

Elektrolumineszenz aus Nanopartikelschichten

Diplomarbeit zur
Erlangung des Grades eines
Diplomphysikers

Durchgeführt im Fachbereich Physik
der Universität Duisburg-Essen
am Lehrstuhl von Prof. Dr. A. Lorke,
betreut von Prof. Dr. C. Meier.

vorgelegt von
Jens Theis

Duisburg, im Januar 2009

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die optischen Eigenschaften von Si/SiO₂-Nanopartikel durch Anregung mittels hoher elektrischer Felder untersucht. Dazu wurde ein Messaufbau entwickelt, welcher es ermöglicht, sowohl die von den Nanopartikeln ausgehende Photolumineszenz als auch deren Elektrolumineszenz zu messen.

Es wurden Silizium-Nanopartikel, welche einen mittleren Durchmesser von 4 nm aufweisen, mit Hilfe eines Nd:YAG-Laser zur Photolumineszenz angeregt, um die Eigenschaften der Nanopartikel vor und nach der Probenpräparation zu bestimmen. Dabei konnte gezeigt werden, dass durch das Tempern bei hohen Temperaturen ein Teil der Nanopartikel oxidiert wird und dadurch das Intensitätsmaximum der Photolumineszenz zu höheren Wellenlängen verschoben wird. Gleichzeitig stellt man eine starke Reduzierung der Intensität fest.

Bei der Präparation der Proben wurde als Gate-Elektrode eine Schicht aus Indiumzinnoxid verwendet, um ein leitfähiges und gleichzeitig optisch transparentes Gate zu erhalten. Dazu war es notwendig, die optischen und elektrischen Eigenschaften dieses Metalloxids zu bestimmen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Anregung der Silizium-Nanopartikeln zur Lumineszenz mit Hilfe elektrischer Felder möglich ist. Im Gegensatz zur Emission des Galliumarsenid-Substrats, welches durch den Franz-Keldysh-Effekt zu höheren Wellenlängen verschoben wird, wird das Intensitätsmaximum der von den Nanopartikeln ausgehenden Strahlung mit steigender Spannung zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Die Anregung der Nanopartikel zur Lumineszenz erfolgt dabei durch Stoßionisation von Elektronen am Kristallgitter, was zur Bildung von Elektron-Loch Paaren führt. Durch Berechnung der Bandstrukturen konnten außerdem die beobachteten gleichrichtenden Eigenschaften der Proben erklärt werden.

Abstract

In this diploma thesis, the optical properties of Si/SiO₂-nanoparticles were investigated by excitation via high electric fields. A measurement setup was developed which allows to measure both the photoluminescence as well as the electroluminescence emitted by the nanoparticles.

The silicon nanoparticles used in this work have a mean diameter of 4 nm. The particles were stimulated to photoluminescence by using a Nd:YAG laser in order to determine the change of the properties in the sample preparation process. It was shown that by tempering at high temperatures a part of the nanoparticles is oxidized and thereby the maximum intensity of photoluminescence is shifted to higher wavelengths. At the same time we notice a reduction in the measured photoluminescence intensity.

A thin film of indium tin oxide was used to create an optical transparent and electrical conductive gate electrode. Before integrating this material in the sample, it was necessary to determine the optical and electrical properties of the metal oxide.

It was shown that the excitation of silicon nanoparticles to luminescence is possible by using electrical fields. The wavelength of the maximum intensity of the nanoparticles is shifted towards shorter wavelengths by increasing electrical field. In contrast to this the maximum intensity of the GaAs-substrate is shifted towards higher wavelengths as a result of the Franz-Keldysh-Effect. The excitation of nanoparticles can be explained by impact ionisation by electrons accelerated in the high electrical field. This impact ionisation leads to the creation of electron-hole pairs. Rectifying properties of the samples were also observed. It was possible to explain this behavior by calculating the band structures of the samples.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Eigenschaften von Halbleitern	3
2.1.1	Direkte und indirekte Halbleiter	3
2.1.2	Photolumineszenz	5
2.1.3	Elektrolumineszenz	7
2.2	Eigenschaften von Nanopartikeln	9
2.2.1	Herstellung von Nanopartikeln	10
2.2.2	Quantenmechanische Effekte	11
2.3	Molekularstrahlepitaxie	13
2.3.1	Epitaktisches Wachstum	13
2.3.2	Heterostrukturen	15
3	Messaufbau	16
3.1	Aufbau für Messung von Photolumineszenz	16
3.1.1	Nd:YAG-Laser	19
3.1.2	Strahlteiler	19
3.1.3	Mikroskopobjektiv	23
3.1.4	Filter und Achromat	25
3.1.5	Spektrometer	25
3.2	Aufbau für Messung von Elektrolumineszenz	28
3.2.1	Probenhalter	28
3.2.2	Elektronik	29
4	Probenpräparation	31
4.1	Herstellung der Schattenmaske	31
4.2	Bestimmung der Ätztiefe	32
4.3	Charakterisierung von ITO-Schichten	33
4.3.1	Verarbeitung von ITO	34
4.3.2	Optische Eigenschaften	38
4.3.3	Elektrische Eigenschaften	39
4.4	Aufbau der Proben	41
4.4.1	Aufbringen der Nanopartikel	41
4.4.2	Aufdampfen der verschiedenen Schichten	44
4.4.3	Kontaktierung der Proben	46
5	Ergebnisse und Diskussion	49
5.1	Photolumineszenz-Messungen	49

5.1.1	Filter OG550	49
5.1.2	Galliumarsenid	51
5.1.3	Nanopartikel	53
5.1.4	Getemperte Nanopartikel	55
5.2	Elektrolumineszenz-Messungen	60
5.2.1	Galliumarsenid	60
5.2.2	Nanopartikel	64
5.2.3	Elektronische Eigenschaften	75
6	Zusammenfassung und Ausblick	82
7	Anhang	84
7.1	Die Galliumarsenid-Ätze	84
7.2	Parameter der Elektronenstrahlolithographie	84
7.3	Parameter der Photolithographie	85
7.3.1	Negativlack AZ1514	85
7.3.2	Positivlack AZ1518	85
7.4	Parameter der Aufdampfprozesse	86
7.4.1	Elektronenstrahlverdampfen	86
7.4.2	Thermisches Verdampfen	86
7.5	Aufbau der Schattenmaske	87
7.6	Simulationsdaten	88
8	Literatur	89

1 Einleitung

Silizium ist ein Halbleiter ohne den die fortgeschrittene Technisierung der Welt nicht denkbar wäre. Mit Anteil von 25,8 Gewichtsprozent an der Erdkruste steht dieses Material in unbegrenzter Menge zur Verfügung und wird auch in großen Mengen mit sehr hoher Reinheit produziert. Mit der Möglichkeit durch Dotierung mit verschiedenen Stoffen n- und p-leitendes Silizium herzustellen ist es optimal für den Einsatz in der Halbleitertechnik geeignet. Zusätzlich kann Silizium durch gezielte Oxidation in Siliziumdioxid, welches als Isolator von großer Wichtigkeit ist, überführt werden. Durch diese Eigenschaften und die lange Erfahrung im Umgang mit diesem Element wurde die Herstellung von hochintegrierten Schaltkreisen möglich. So wurden moderne Computerchips, die mittlerweile über eine Milliarde Transistoren enthalten, für jedermann erschwinglich. In allen elektronischen Geräten findet man auf Silizium basierende Bauteile, seien es CCD-Chips in Digitalkameras oder eben der Transistor in Schaltkreisen. Neben der Mikroelektronik findet Silizium in der Metallurgie und in der Photovoltaik Verwendung.

Silizium weist eine indirekte Bandlücke auf und ist aus diesem Grund für lichtemittierende Bauelemente wie Leuchtdioden, Laserdioden oder Photodioden nicht geeignet. Zum Einsatz kommen stattdessen Halbleiter mit direkter Bandlücke wie GaAsP, AlGaAs oder GaN. Diese III-V Verbindungshalbleiter sind im Gegensatz zu Silizium aufwendig, und damit entsprechend teuer, in der Herstellung. Zusätzlich sind diese Materialien nicht mit der vorherrschenden CMOS-Technik kompatibel.

Mit der Entdeckung, dass Siliziumcluster im Nanometerbereich eine starke Photolumineszenz im sichtbaren Bereich aufweisen, begann eine intensive Forschung auf dem Gebiet der Nanopartikel. Es wurde bald die Elektrolumineszenz von Silizium erforscht, welche eine direkte Emission der Nanopartikel durch elektrischen Strom ermöglicht. Damit rückt die Verwendung von Silizium für optoelektronische Bauelemente in dem Bereich des Möglichen.

Es sind viele Verwendungszwecke für Nanopartikel denkbar: farbige Leuchtdioden, Laser auf der Basis von Silizium oder biegsame Solarzellen sind nur einige Beispiele für die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten. Durch Ausnutzung des Effekts der Elektrolumineszenz lassen sich großflächige Folien herstellen, die zur energiesparenden Beleuchtung großer Flächen dienen können. Durch die Größe der Nanopartikel lässt die Lumineszenz in jeder gewünschte Farbe einstellen. Auf diese Weise kann man mit nur einem Material die gesamte Farbpalette herstellen. Durch Produktion der Partikel in einem Mikrowellenreaktor lassen sich großen Mengen Herstellen. Daher ist die weitere Erforschung der Eigenschaften von Nanopartikeln ein lohnendes Ziel.

Im Gegensatz zu den Arbeiten vieler anderer Gruppen, welche Siliziumnanopartikel durch Ionenimplantation in SiO_2 hergestellt haben, wurden die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel in einem Mikrowellenreaktor hergestellt. Um die Elektrolumineszenz dieser Partikel zu untersuchen werden sie in eine komplexe Probenstruktur eingebettet.

Die Arbeit selbst ist in folgende Kapitel gegliedert:

- Das zweite Kapitel handelt von den physikalischen Grundlagen. Es wird die Nanopartikel-Herstellung, deren elektronische Eigenschaften, sowie der bei Nanopartikeln auftretende „Quantum Confinement Effect“ erläutert. Anschließend wird auf die Grundlagen von Photo- und Elektrolumineszenz eingegangen.
- Im dritten Kapitel wird der für diese Arbeit entwickelte Aufbau zur Messung von Photo- und Elektrolumineszenz vorgestellt.
- Das vierte Kapitel handelt von der Probenpräparation. Insbesondere wird hier auf die Charakterisierung von Indiumzinnoxid eingegangen.
- Das fünfte Kapitel beinhaltet schließlich die in den Messungen erzielten Ergebnisse und deren Diskussion.
- Das sechste Kapitel fasst die Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Arbeiten.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Eigenschaften von Halbleitern

Isolierte Atome weisen ein diskretes Energiespektrum auf. Nähert man die Atome immer weiter an, so dass ein Festkörper entsteht, so bilden sich durch die Überlagerung der Wellenfunktionen der einzelnen Atome Energiebänder mit delokalisierten Zuständen. Dabei bilden sich Valenz- und Leitungsband.

Je nach Struktur dieser Bänder kann man Metalle, Halbleiter und Isolatoren unterscheiden. Bei Metallen sind die Bänder nur zum Teil mit den Ladungsträgern besetzt, worin die Ursache für die hohe elektrische Leitfähigkeit der Metalle liegt.

In Halbleitern ist das energetisch niedriger liegende Valenzband durch eine Energielücke vom Leitungsband getrennt. Innerhalb dieser Bandlücke genannten Energielücke können die Elektronen keine Zustände annehmen. Bei Halbleitern ist das Valenzband vollständig mit Elektronen besetzt und das Leitungsband unbesetzt. Durch thermische Anregung können Ladungsträger jedoch in das unbesetzte Leitungsband wechseln. Die Leitfähigkeit hängt dabei vom Verhältnis der Größe der Bandlücke und der thermischen Energie ab. Die Größe der Bandlücke liegt bei den meisten Halbleitern zwischen 0,5eV und 2,5eV. Weiterhin ist die Breite der Bandlücke von der Temperatur abhängig. Mit zunehmender Temperatur verändert sich der Abstand der Atome im Gitter, was sich in der thermischen Ausdehnung des Materials äußert. Durch den veränderten Abstand der Atome, ändert sich die Überlappung der Wellenfunktionen und dadurch auch die Bandstruktur. Die Besonderheit von Halbleitern liegt jedoch in der Tatsache, dass ihre Leitfähigkeit durch eine geringe Dotierung mit anderen Materialien um mehrere Größenordnungen verändert werden kann.

