5E12 drop	-

# Publikationen

1. U. Woggon, E. Herz, O. Schöps, M.V. Artemyev, **Ch. Arens**, N. Rousseau, D. Schikora, K. Lischka, D. Litvinov, D. Gerthsen, *Hybrid Epitaxial-Colloidal Semiconductor Nanostructures*  
Nano Lett. 5(3) (2005) 483-490
2. **Ch. Arens**, N. Roussau, D. Schikora, K. Lischka, O. Schöps, E. Herz, U. Woggon, D. Litvinov, D. Gerthsen and M.V. Artemyev *Colloidal Nanocrystals Integrated in Epitaxial Nanostructures: Structural and Optical Properties*  
phys. stat. sol. (c) 3, No. 4, 861-864 (2006)
3. **Ch. Arens**, O. Schöps, M.V. Artemyev, U. Woggon, K. Lischka and D. Schikora, *Self Organized Grown Stranski-Krastanow II-VI Quantum Dots vs. Colloidal Nanocrystals Integrated In Epitaxial Nanostructures*  
AIP Conf. Proc. 893, 1071 (2007)

# Tagungsbeiträge

- T1 Ch. Arens**, K. Lischka, D. Schikora, O. Schöps, U. Woggon, *Self Organized Grown Stranski-Krastanow II-VI Quantum Dots vs. Colloidal Nanocrystals Integrated In Epitaxial Nanostructures*  
28<sup>th</sup> Int. Conference on the Physics of Semiconductors, Wien, Österreich, 2006

**T2 Ch. Arens**, D. Mügge, M. Bartels, K. Lischka, D. Schikora, O. Schöps, M.V. Artemyev, U. Woggon, D. Litvinov, D. Gerthsen, *Integration of colloidal nanocrystals in epitaxial nanostructures*

Photon Mediated Phenomena, Network Meeting, Cambridge, England, 2006

**T3 Ch. Arens**, D. Mügge, K. Lischka, D. Schikora, O. Schöps, M.V. Artemyev, U. Woggon, *Deposition of Colloidal Nanocrystals on Semiconductor Surfaces: Optical properties*

DPG Frühjahrstagung, Dresden, 2006

**T4 Ch. Peitzmeyer**, S. Michaelis, P. Ester, **Ch. Arens**, A. Zrenner, D. Schikora, K. Lischka, *Single Photon emission from CdSe/ZnSe quantum dots*

DPG Frühjahrstagung, Dresden, 2006

**T5 Ch. Arens**, N. Rousseau, D. Schikora, K. Lischka, U. Woggon, E. Herz, O. Schöps, M.V. Artemyev, D. Litvinov, D. Gerthsen, *Colloidal Nanocrystals Integrated in Epitaxial Nanostructures: Structural and Optical Properties*

12<sup>th</sup> Int. Conference on II-VI Compounds, Warsaw, Polen, 2005

**T6 Ch. Arens**, N. Rousseau, A. Pawlis, D. Schikora, *Recent progress in the development of new II-VI microcavity device concepts*

Photon Mediated Phenomena, Network Meeting, Grenoble, Frankreich, 2005

**T7 Ch. Arens**, N. Rousseau, D. Schikora, K. Lischka, U. Woggon, E. Herz, O. Schöps, M.V. Artemyev, D. Litvinov, D. Gerthsen, *Hybrid Epitaxial-Colloidal Semiconductor Nanostructures*

DPG Frühjahrstagung, Berlin, 2005

**T8 N. Rousseau, Ch. Arens**, D. Schikora, *Optimisation of Bragg-mirror growth for*

*ZnSe based microcavities*

Photon Mediated Phenomena, Network Meeting, Paderborn, Deutschland, 2004

**T9 Ch. Arens**, A. Pawlis, A. Khartchenko, M. Bartels, D. Schikora, *Herstellung und Charakterisierung von (Zn,Mg)Se Schichten*

DPG Frühjahrstagung, Dresden, 2003



# Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Klaus Lischka für die Unterstützung, die Diskussionen und die Anregungen, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Derselbe Dank geht auch an Dr. D. Schikora und Apl. Prof. Dr. D. J. As, insbesondere für die vielen Diskussionen rund um das Wachstum der Halbleiter-Schichten sowie deren optische Charakterisierung.

Weiterhin geht mein Dank an alle Kolleg(inn)en, auf deren Unterstützung ich immer zählen konnte. Da ist als erstes das II-VI Team mit Dr. A. Pawlis, M. Panfilova, A. Zado, D. Mügge und Dr. E. M. Larramendi. Mein besonderer Dank gilt Dr. N. Rousseau aus Frankreich der mich in der erste Hälfte meines Promotionsstudium besonders tatkräftig unterstützt hat. Natürlich vergesse ich auch nicht die Kollegen aus der III-V Gruppe, allen voran Dr. J. Schörmann und Dr. S. Potthast sowie E. Tschumak und alle weiteren Studenten dieser Arbeitsgruppe. Meinem Bürokollegen S. Preuß danke ich besonders für die abwechslungsreichen Diskussionen und dem Austausch von so manchem zuckerhaltigen Lebensmittel.

Speziell erwähnt werden müssen die weiteren Mitarbeiter(innen) unserer Gruppe und des Departments Physik, die den formellen und technischen Teil der Arbeit unterstützt haben. Dazu zählen Frau I. Zimmermann, S. Igges, B. Volmer, R. Winterberg, J. Pauli und die Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von W. Hartung.

Frau Prof. Dr. U. Woggon und deren Mitarbeitern danke ich ich für die gute Zusammenarbeit, insbesondere aber O. Schöps für die regen Diskussionen am Telefon und per e-mail. Er hat sich zudem für die Durchführung der  $\mu$ -PL-Untersuchungen immer wieder Laborzeit erkämpfen können, um die Proben zu vermessen. Die kolloidalen Nanokristalle wurden von Dr. M. Artemyev und E. Herz hergestellt.

Dem Laboratorium für Elektronenstrahlmikroskopie der Universität Karlsruhe um Frau Prof. D. Gerthsen danke ich für die TEM-Untersuchungen.

Ohne die Geduld, die vielen aufmunternden Worte und die Liebe meiner Freundin Bianca wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Vielen Dank dafür.

Zuletzt bedanke ich mich bei meiner Familie für die Liebe, Ermutigung und Unterstützung in meinem bisherigen Leben.

Diese Arbeit wurde von der deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Schi 345) unterstützt.