Isolatoren sind prinzipiell Halbleiter mit sehr großer Bandlücke. Dabei ist Übergang von Halbleitern zu Isolatoren fließend und man spricht bei Energielücken größer als 4 eV von Isolatoren.

2.1.1 Direkte und indirekte Halbleiter

Man unterscheidet zwischen direkten und indirekten Halbleitern. In Abbildung 2.1 kann man diesen Unterschied zwischen direkten und indirekten Halbleiter gut erkennen.

Liegt das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes an gleicher Stelle im reziproken Gitter, weisen also den gleichen Wellenvektor \vec{k} auf, dann spricht man von einem direkten Halbleiter. Für viele direkte Halbleiter liegt dieser Übergang am sogenannten Γ -Punkt, an welchem der Wellenvektor den Wert $|\vec{k}| = 0$ aufweist. An dieser Stelle kann durch die Absorption eines Photons ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden. Die Energie des absorbierten Photons muss dabei gleich der Größe der Bandlücke des Halbleiters sein. Ein Beispiel für einen äußerst wichtigen direkten Halbleiter ist Galliumarsenid. Der direkte Übergang dieses

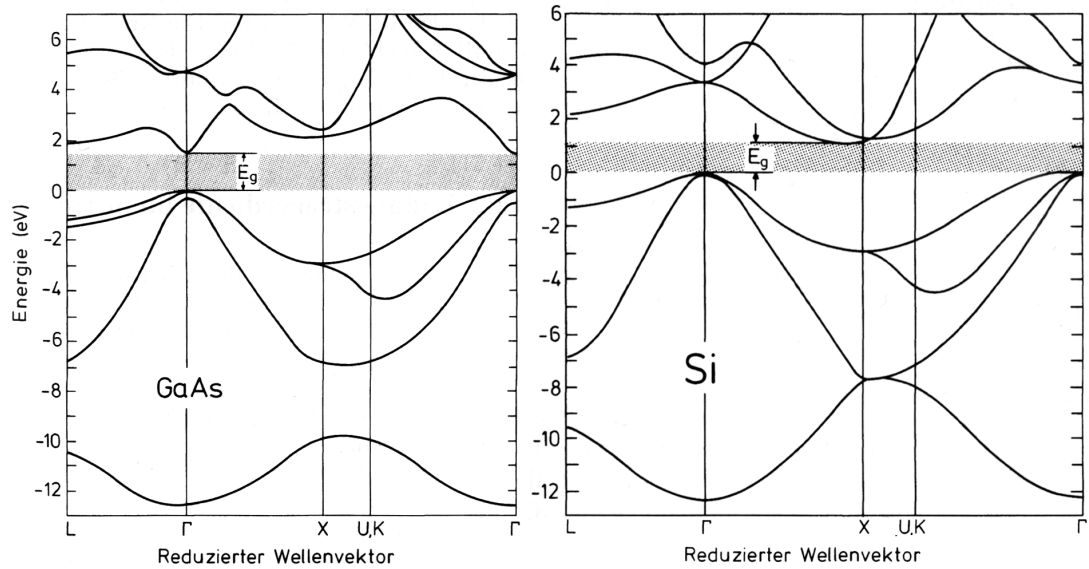


Abb. 2.1: Bandstrukturen von Silizium (rechts) und Galliumarsenid (links)^[7]. Galliumarsenid ist ein Beispiel für einen Halbleiter mit direkter Bandlücke am Γ -Punkt und Silizium für einen Halbleiter mit indirekter Bandlücke.

Verbindungshalbleiters befindet sich am Γ -Punkt und die Energie der Bandlücke beträgt $E_{\text{gap}} = 1,42 \text{ eV}$ bei Raumtemperatur.

Bei indirekten Halbleitern dagegen liegen das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes an unterschiedlichen Stellen im k -Raum. Das Maximum des Valenzbandes befindet sich in der Regel am Γ -Punkt und das Minimum des Leitungsbandes an einem anderen Punkt im k -Raum. Damit ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gelangen kann, muss aus Gründen der Impulserhaltung ein Phonon an dem Prozess beteiligt sein. Ein Phonon ist ein Quasiteilchen, welches zur Beschreibung der quantisierten Gitterschwingungen eines Kristalls dient. Der Übergang eines Elektrons vom Valenzband in das Leitungsband erfolgt durch Streuung an einem Phonon. Es wird beim Übergang daher entweder ein Phonon absorbiert oder emittiert. Übersteigt die Anregungsenergie die Größe der Bandlücke an einem Punkt im k -Raum ist ein direkter Übergang ohne Beteiligung von Phononen möglich und die Absorption steigt stark an. Beim Übergang eines Elektrons in das Leitungsband bleibt ein Loch im Valenzband zurück. Die Rekombination des Elektrons mit dem Loch erfolgt ebenfalls durch Absorption oder Emission eines Phonons unter Abstrahlung eines Photons mit der Energie $E_{\text{photon}} = E_{\text{gap}} \pm E_{\text{phonon}}$. Da bei diesem Prozess drei Teilchen beteiligt sind, ist die Wahrscheinlichkeit für dieses Ereignis viel geringer als bei direkten Halbleitern. Aus diesem Grund werden für optoelektronische Anwendungen Halbleiter mit direkter Bandlücke verwendet, da Halbleiter mit indirekter Bandlücke nur sehr schlecht

zur Emission von Licht geeignet sind.

Silizium ist von großer industrieller Bedeutung, obwohl es eine indirekte Bandlücke aufweist. Bei diesem Element liegt das Maximum des Valenzbandes am Γ -Punkt und das Minimum des Leitungsbandes in der Nähe des X-Punktes. Bei einem optischen Übergang des Elektrons vom Leitungsband in das Valenzband müssen daher Phononen beteiligt sein. Daher überwiegen nichtstrahlende Übergänge.

2.1.2 Photolumineszenz

Die Photolumineszenz-Spektroskopie ist eine häufig angewandte Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung elektronischer Übergänge in Halbleitern und Isolatoren. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich sowohl intrinsische Übergänge als auch optische aktive Defekte im Material bestimmen. Dabei wird das zu untersuchende Material mit Laserlicht angeregt und die emittierte Strahlung spektroskopiert.

Wie oben schon erwähnt wird durch die Absorption eines Photons mit einer Energie $h\nu \geq E_{\text{gap}}$ größer als die Bandlücke ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben. Durch den Wechsel des Elektrons in das Leitungsband bleibt ein positiv geladenes Loch im Valenzband zurück. Nach dem Ablauf der mittleren Lebensdauer rekombinieren Loch und Elektron und die vorher aufgenommene Energie wird frei. Die Energieabgabe kann durch strahlungslose Übergänge oder strahlende Übergänge erfolgen. Bei strahlungslosen Übergängen wird die Energie in Form von Phononen oder durch Auger-Elektronen freigesetzt. Bei der strahlenden Rekombination wird die Energie durch Abstrahlung eines Photons freigesetzt. Bei indirekten Halbleitern ist aus Gründen der Impulserhaltung die Beteiligung eines Phonons notwendig, was die Wahrscheinlichkeit von strahlender Rekombination drastisch reduziert.

Exzitonen Die entgegengesetzte Ladung von Elektron und Loch führt aufgrund der attraktiven Coulomb-Wechselwirkung zur Bildung von gebundenen Zuständen, sog. Exzitonen. Diese Quasiteilchen können sich frei bewegen und auf diese Weise ihre Anregungsenergie durch den Kristall transponieren. Die einfachste Beschreibung für ein exzitonischen Zustand ist das Wasserstoffatom. Wie beim Wasserstoff handelt es sich beim Exziton um ein Zwei-Körper-System mit unterschiedlicher Ladung der Teilchen. Zur Berechnung der möglichen Energiezustände wird die Schrödingergleichung gelöst:

$$(E_{\text{kin}} + V(x)) \psi = E\psi \quad (2.1)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \Delta_h + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r |\vec{r}_e - \vec{r}_l|} \right) \psi = E\psi \quad (2.2)$$

Hierbei ersetzt man die kinetische Energie E_{kin} durch die kinetische Energie des Elektrons und des Lochs. Für das Potential $V(x)$ wird die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen eingesetzt. Da man sich das Exziton nicht im Vakuum, son-

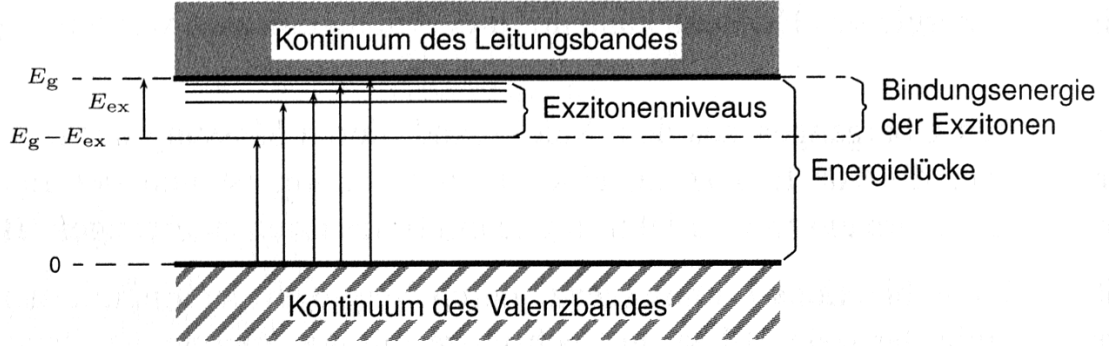


Abb. 2.2: Energieniveaus eines in einem direkten Prozess erzeugten Exzitons.

der durch einen Halbleiter bewegt, muss die relative Dielektrizitätszahl ϵ_r des Materials berücksichtigt werden. Außerdem ist die effektive Masse, welche durch die Bandkrümmung bestimmt wird, von Loch m_h^* und Elektron m_e^* einzusetzen. Durch den Wechsel in das Schwerpunktsystem mit der Relativkoordinate $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$, der reduzierten Masse $\mu^* = \frac{m_e^* \cdot m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ und der Gesamtmasse $M^* = m_e^* + m_h^*$ erhält man:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \Delta_r - \frac{\hbar^2}{2M^*} \Delta_R + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\vec{r}} \right) \psi = E\psi \quad (2.3)$$

Schließlich erhält man das Energiespektrum der exzitonischen Zustände durch den Ansatz ebener Wellen. Der Wellenvektor \vec{K} beschreibt die Bewegung des Schwerpunktes beider Teilchen mit der Energie $\frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)}$. Für die einzelnen Zustände erhält man damit:

$$E_n = E_{\text{gap}} - \frac{\mu^* e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)}, \quad \text{mit } n = 1, 2, 3... \quad (2.4)$$

Es treten für Exzitonen diskrete Zustände auf, die innerhalb der Bandlücke liegen. Betrachtet man nur die an der Bandkante gebundenen, im Grundzustand befindlichen Exzitonen ($n = 1$) vereinfacht sich die Gleichung:

$$E_{\text{Exziton}} = E_{\text{gap}} - \frac{\mu^* e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2} \quad (2.5)$$

$$= E_{\text{gap}} - 13,6 [\text{eV}] \cdot \frac{\mu^*}{\mu_H} \cdot \frac{1}{\epsilon_r^2} \quad (2.6)$$

Als Ergebnis erhält man ein stark komprimiertes Wasserstoffspektrum, da für Halbleiter die Werte der Dielektrizitätskonstanten ϵ_r Beträge von über 10 aufweist. Zusätzlich geht die reduzierte Masse des Wasserstoffatoms μ_H in die Gleichung ein. Die Bindungsenergie von Exzitonen bewegt sich im Bereich von einigen meV, so dass bei Raumtemperatur

die thermische Energie (ca. 25 meV) ausreicht um die elektrostatische Bindung aufzubrechen. Für Silizium beträgt die exzitonische Bindungsenergie 14,7 meV. Es handelt sich hierbei um schwach-gebundene Exzitonen, die auch als Mott–Wannier–Exzitonen bezeichnet werden.

Weiterhin ist es aufgrund der Ähnlichkeit mit einem Wasserstoffatom möglich, die Größe des Exzitons zu berechnen. Man geht vom Bohrschen Radius a_0 aus, der den Radius des Wasserstoffatoms im niedrigsten Energiezustand angibt. Durch Ersetzen der reduzierten Masse des Wasserstoffatoms μ durch die reduzierte Masse des Exzitons μ^* und durch Einsetzen der Ladung erhält man den Radius a_{ex} des Exzitons.

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad (2.7)$$

$$a_{\text{ex}} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{\mu^* e^2} = \epsilon_r \frac{m_e}{\mu^*} \cdot a_0 \quad (2.8)$$

Schätzt man die Ausdehnung der Exzitonen in Silizium ($\epsilon_r = 11,7$) so erhält man Werte im Bereich von 5 nm. Damit ist der Exzitonenradius größer als der Durchmesser der später verwendeten Nanopartikel.

2.1.3 Elektrolumineszenz

H. ROUND entdeckte 1907 beim Anlegen einer Gleichspannung an Siliziumkarbid ein Leuchten des Materials^[33]. Ein ähnlicher Effekt wurde 1936 von G. DESTRIAU entdeckt, nachdem er mit Kupfer verunreinigtes Zinksulfid hohen Wechselspannungen aussetzte^[11]. Man spricht im allgemeinen von Elektrolumineszenz (kurz EL), wenn ein Festkörper nach dem Anlegen eines elektrischen Feldes zu lumineszieren, d.h. elektromagnetische Strahlung zu emittieren, beginnt. Mit dieser Definition werden viele optische Bauteile wie z.B. Leuchtdioden, Laserdioden und EL-Folien erfasst. Organische Leuchtdioden zählen ebenfalls zu den elektrolumineszierenden Strukturen. Eine Glühbirne fällt nicht in diese Kategorie, weil sie thermische Strahlung aussendet.

Es existieren unterschiedliche Mechanismen, um Stoffe zur Elektrolumineszenz anzuregen. Im einfachsten Fall werden Elektronen und Löcher injiziert, die im Material unter Abstrahlung von Licht rekombinieren. Dieser Effekt wird in der Leuchtdiode (Englisch: *Light Emitting Diode*, LED) zur effektiven Umwandlung von elektrischer Energie in Licht ausgenutzt. Hierbei ist die Verwendung von Gleichspannung nötig. Anders verläuft die Anregung von EL-Folien zur Lumineszenz. Es wird eine Wechselspannung zum Betrieb benötigt, da sich die EL-Folie aufgrund der isolierenden Schichten wie ein Kondensator verhält. In den folgenden Abschnitten werden die beiden Mechanismen näher erläutert.

LED Die Leuchtdiode (LED) ist eine Diode, die beim Anlegen einer Spannung in Durchlassrichtung Licht abstrahlt. Zum Verständnis dieses Vorgangs betrachtet man

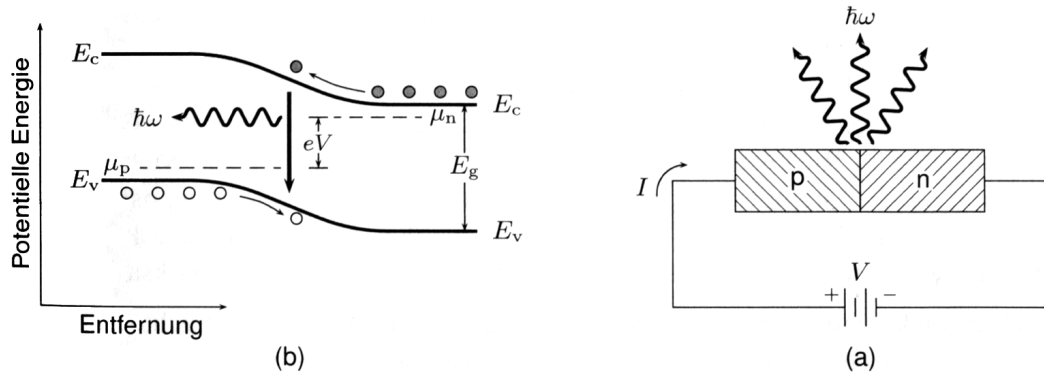


Abb. 2.3: Funktionsweise einer Leuchtdiode. a) Im p-n-Übergang eines direkten Halbleiters erfolgt durch Rekombination von Elektronen und Löchern die Emission von Photonen. b) Bandstruktur im Übergangsbereich nach Anlegen einer Spannung in Durchlassrichtung.

einen p-n-Übergang. Im Gleichgewichtszustand gleichen sich die Fermi-niveaus von n- und p-dotierten Bereich an. Durch das Anlegen einer negativen Gleichspannung V auf der n-Seite wird das chemische Potential μ_n gegenüber μ_p um die Energie eV angehoben. Damit verringert sich die Krümmung der Bänder und es werden Elektronen in die p-Seite injiziert. Gleichzeitig werden Löcher von der p-Seite in die n-Seite transportiert. Im Übergangsbereich rekombinieren Elektronen und Löcher unter Aussendung eines Photons. Wie schon in Kapitel 2.1.2 erwähnt, läuft dieser Prozess in Halbleitern mit direkter Bandlücke viel effizienter ab als in Halbleitern mit indirekter Bandlücke. Auf die gleiche Art und Weise funktioniert eine Laserdiode. Durch geschickte Kombination von verschiedenen Verbindungshalbleitern kann im Übergangsbereich eine Besetzungsinversion erzeugt werden und die stimulierte Emission wird zum dominierenden Prozess.

Elektrolumineszenz-Folien EL-Folien werden im Gegensatz zu LEDs mit Wechselspannung betrieben. Bei einer Frequenz von 400 Hz bis 1,2 kHz können die angelegten Spannungen über 200 V betragen.

Bei der Herstellung von Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Folien (TFEL) wird der Leuchtstoff, in diesem Fall eine 0,5 μm dünne Schicht aus ZnS:Mn, zwischen zwei isolierenden Schichten eingebracht. Auf einer Seite wird eine Schicht aus Aluminium aufgedampft, welche gleichzeitig die Funktion einer Elektrode und des Reflektors übernimmt. Auf der anderen Seite befindet sich das mit einer leitfähigen Schicht aus Indiumzinnoxid bedampfte Substrat. Der schematische Aufbau einer EL-Folie ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Durch die Isolationsschichten verhält sich die Folie wie ein Kondensator. Aus diesem Grund kann kein Strom zwischen den beiden Elektroden fließen und somit keine injizierten Ladungsträger in der Leuchtschicht rekombinieren. Stattdessen wird durch

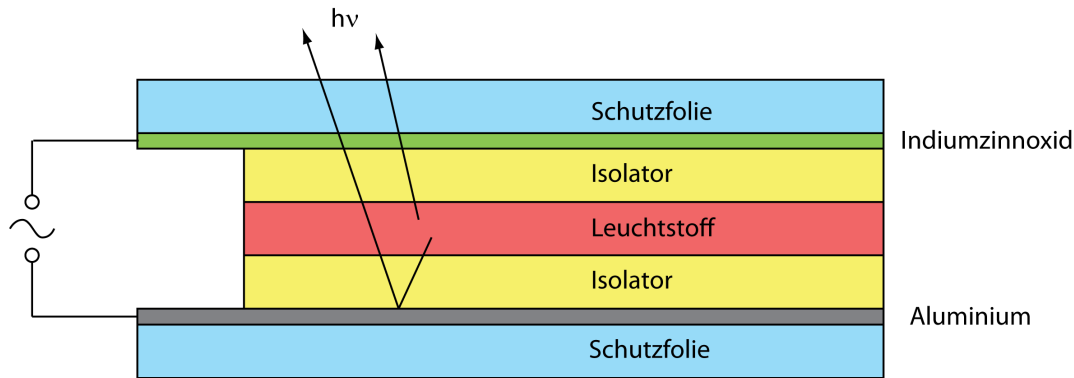


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau einer Dünnschicht-EL-Folie. Der Leuchtstoff ist zwischen zwei isolierenden Schichten eingeschlossen. Eine Elektrode besteht aus Aluminium und dient gleichzeitig als Reflektor. Durch die transparente Elektrode aus Indiumzinnoxid kann das emittierte Licht aus der Folie austreten.

das Anlegen eines Wechselstroms die Polarität der Elektroden ständig gewechselt. Die Elektronen in der Leuchtstoffschicht werden durch das starke elektrische Feld beschleunigt und regen durch Stöße die optisch aktiven Zentren (in diesem Fall Mn^{2+} bei der Verwendung von ZnS:Mn als Leuchtstoff) an^[31,36]. Diese kehren unter Abstrahlung eines Photons in den Grundzustand zurück. Das abgestrahlte Licht kann die Folie auf der Seite der transparenten Elektrode verlassen.

Eine andere Art von EL-Folien verzichtet auf eine der beiden Isolationsschichten, so dass die den Leuchtstoff enthaltene Schicht einen direkten Kontakt mit einer Elektrode hat. Der Leuchtstoff aus ZnS:Cu wird in fein verteilter Form in ein Dielektrikum eingebettet. Durch die Dotierung von ZnS mit Cu bildet sich neben p-dotierten ZnS zusätzlich metallisches Kupfersulfid, was einen Heteroübergang mit Zinksulfid bildet^[1]. Das Tunneln von Elektronen und Löchern im angelegten elektrischen Feld führt zum Einfang an den optisch aktiven Cu^{2+} -Zentren und zur anschließenden Rekombination^[20].

2.2 Eigenschaften von Nanopartikeln

Nach gängiger Definition bezeichnet man Partikel, deren Größe sich von einem Nanometer bis hin zu 100 nm erstreckt, als Nanopartikel. In diesem Größenbereich spielen die Oberflächeneigenschaften im Vergleich zu den Volumeneigenschaften eine große Rolle und können nicht mehr vernachlässigt werden. Dies führt dazu, dass die Partikel andere Eigenschaften als ein Festkörper aus dem gleichen Material aufweisen und die Größe der Teilchen deren Eigenschaften bestimmt.

2.2.1 Herstellung von Nanopartikeln

Eine Möglichkeit, Nanopartikel in großen Mengen zu produzieren, ist die Herstellung in einem Mikrowellenreaktor. Die gasförmigen Ausgangsstoffe (Englisch: *Precursor*) Wasserstoff, Argon und Silan (SiH_4) werden im gewünschten Verhältnis gemischt und durch eine Röhre aus Quarzglas in den Reaktor geleitet. Die zur Pyrolyse des Silans nötige Energie stellt ein Mikrowellengenerator mit einer Leistung von bis zu 500 W zur Verfügung. Die erzeugten Mikrowellen mit einer Frequenz von 2,45 GHz werden mit Hilfe von Hohlleitern in den Mikrowellenresonator geführt, durch welchen das Quarzrohr verläuft. Mit Hilfe der Mikrowellen wird ein Plasma gezündet, in welchem die thermische Zersetzung des Silans zu einzelnen Siliziumatomen und Wasserstoff stattfindet. Die erzeugten Siliziumatome kondensieren zu Clustern unterschiedlicher Größe. Die Größe der entstehenden Partikel kann durch Veränderung des Druckes, des Silan-Anteils und der Leistung des Mikrowellengenerators eingestellt werden.

Da die Bildung der Silizium-Nanopartikel ein statistischer Prozess ist, kann man keine einheitliche Größe der entstandenen Partikel erwarten. Nach SÖDERLUND ergibt sich für die Herstellung von Nanopartikeln aus der Gasphase eine lognormale Größenverteilung^[35].

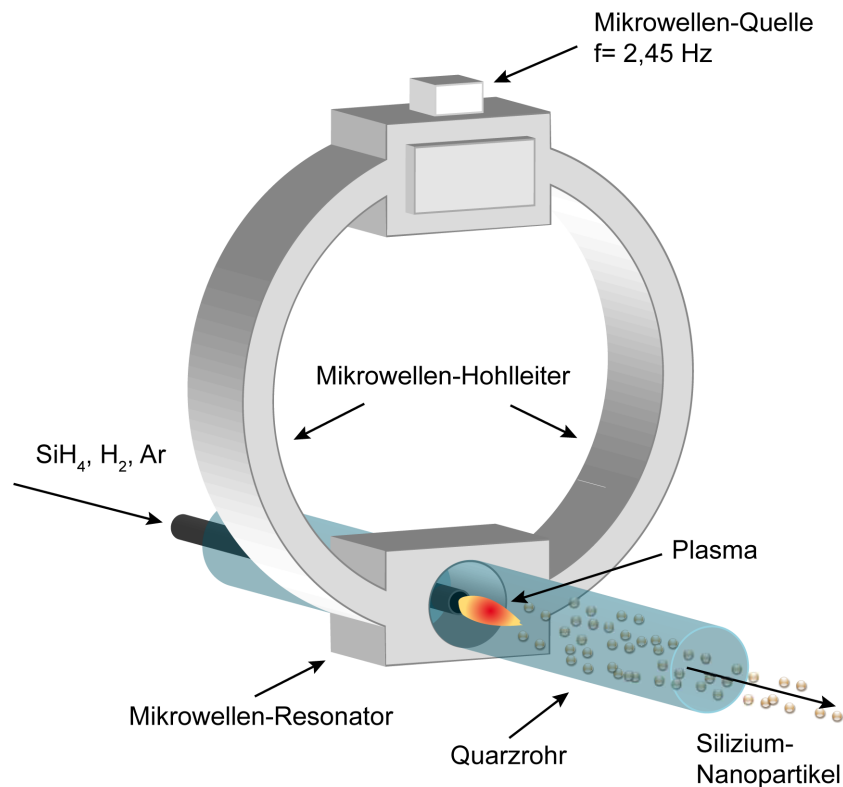


Abb. 2.5: Herstellung von Nanopartikeln in einem Mikrowellenreaktor. Die Ausgangsstoffe werden bei niedrigen Drücken in einem Plasma erzeugt.

Die mittlere Größe der Partikel lässt sich durch Veränderung des Gasflusses und der Länge der Reaktionszone einstellen.

Die auf diese Weise hergestellten Nanopartikel bestehen aus reinem Silizium. Werden die Partikel dem Sauerstoff ausgesetzt, was bei der Entfernung der Partikel aus dem Auffangbehälter passiert, bildet sich innerhalb kurzer Zeit eine Schicht aus Siliziumdioxid auf der Oberfläche. Die vollständige Oxidation des Partikels wird durch die entstandene SiO_2 -Schicht verhindert, da kein weiterer Sauerstoff das Silizium erreichen kann. Es bilden sich auf diese Weise Si/SiO_2 -Core/Shell Partikel.

2.2.2 Quantenmechanische Effekte

Bei kleinen Partikeln ist die Wellenfunktion eines darin befindlichen Teilchens, z.B. eines Elektrons oder eines Lochs, mit der Masse m stark eingeschränkt. Als erste Näherung kann man das Teilchen in einem eindimensionalen Kastenpotential der Länge L mit unendlich hohen Wänden betrachten. Für diese Teilchen gilt dann die zeitunabhängige Schrödingergleichung mit dem Potential $V(x)$:

$$E\psi = (E_{\text{kin}} + V(x))\psi \quad (2.9)$$

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } 0 < x < d \\ \infty, & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.10)$$

Durch den Einschluss sind die k -Werte in x -Richtung quantisiert und können folgende Werte annehmen:

$$k_{x,n} = \frac{\pi}{d} \cdot n, \quad \text{mit } n = 1, 2, 3... \quad (2.11)$$

Die sich ergebenden Energieeigenwerte für ein im Kastenpotential befindliches Teilchen sind ebenfalls quantisiert:

$$E_{x,n} = \frac{\hbar^2 k_{x,n}^2}{2m^*} \quad (2.12)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot \frac{\pi^2}{d^2} \cdot n^2 \quad (2.13)$$

Für den Grundzustand $n = 1$ ist die Energie des eingeschlossenen Teilchens um den Betrag $E_{x,1} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot \frac{\pi^2}{d^2}$ gegenüber den freien Teilchen erhöht. Die Energie der Zustände ist abhängig von der Breite des Potentialtopfs. Der gleiche Effekt tritt bei Nanopartikeln auf, aber für genaue Ergebnisse ist die Annahme eines eindimensionalen Quantentopfs nicht ausreichend. Bei Nanopartikeln erfolgt der Einschluss in allen drei Dimensionen. Durch die näherungsweise Kugelform des Partikels liegt ein kugelsymmetrischer Potentialtopf vor. Weiterhin besitzen Silizium-Nanopartikel eine Hülle aus SiO_2 , einem Material, das eine größere Bandlücke als Silizium aufweist. Der Potentialtopf wird damit nicht von unendlich hohen Wänden beschränkt, so dass die Wellenfunktion außerhalb des Silizium-Kerns exponentiell abfällt. Prinzipiell wird die Energie durch den quantenmechanischen

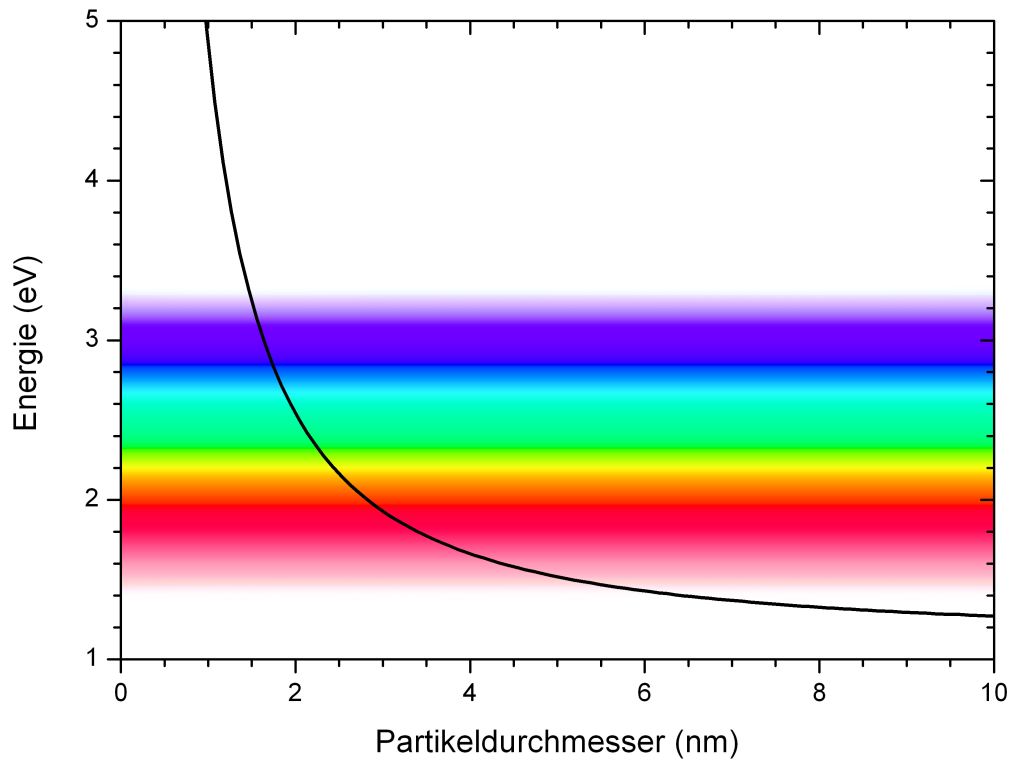


Abb. 2.6: Abhängigkeit der Breite der Bandlücke von Silizium-Nanopartikeln von der Partikelgröße.

Einschluss (Englisch: *quantum confinement*) erhöht. Genauere Rechnungen und Anpassungen an die Messungen von Delerue und Ledoux ergeben für die Verbreiterung der Bandlücke mit abnehmenden Partikeldurchmesser d die folgende Gleichung^[10,24]:

$$E_{PL}[\text{eV}] = E_{Gap}[\text{eV}] + \frac{3,73}{d[\text{nm}]^{1,39}} \quad (2.14)$$

In Abbildung 2.6 ist die Breite der Bandlücke von Silizium-Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Partikelgröße aufgetragen. Der für das menschliche Auge sichtbare Bereich erstreckt sich von 1,6 eV (780 nm) bis zu einer Energie von 3,3 eV (380 nm). Ebenfalls großen Einfluss auf die Bandlücke hat die Funktionalisierung der Partikeloberfläche. So wird die Breite der Bandlücke durch die von Sauerstoff ausgehenden Doppelbindungen an die Siliziumatome der Oberfläche erheblich verringert^[32,41].

2.3 Molekularstrahlepitaxie

2.3.1 Epitaktisches Wachstum

Die Molekularstrahlepitaxie (Englisch: molecular beam epitaxy, kurz MBE) ist eine Methode, um einkristalline Schichten aus Verbindungshalbleitern wie GaAs auf einem Substrat aufwachsen zu lassen. Die Technik findet hauptsächlich Verwendung bei der Herstellung von zweidimensionalen Elektronengasen sehr hoher Beweglichkeit oder bei optoelektronischen Bauelementen wie z.B. Quantenkaskadenlasern. Der schematische Aufbau einer MBE-Anlage ist in Abbildung 2.7 zu sehen.

Das Prinzip der Epitaxie besteht im Wachstum von einkristallinen Schichten auf einem Substrat durch das Verdampfen der aufzuwachsenden Materialien wie Gallium, Arsen und anderen Elementen. Die verwendeten Elemente müssen dabei von extrem hoher Reinheit sein. Das Aufdampfen erfolgt im Ultrahochvakuum bei Drücken von unter 10^{-8} mbar. Der niedrige Druck ist notwendig, um eine große freie Weglänge der verdampfenden Materialien sicherzustellen und das zu bedampfende Substrat vom in der Kammer enthaltenden Restgas frei zu halten. Bei den in MBE-Anlagen herrschenden Drücken dauert es einige Stunden bis sich eine geschlossene Monolage aus Restgas auf der Oberfläche des Substrats abgesetzt hat. Der Druck wird mittels Turbomolekularpum-

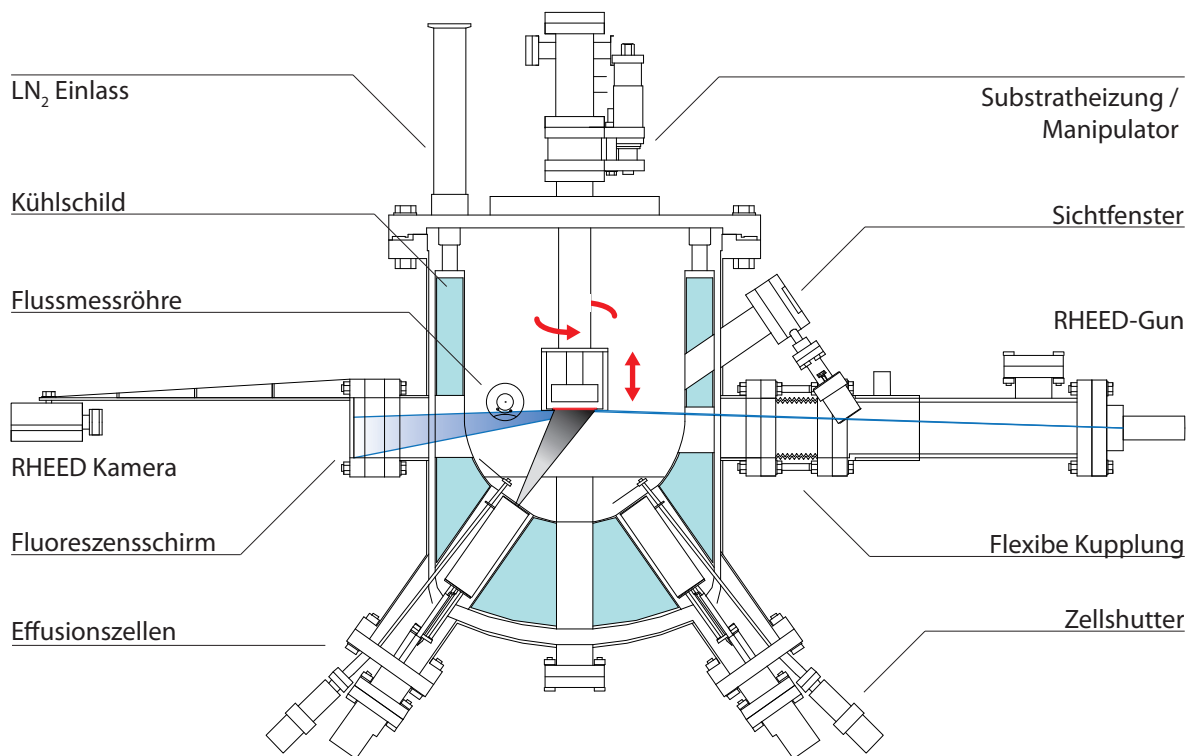


Abb. 2.7: Schematischer Aufbau einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage.

pen gehalten und das Restgas weitestgehend durch mit Stickstoff gekühlten Kühlfingern ausgefroren.

Das Verdampfen der Materialien erfolgt aus sogenannten Effusionszellen. Dies sind Bornitrid-Tiegel, aus denen durch elektrisches Heizen das gewünschte Material verdampft wird. Durch die Temperatur in der Effusionszelle kann die Verdampfungsrate gesteuert werden. Abdeckbleche, die sogenannten Shutter, verschließen die Zellen und können einzeln geöffnet oder geschlossen werden und somit den Molekularstrahl ein- und ausschalten. Das Substrat wird elektrisch auf Temperaturen von über 500°C geheizt, um eine ausreichend hohe Oberflächenbeweglichkeit für die auftreffenden Materialien zu ermöglichen. Durch Drehung des Substrates während des Vorgangs erreicht man ein gleichmäßiges Wachstum der Schichten. Die auftreffenden Atome adsorbieren an der Substratoberfläche und bewegen sich über die Oberfläche bis sie auf eine Kante treffen. Durch die erhöhte Van-der-Waals Wechselwirkung an der Kante bleibt das Teilchen an dieser Stelle haften und wird in die Schicht eingebaut. Es existieren drei unterschiedliche Wachstumsmechanismen:

1. Frank-van-der-Merve-Wachstum

Beim Frank-van-der-Merve-Wachstum wachsen Monolage für Monolage neue Schichten auf dem Substrat auf. Dieser Wachstumsmechanismus ist der wichtigste für das Wachstum einkristalliner Schichten und für die Herstellung von Heterostrukturen von großer Bedeutung.

2. Stranski-Krastanow-Wachstum

Bei diesem Wachstumsmechanismus bildet sich nur eine geschlossene Monolage auf der Oberfläche. Anschließend erfolgt ein Inselwachstum, da die Adhäsion an der noch unvollständigen Schicht höher ist als auf der bisherigen vollständig aufgewachsenen Monolage. Die entstehenden Inseln stellen Quantenpunkte dar.

3. Volmer-Weber-Wachstum

Die Adhäsion ist für die auf das Substrat treffenden Teilchen sehr gering. Im Gegensatz dazu ist die Adhäsion an bereits auf dem Substrat haftenden Teilchen sehr hoch. Als Folge davon bilden sich sehr steile Inseln auf der Oberfläche des Substrates.

Zum Wachstum von definierten Schichten mit atomarer Genauigkeit ist eine genaue Kontrolle der Wachstumparameter wie z.B. Temperatur des Substrates und sekunden-genaue Steuerung der Shutter notwendig. Durch Zuschalten weiterer Molekularstrahlen ist es möglich, einzelne Schichten gezielt zu dotieren. Das Schichtwachstum wird mittels Elektronenstrahlbeugung (Englisch: *Reflection High Energy Electron Diffraction*, kurz RHEED) kontrolliert. Durch Auswertung der Beugungsbilder erhält man Information über die Qualität und die Anzahl der bisher aufgewachsenen Monolagen.

Eine Besonderheit tritt beim epitaktischen Aufwachsen von Galliumarsenidschichten auf. Das Wachstum von GaAs ist durch das Angebot an Gallium begrenzt. Nur wenn sich genügend Galliumatome auf der Oberfläche des Substrates befinden, ist der Haftkoeffizient für Arsen nahe eins, während er bei Galliummangel verschwindend gering ist. Dies ermöglicht stöchiometrisches Wachstum auch bei nicht optimalen Wachstumsparametern. Zur Dotierung wird typischerweise Silizium verwendet, um n-leitendes GaAs zu erhalten.

2.3.2 Heterostrukturen

Eine praktische Anwendung der Molekularstrahlepitaxie ist die Herstellung sogenannter Heterostrukturen. Als Heteroübergang wird die Grenzschicht zwischen zwei unterschiedlichen Halbleitermaterialien, z.B. GaAs und $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, genannt. Wächst man eine Vielzahl dieser beiden Materialien nacheinander in abwechselnder Reihenfolge auf, so spricht man von einer Heterostruktur. Durch die Verwendung eines zweiten Halbleiters mit anderer Bandlücke, hat man neben der Dotierung einen zusätzlichen Freiheitsgrad bei der Gestaltung des Bandverlaufs innerhalb der Struktur gewonnen.

Eine Heterostruktur kann als Einkristall betrachtet werden, bei dem sich die Besetzung der Gitterplätze an der Grenzschicht beider Materialien ändert. Da sich die Bandlücke der beiden Materialien unterscheidet, existieren am Übergang drei Möglichkeiten in der Bandkantenverschiebung:

1. normale Bandlücke
2. versetzte Bandlücke
3. unterbrochene Bandlücke

Bei der normalen Anordnung liegt das Leitungsband des Halbleiters mit der kleineren Bandlücke um die Energie Δ_{E_L} niedriger als das Leitungsband des anderen Halbleiters. Andererseits liegt das Valenzband um die Energie Δ_{E_V} höher. Die beiden Energien Δ_{E_L} und Δ_{E_V} werden als Bandoffset bezeichnet. Bei der versetzten Bandlücke liegen Leitungs- und Valenzband des einen Halbleiters energetisch niedriger als die des anderen Halbleiters. Im Fall der unterbrochenen Bandlücke liegt das Valenzband eines Halbleiters energetisch sogar unterhalb des Valenzbandes des anderen Halbleiters. Diese Potentialstufen an den Bandkanten wirken für Elektronen und Löcher als Potentialbarrieren. Bei der normalen Anordnung fließen beide ladungsträger über die Barriere hinweg von der breiten zur schmalen Bandlücke.

Mit der Herstellung von Heterostrukturen ist die Konstruktion vieler neuer Bauelemente möglich geworden. Als Beispiel seien der Halbleiterlaser, der Quantenkaskadenlaser und das zweidimensionale Elektronengas (2DEG) genannt.

3 Messaufbau

In Rahmen dieser Arbeit wurde ein Aufbau zur Spektroskopie von Lumineszenzlicht aus Nanopartikeln konstruiert, welcher in zwei unterschiedlichen Konfigurationen genutzt werden kann. Das Augenmerk bei der Konstruktion lag auf einfacher Handhabung des Aufbaus, um schnell und mühelos Messungen durchführen zu können.

In der ersten Konfiguration handelt es sich um einen sehr kompakten Aufbau zur Messung der Photolumineszenz (PL). Der ganze Aufbau wird dabei durch ein Gehäuse vor störendem Lichteinfall geschützt. Der Aufbau kann durch das einfache Aufschrauben eines weiteren Probenhalters in eine Apparatur zur Messung der Elektrolumineszenz (EL) umgebaut werden, ohne dabei den Fokus neu einstellen zu müssen. Um dies zu ermöglichen, wurde der Aufbau so konstruiert, dass die Probenebene sowohl für Photolumineszenz– als auch für Elektrolumineszenzmessungen in der gleichen Ebene liegt. Der Wellenlängenbereich, der für Messungen zur Verfügung steht, reicht von 300 nm bis etwa 1700 nm.

3.1 Aufbau für Messung von Photolumineszenz

In diesem Abschnitt wird der Aufbau zur Messung der Photolumineszenz dargestellt. Eine schematische Übersicht des Messaufbaus wird in Abbildung 3.1 gezeigt.

Zur Anregung der Proben dient ein kompakter Nd:YAG–Laser. Der Laserstrahl passiert zuerst einen Laserlinienfilter und wird an einem Graukeil auf die gewünschte Intensität abgeschwächt, bevor er am Strahlteiler in Richtung Probe reflektiert wird. Die durch den Strahlteiler gehende Laserleistung wird gemessen. Nachdem der Laser durch ein Mikroskopobjektiv auf die Oberfläche der Probe fokussiert wurde, sammelt das gleiche Objektiv das von der Probe emittierte PL–Licht auf. Ein Spiegel reflektiert das von der Probe kommende Licht in Richtung Spektrometer, wo es nach Filterung und Bündelung schließlich von einem Detektor registriert wird.

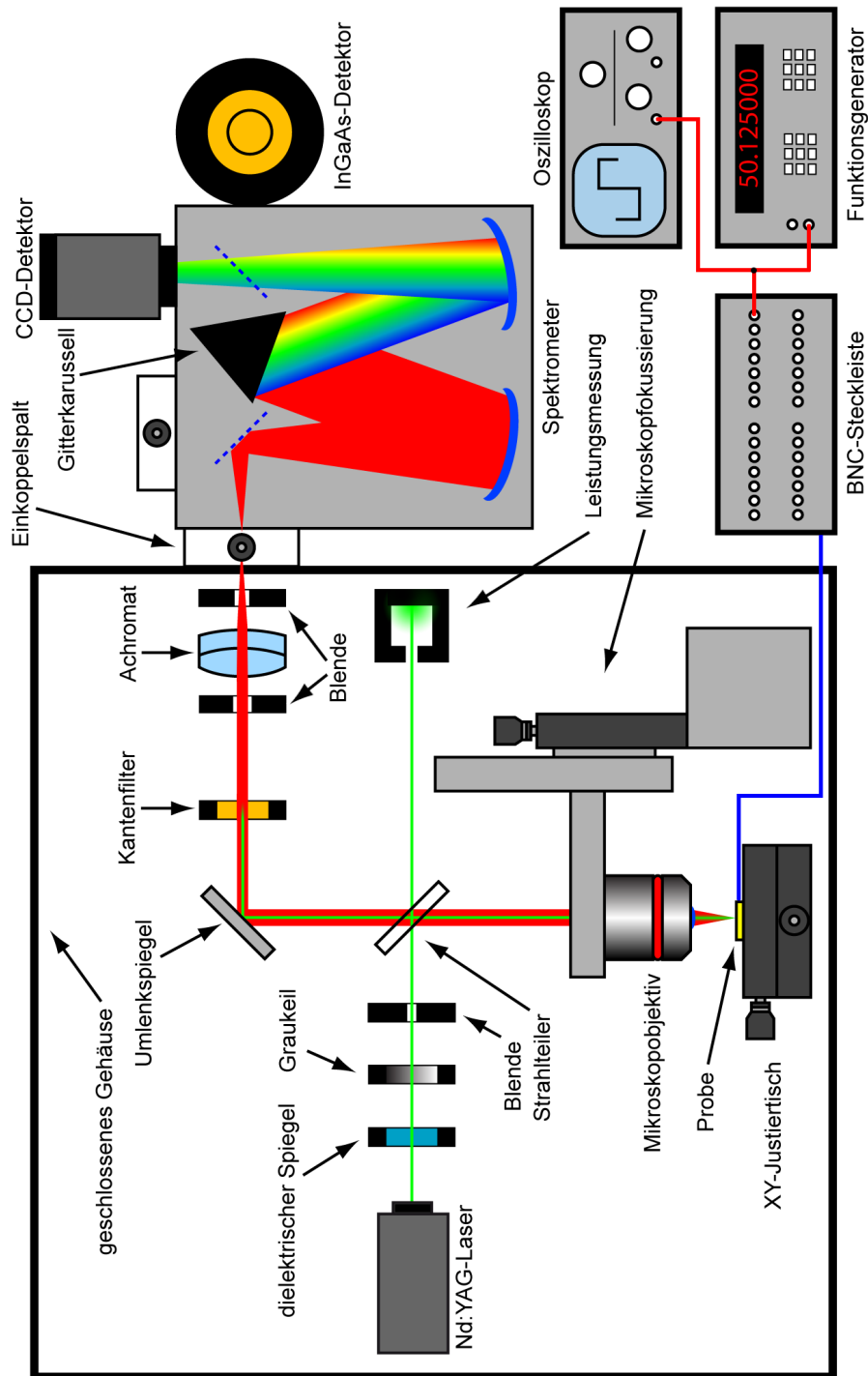


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Messaufbaus. Das für PL-Messungen zur Anregung genutzte Laserlicht wird am Strahlteiler reflektiert und durch das Mikroskopobjektiv gebündelt auf die Probe gelenkt. Das von der Probe emittierte Licht wird vom Objektiv aufgesammelt und in das Spektrometer zur Detektion geführt. Für EL-Messungen wird zur Anregung der Funktionsgenerator genutzt.

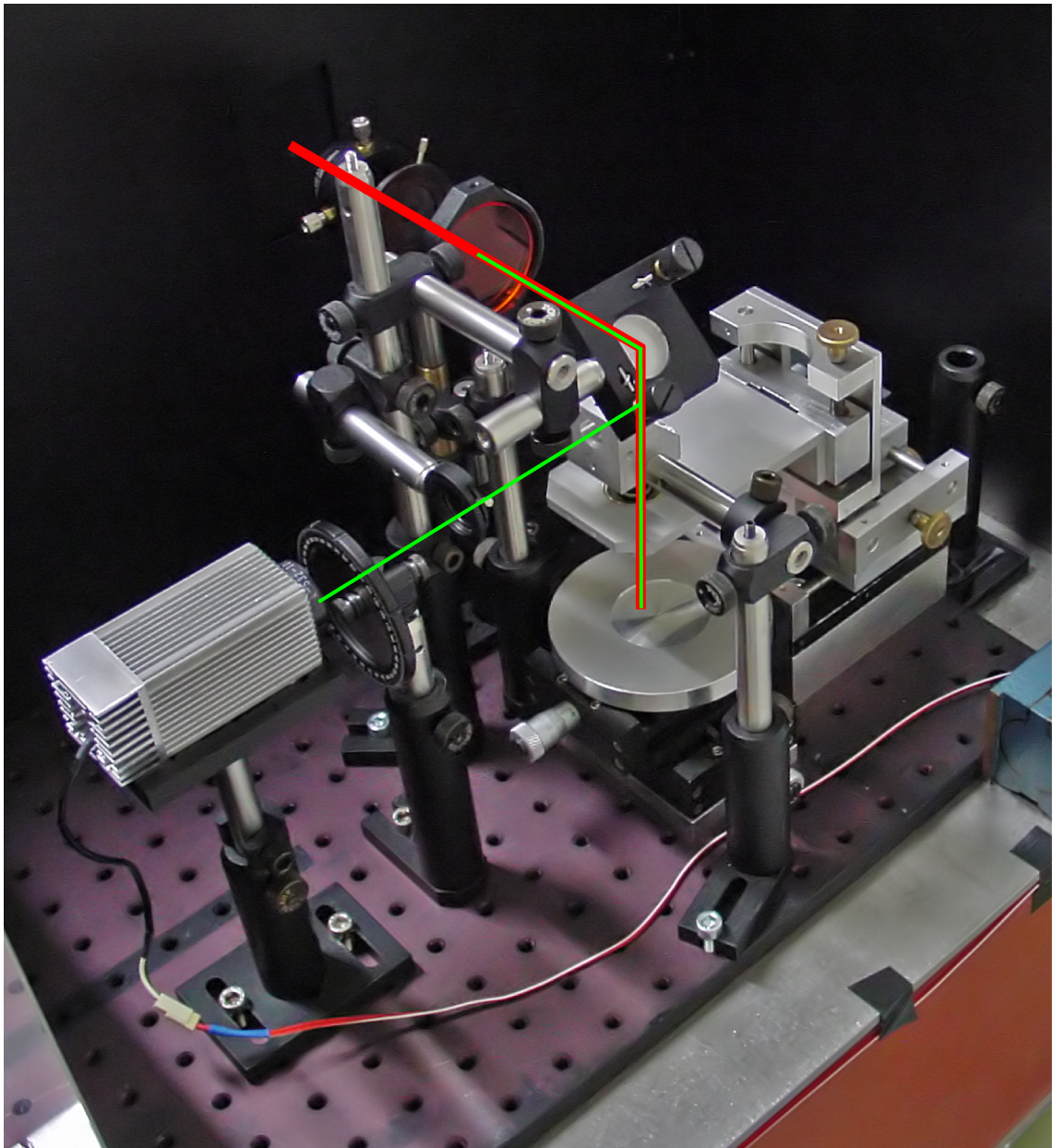


Abb. 3.2: Foto des Messaufbaus bei geöffneter Abschirmung. Dargestellt ist der Strahlengang des Lasers (grün) und des Lumineszenzlichtes (rot).

3.1.1 Nd:YAG–Laser

Der Laser hat zwei Funktionen: Primär dient er als Anregungsquelle zur Messung der Photolumineszenz. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Justierung bei Messung der Elektrolumineszenz. Der Laserspot zeigt den Ort auf der Probe, auf den das Mikroskopobjektiv ausgerichtet ist.

Bei dem Laser handelt sich um einen mit Neodym dotierten Yttrium–Aluminium–Granat Laser (Nd:YAG–Laser) mit einer Emissionswellenlänge von 532 nm. Der Nd:YAG–Kristall wird durch Laserdioden mit einer Wellenlänge von 808 nm optisch gepumpt. Aus diesem Grund findet man in den aufgenommenen Spektren in der Regel einen Peak bei 808 nm, der von den zum Pumpen verwendeten Laserdioden stammt. Der Kristall emittiert daraufhin im infraroten Spektralbereich mit einer Wellenlänge von 1064 nm, die anschließend auf 532 nm frequenzverdoppelt wird.

Die Leistung des verwendeten cw–Lasers (cw: Englisch continous wave für kontinuierlichen Betrieb) ist nicht regelbar und auf 50 mW begrenzt. Außerdem wird diese Leistung nur kurz nach dem Start des Lasers erreicht, da schon nach relativ kurzer Zeit die Leistung, von einigen Schwankungen abgesehen, kontinuierlich zu sinken beginnt, bis sie sich nach 24 Stunden Dauerbetrieb bei einem Wert um 10 mW einpendelt. Auf einen Zeitraum von 10 Minuten bezogen ist die Leistung jedoch nahezu konstant. Ein Datenblatt ist ebenfalls nicht verfügbar, so dass keine Angaben über die Strahlqualität wie z.B. die Beugungsmaßzahl M^2 gemacht werden können. Man muss also davon ausgehen, dass es sich um einen Multi–Mode Laser handelt.

Hinter dem Ausgang des Lasers ist ein Laserlinienfilter montiert. Dieser für die Wellenlänge von 532 nm hergestellte dielektrische Spiegel besitzt eine Bandbreite von 10 nm, d.h. Licht mit einer Wellenlänge von 527 nm bis 537 nm kann den Filter passieren. Er dient zur Filterung des ausgehenden Laserlichts und soll speziell die Intensität der Pumpdiodenlinie bei 808 nm reduzieren.

Da der Laser keine Regelung seiner Leistung zulässt, wird ein Graukeil in den Strahlengang gebracht, um die benötigte Leistung einstellen zu können. Ein Gerät zur Messung der Leistung des Laserstrahls ist hinter dem Strahlteiler aufgebaut. Eine genauere Beschreibung findet sich im nächsten Abschnitt 3.1.2. Zwischen Graukeil und Strahlteiler ist zur Eliminierung von Mehrfachreflexen eine Irisblende eingebaut. Die störenden Reflexe entstehen durch mehrfache Reflexion an den Grenzflächen von Laseraustrittsspiegel, Laserlinienfilter und Graukeil.

3.1.2 Strahlteiler

Der Strahlteiler besteht aus einem diagonal geteilten Aluminiumwürfel auf dessen Schnittfläche eine 1,5 mm dicke Glasplatte geschraubt ist. Die zur Funktion nötigen zwei Bohrungen weisen einen Durchmesser von je 12 mm auf. Durch die erste Bohrung fällt der Laserstrahl im 45°–Winkel auf die Glasplatte, wird dort an der Grenzfläche reflektiert

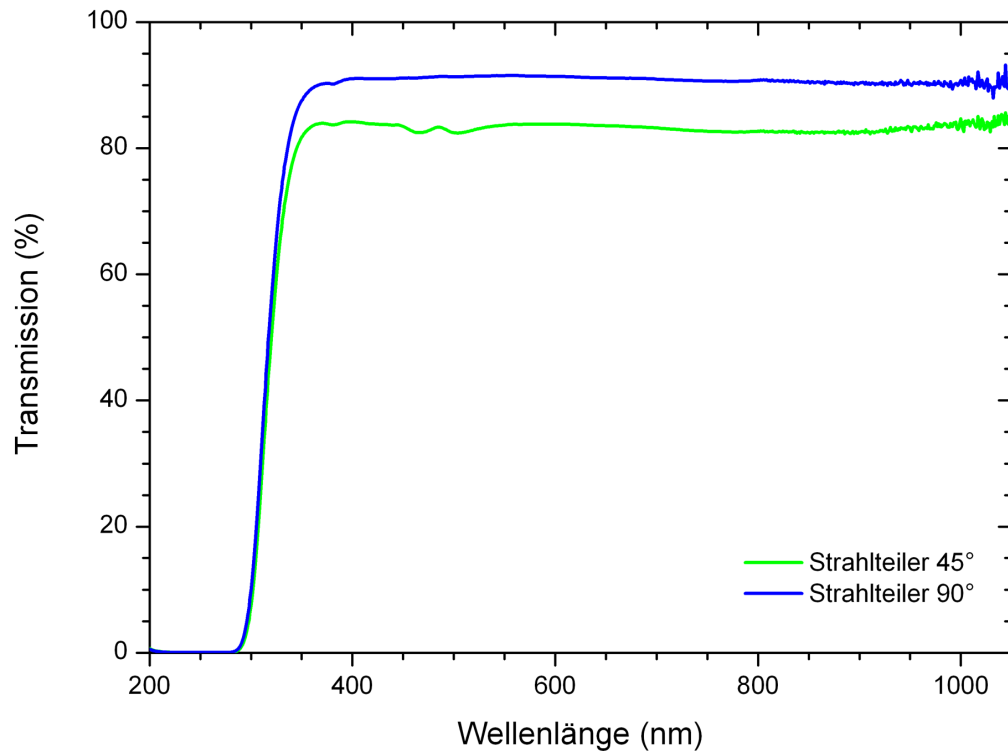


Abb. 3.3: Gemessenes Transmissionsvermögen des Strahlteilers unter einem Einfallswinkel von 45° und 90°

und verlässt durch die zweite Bohrung den Strahlteiler. Der in Abbildung 3.3 dargestellte Graph zeigt die Transmission des Strahlteilers in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Das Spektrum wurde hierbei aus zwei Messungen mit unterschiedlichen Geräten zusammengesetzt. Die Messwerte aus dem Wellenlängenbereich von 250 nm–800 nm stammen aus Messungen mit einem UV–VIS–Spektrometer, die Daten von 800 nm–1050 nm aus Messungen mit einem Fourierspektrometer.

Bei 532 nm (Wellenlänge des verwendeten Lasers) weist der Strahlteiler eine Transmission von 83,3% auf. Im interessanten Messbereich von 500 nm–1000 nm liegt die Transmission nahezu konstant bei 83%. Eine in diesem Bereich konstante Transmission ist vorteilhaft für Messungen, da keine wellenlängenabhängige Korrektur der aufzunehmenden Spektren notwendig ist. Es wird wie bei einem Graufilter nur die Intensität des gesamten Spektrums unabhängig von der Wellenlänge verringert. In Abb. 3.4 ist die exponentielle Abnahme der Transmission des Graukeils in Abhängigkeit von seiner Stellung zu erkennen. Bis zu einem Winkel von 30° zeigt sich keine Veränderung in der Durchlässigkeit. Oberhalb dieses Wertes fällt jedoch die Durchlässigkeit mit zunehmenden Drehwinkel exponentiell bis auf einen Endwert, der um den Faktor 10^4 geringer ist

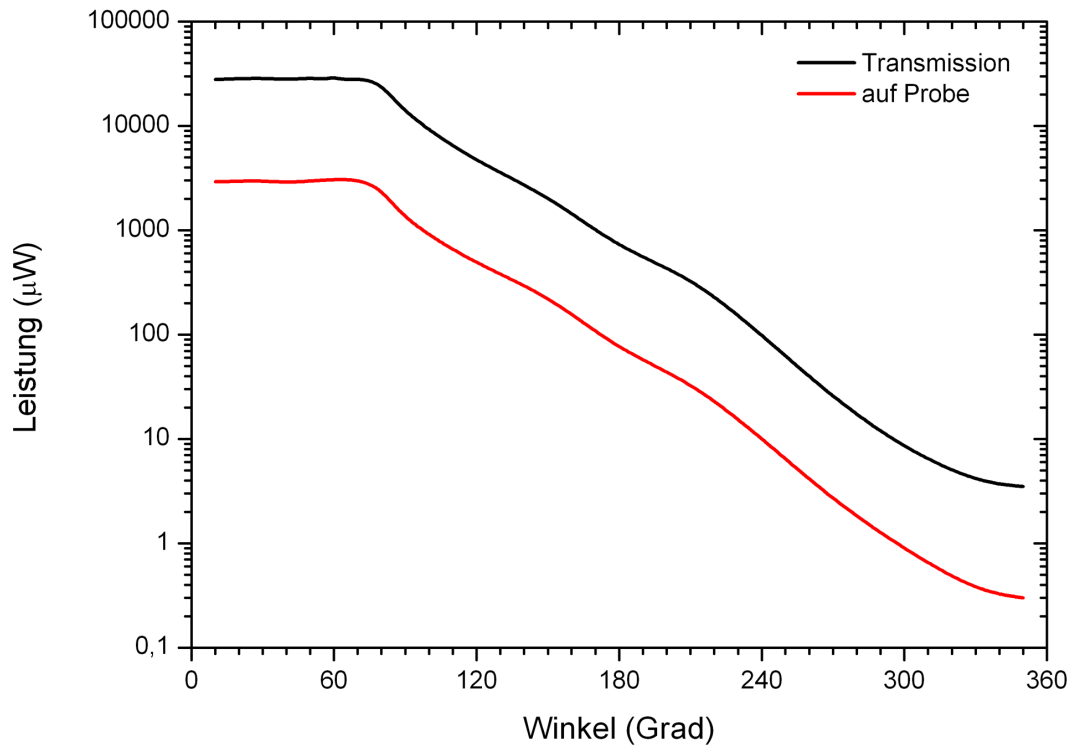


Abb. 3.4: Die schwarze durchgezogene Linie gibt die durch den Strahlteiler transmittierte Laserleistung in Abhängigkeit von der Stellung des Graukeils an. Ebenfalls dargestellt ist durch die rote Linie die auf die Probe treffende Laserleistung

als der Ausgangswert, ab.

Wie oben bereits erwähnt, beträgt bei der Wellenlänge von 532 nm die Transmission des Strahlteilers 83,3%. Am Ort der Probe beträgt die gemessene Leistung $(10,2 \pm 0,6) \%$ der in Transmission gemessenen Leistung. Daraus folgt, dass auf der Probe 8,5 % der vom Laser insgesamt abgestrahlten Leistung auftrifft. Die restlichen 6,5 % der Laserleistung gehen durch Absorption am Strahlteiler oder durch Reflexion und Absorption im Mikroskopobjektiv verloren.

Problematisch ist die Verwendung des 1,5 mm dicken Strahlteilers aus Glas. Durch die Reflexion an den beiden Seiten des Strahlteilers erhält man aufgrund des Einbauwinkels von 45° zwei Reflexe im Abstand von 1,1 mm. Auf dem Weg von der Probe zurück zum Spektrometer werden diese beiden Strahlen durch die Reflexion an den Grenzflächen nochmals verdoppelt, so dass im Spektrum vier sehr eng nebeneinander liegende Laserlinien zu erkennen sind. Eine Lösung dieses Problems wäre die Verwendung eines erheblich dünneren Strahlteilers (2 μm sind erhältlich) oder die Verwendung eines würfelförmigen Strahlteilers, der aus zwei zusammengekitteten Prismen besteht.

3.1.3 Mikroskopobjektiv

Unterhalb des Strahlteilers befindet sich ein Mikroskopobjektiv der Firma Leica mit einer vierfachen Vergrößerung, um den breiten Laserstrahl in einen Punkt auf der Probe zu bündeln. Damit soll erreicht werden, dass nur ein eng begrenzter Bereich auf der Probe durch den Laser angeregt wird und nicht die gesamte Probe auf der Breite des Laserstrahls. Das Objektiv ist für Unendlich-Optiken korrigiert, d.h. von im Brennpunkt des Mikroskopobjektivs befindlichen Objekten divergent abgestrahltes Licht wird gesammelt und tritt als paralleles Strahlenbündel wieder aus dem Objektiv aus. Aufgrund dieser Eigenschaft dient es gleichzeitig zum Aufsammeln des von der Probe abgestrahlten Photolumineszenzlichts. Bei korrekter Einstellung des Fokus verlässt das aufgesammelte Licht das Objektiv als paralleles Strahlenbündel. Um nun den Durchmesser des Laser-

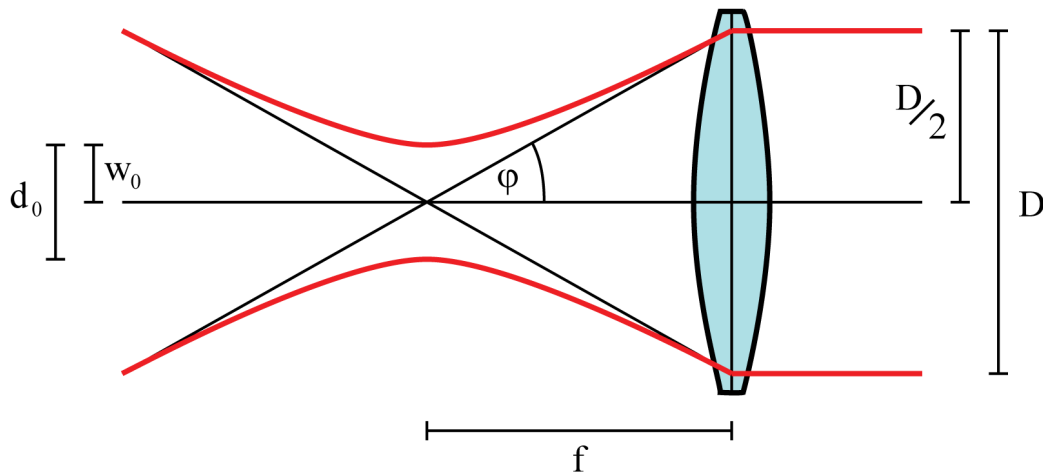


Abb. 3.5: Verlauf eines Laserstrahls durch eine Linse zur Bestimmung des Strahldurchmessers im Brennpunkt.

spots im Brennpunkt des Mikroskopobjektivs berechnen zu können, nimmt man an, dass sich der Laserstrahl wie ein idealer Gaußstrahl verhält. Die genaue Darstellung des Strahlengangs wird in Abbildung 3.5 gezeigt. Für das Strahlparameterprodukt gilt folgende Gleichung:

$$w_0 \cdot \varphi = M^2 \cdot \frac{\lambda}{\pi} \quad . \quad (3.1)$$

Hierbei ist w_0 der Radius des Laserstrahls an seiner dünnsten Stelle, φ der Öffnungswinkel im Fernfeld, M^2 die Beugungsmaßzahl und λ die Wellenlänge. Die Beugungsmaßzahl ist ein Maß für die Abweichung des Laserstrahls von einem idealen Gaußstrahl. Befindet sich nun eine konvexe Linse mit der Brennweite f und dem Linsendurchmesser D im

Strahlengang, so beträgt der Winkel ϕ :

$$\tan \phi = \frac{D}{2} \cdot \frac{1}{f} \quad . \quad (3.2)$$

Nun entwickelt man die Funktion um den Punkt $x = 0$ in eine Taylorreihe und betrachtet für kleine Winkel nur die erste Ordnung:

$$\tan x = x + \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + \frac{17}{315}x^7 + \dots \quad (3.3)$$

$$\tan x \approx x \quad . \quad (3.4)$$

Es kann also in Gleichung 3.2 $\tan \phi$ durch ϕ ersetzt werden. Weiterhin wird w_0 durch $\frac{d_0}{2}$ ersetzt, um den Durchmesser des Laserspots d_0 zu erhalten. Durch Einsetzen in Gleichung 3.1 erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{d_0}{2} \cdot \frac{D}{2} \cdot \frac{1}{f} = M^2 \cdot \frac{\lambda}{\pi} \quad (3.5)$$

$$d_0 = \frac{4}{\pi} \cdot f \cdot \lambda \cdot \frac{M^2}{D} \quad . \quad (3.6)$$

Diese Gleichung ermöglicht es nun eine Abschätzung für den Durchmesser des Laserpunktes auf der Probe bei optimaler Fokussierung vorzunehmen. Der Durchmesser des Laserstrahls beträgt 2 mm, die Wellenlänge 532 nm und die Brennweite des Mikroskopobjektivs 18 mm. Bis auf die Beugungsmaßzahl M^2 sind alle Parameter bekannt. Für einen idealen Laser im Single-Mode Betrieb mit TEM₀₀ beträgt M^2 genau 1. Reale Laser weisen jedoch immer Beugungsmaßzahlen von größer 1 auf. In der Praxis reichen die Werte für Single-Mode von 1,1 bis zu 1,2. Der im diesem Aufbau verwendete Laser arbeitet jedoch im Multi-Mode Betrieb und wurde ohne Angabe von M^2 im Datenblatt ausgeliefert. Um eine untere Grenze für die Größe des Laserpunkts angeben zu können, wird für den Laser ein Wert von $M = 1,2$ angenommen. Damit erhält man einen minimalen Durchmesser des Laserstrahls im Fokus von 8,8 μm und eine Fläche von 61 μm^2 . Die tatsächlichen Werte können jedoch deutlich darüber liegen.

Mit Kenntnis des Durchmessers des Laserstrahls im Fokus kann man die Leistungsdichte berechnen. Die maximale Leistung des Lasers beträgt 50 mW und kann mittels Graukeil auf 5 μW reduziert werden. Aufgrund des Strahlteilers erreichen nur 8,5 % dieser Leistung die Probe, was bei einer Fläche von 61 μm^2 zu Leistungsdichten von 7,0 kW/cm² bis herunter zu 0,7 W/cm² führt.

Die Probe selbst liegt auf einem runden Probenhalter aus Aluminium, welcher um jeweils 12 mm in x- und y-Richtung bewegt werden kann. Die Bewegung in eine Richtung erfolgt dabei mittels einer Mikrometerschraube in Abstufung von 10 μm . Kleinere Bewegungen lassen sich nicht mehr an der Skala ablesen.

Nachdem die Probe durch das Laserlicht angeregt worden ist, wird das von der Probe abgestrahlte Photolumineszenzlicht durch das Objektiv aufgesammelt und als paralleler Strahl zurück zum Strahlteiler gelenkt.

3.1.4 Filter und Achromat

Nachdem das PL-Licht den Strahlteiler passiert hat, wird es am Umlenkspiegel in Richtung Eingangsspalt des Spektrometers reflektiert. Vor Eintritt in das Spektrometer trifft es aber noch auf einen Langpassfilter und einen Achromat.

Der Kantenfilter OG550 besteht aus 2 mm dickem Buntglas von Schott und dient zur Absorption des Laserlichts, um den Detektor vor Beschädigung durch zu hohe Intensitäten zu schützen. Das Transmissionsverhalten ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Es handelt sich um einen Langpassfilter, dessen Transmission ab einer Wellenlänge von 556 nm auf 50 % ansteigt. Seine Transmission beträgt bei der Laserwellenlänge von 532 nm noch 0,044 %, was immer noch hoch genug ist, um im Spektrum zu sehr großen Peaks und teilweise zum Überlaufen des Detektors zu führen. Im interessanten Messbereich von 600 nm bis 900 nm jedoch reicht die Transmission von 86 bis 89 % aus. Der Filter hat die Eigenschaft, durch die Einstrahlung von Laserlicht mit 532 nm selbst breitbandig PL-Licht mit einem Maximum bei 770 nm zu emittieren. Bei Betrachtung durch eine Laserschutzbrille ist an der vom Laser getroffenen Stelle ein rötliches Leuchten des Filters deutlich zu erkennen. Im Abschnitt 5.1 wird näher auf diese Eigenschaft eingegangen.

Vor dem Eingangsspalt des Spektrometers befindet sich zwischen zwei Irisblenden ein Achromat zur Korrektur der chromatischen Aberration, welche bei Verwendung einer einfachen Konvexlinse aufträte. Der Achromat besteht aus zwei unterschiedlichen Linsen, die miteinander verkittet sind, und hat eine Brennweite von 40 mm. Da sich der Achromat 40 mm vor dem Spalt befindet, die Brennweite des Spektrometers 500 mm und die Gitterbreite 68 mm beträgt, folgt aus dem Strahlensatz für den auf den Achromaten treffenden Lichtstrahl ein Durchmesser von 5,4 mm. Licht ausserhalb dieses Strahlendurchmessers tritt zwar noch durch den Spalt in das Spektrometer, trifft aber nicht mehr das Gitter und steht somit nicht mehr für die Messung zur Verfügung.

Der gesamte optische Aufbau befindet sich in einem geschlossenen Aluminiumgehäuse, das bündig mit dem Eingangsspalt abschließt. Die Innenwände des Gehäuses sind zusätzlich mit matter schwarzer Farbe beschichtet, um eventuell eintretendes Streulicht und am Versuchsaufbau gestreutes Laserlicht zu absorbieren. Auf diese Weise werden Störungen durch unerwünschtes Streulicht deutlich reduziert.

3.1.5 Spektrometer

Das verwendete Spektrometer vom Typ SpectraPro 2500i ist in Czerny-Turner-Anordnung^[9] aufgebaut und besitzt einen vorne und einen seitlich angebrachten Eintrittsspalt, zwischen denen per schwenkbaren Spiegel umgeschaltet werden kann. Die benötigte Spaltbreite wird an Mikrometerschrauben auf 10 μm genau eingestellt. Der zur Messung verwendete seitliche Eintrittsspalt ist auf eine Breite von 150 μm eingestellt. Das durch den Spalt eintretende Licht trifft auf einen Spiegel, welcher das Licht zurück auf ein Gitter reflektiert. Die Brennweite beträgt hierbei 500 mm.

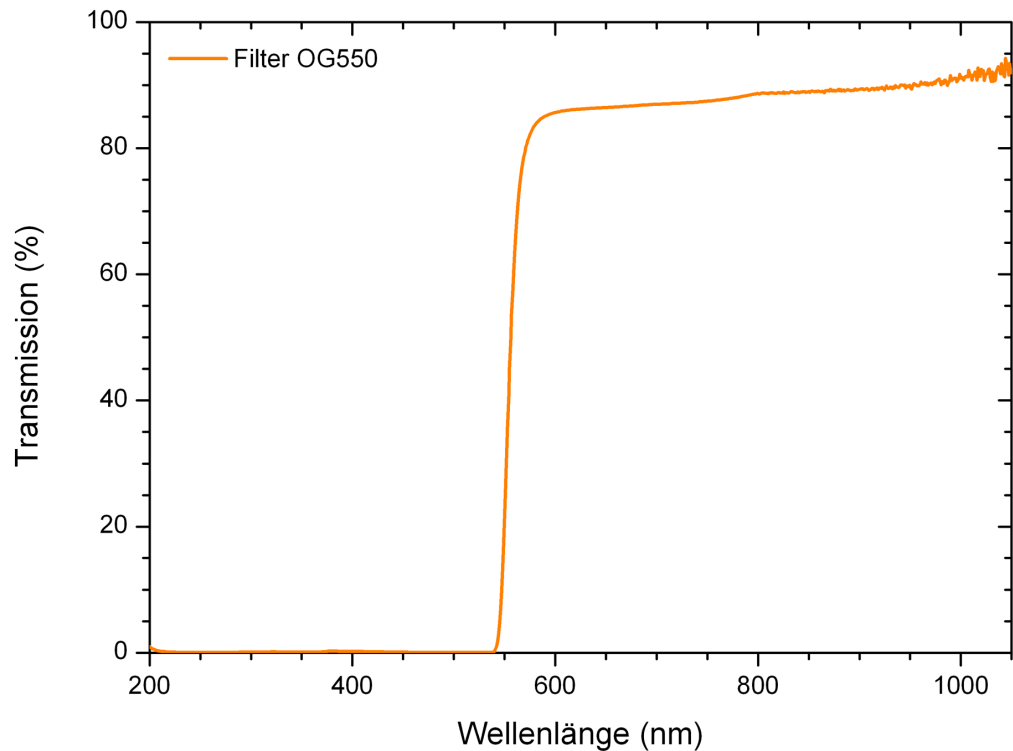


Abb. 3.6: Transmission des Filters OG550 zur weitgehenden Reduzierung der Laserlinie bei 532 nm

In diesem Spektrometer befindet sich ein Karussell, auf dem drei unterschiedliche Gitter montiert sind. Jedes der 68 mm breiten Gitter ist für einen bestimmten Einsatzbereich zugeschnitten. Zwei Gitter weisen 150 Striche pro mm auf und sind für 500 nm bzw. 2 μm Wellenlänge optimiert. Das dritte Gitter ist für den Wellenlängenbereich von 500 nm optimiert und für Aufnahmen mit hoher Auflösung geeignet, weil es eine mit 1800 Striche pro mm eine deutlich höhere Strichzahl besitzt. Mit den bisher genannten Parametern ist es möglich, die Auflösung des Spektrometers zu berechnen. Das theoretische Auflösungsvermögen ist gegeben durch:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = z \cdot N \quad , \quad (3.7)$$

wobei z die Beugungsordnung und N die Anzahl der ausgeleuchteten Gitterlinien angibt. Diese lässt sich sehr einfach aus der Gitterbreite b_G und dem Gitterparameter G über $N = b_G \cdot G$ berechnen. Bei einem realen Spektrometer muss zusätzlich die endliche Spaltbreite d und die Brennweite f berücksichtigt werden. Daraus folgt für das

Auflösungsvermögen:

$$\Delta\lambda = \frac{1}{z \cdot G} \cdot \left(\frac{\lambda}{b_G} + \frac{d}{f} \right) \quad . \quad (3.8)$$

Die Breite des verwendeten Gitters beträgt 68 mm, die Spaltbreite 150 μm und die Brennweite 500 mm. Durch Einsetzen der Werte erhält man für das Gitter mit 150 bzw. 1800 Strichen pro Millimeter bestenfalls folgendes Auflösungsvermögen:

$$\begin{aligned} G_{150} : \quad \Delta\lambda &= 2,735 \text{ nm} \rightarrow \Delta E = 6,9 \text{ meV} \\ G_{1800} : \quad \Delta\lambda &= 0,228 \text{ nm} \rightarrow \Delta E = 0,6 \text{ meV} \quad . \end{aligned}$$

An den beiden optischen Ausgängen des Spektrometers sind zwei unterschiedliche Detektoren montiert. Wie auch schon bei den Eingängen kann auch hier mittels schwenkbarer Spiegel zwischen beiden Detektoren umgeschaltet werden. Am vorderen Ausgang befindet sich eine CCD-Kamera mit einem Bildsensor von 1024x256 Pixeln. Um eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen, haben die Pixel eine Kantenlänge von 27 μm . Der Sensor der CCD-Kamera basiert auf Silizium und ist daher in dem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1050 nm nutzbar. Höhere Wellenlängen kann man mit diesem Detektor aufgrund der Bandlücke des Siliziums (1,12 eV bei 300 Kelvin) nicht gemessen werden. Um das unvermeidliche thermische Rauschen zu reduzieren, verfügt der Detektor über eine vierstufige Peltierkühlung, d.h. es werden vier einzelne Peltierelemente zur Steigerung der Kühlleistung hintereinander geschaltet. Damit wird eine Abkühlung des Sensorchips auf -70°C erreicht. Die Kamera selbst wird über eine USB-Schnittstelle mit dem Messrechner verbunden. Um den Wellenlängenbereich von 800 nm–1700 nm abdecken zu können steht ein weiterer Detektor am seitlichen Ausgang des Spektrometers zur Verfügung. Es handelt sich hier um eine InGaAs-Zeilenkamera vom Typ OMA V mit 1024 Pixel, wobei jedes Pixel eine Größe von 25 μm besitzt. Der Detektor wird, um die Betriebstemperatur von -100°C zu erreichen, mit flüssigen Stickstoff gekühlt und durch eine Heizung auf die gewünschte Temperatur eingeregelt. Die Ansteuerung der Kamera erfolgt durch ein externes Steuergerät, welches über eine Steckkarte mit dem Messrechner verbunden ist. Das Spektrometer selbst wird mittels RS232-Schnittstelle mit dem Rechner verbunden. Zur Steuerung des Spektrometers und Aufnahme der Spektren wird die Software WinSpec32 verwendet.

Durch das Austauschen der vorinstallierten Gitter gegen die oben beschriebenen Gitter, war es nötig, das Spektrometer neu zu kalibrieren. Dazu wird vor den vorderen Eintrittsspalt eine speziell für diese Aufgabe geeignete Quecksilberdampfampe montiert, und der Eintrittsspalt so weit geöffnet, dass die einzelnen Spektrallinien klar zu erkennen sind. Der Detektor darf dabei nicht durch die Intensität einzelner Linien übersteuert werden, so dass die im betreffenden Pixel erzeugte Ladung zu groß wird und auf die benachbarten Pixel übergreift. Durch diesen als „Blooming“ bezeichneten Effekt werden die Linien in den Spektren fälschlicherweise breiter dargestellt, als sie es tatsächlich sind, was zu einer ungenauen Kalibrierung führt.

Zuerst muss der sogenannte Offset bestimmt und korrigiert werden. Dazu wird das Gitter in die Nullstellung gefahren und die Beugung in nullter Ordnung beobachtet. In diesem Fall sollte das durch den Spalt eintretende Licht genau auf die Mitte des Detektors fallen. Die Abweichung von der Mittelposition ist der gesuchte Offset-Wert. Da nun die Nullstellung bekannt ist, kann die Abhängigkeit der Wellenlänge vom Winkel des Gitters bestimmt werden. Ein Gitter weist im Gegensatz zu einem Prisma eine lineare Dispersion auf. Dies entspricht der Gleichung $y = m \cdot x + b$. Der Koeffizient b ist der schon vorher bestimmte Offset und die Steigung m kann durch das Anfahren von zwei bekannten Spektrallinien, die möglichst weit voneinander entfernt liegen, bestimmt werden. Durch die Verwendung einer Quecksilberdampfampe bieten sich hier die Linien bei 253,65 nm und 734,65 nm an. Als letztes erfolgt die Korrektur der Dispersion. Die lineare Dispersion des Gitters ist nur für die Mitte des Detektors erfüllt. Da der Detektor jedoch eine gewisse Breite aufweist, ist eine weitere Korrektur für den rechten und linken Rand der Sensorfläche notwendig. Es werden hierzu zwei Linien ausgewählt und das Gitter so gedreht, dass die Linien jeweils einmal auf den rechten und den linken Rand des Sensors treffen. Auch hier werden die beiden Linien bei 253,65 nm und 734,65 nm genutzt. Die Korrektur der Dispersion erfolgt danach automatisch.

Um die Genauigkeit zu erhöhen, muss dieser Vorgang mehrere Male hintereinander in der genau dieser Reihenfolge vorgenommen werden, da es sonst zu einer falschen Kalibrierung käme und die aufgenommenen Spektren verzerrt würden.

3.2 Aufbau für Messung von Elektrolumineszenz

Um Messungen der Elektrolumineszenz vornehmen zu können, wird der gleiche Aufbau wie bei den Photolumineszenz-Messungen verwendet. Dazu wird der Messaufbau um einen zusätzlichen Probenhalter und die dazugehörige Elektronik erweitert. Der Filter OG550 ist in dieser Konfiguration nicht mehr notwendig, da seine Aufgabe die Absorption des Laserlichts ist, und der Laser hier nur noch zur Justierung der Probe unterhalb des Mikroskops dient, außerdem absorbiert er Licht mit einer Wellenlänge unterhalb von 556 nm, was zu einer unnötigen Einschränkung des Messbereichs führt. Aus diesen Gründen wird der Filter aus dem Strahlengang geklappt.

3.2.1 Probenhalter

Die Probenhalterung (siehe Abbildung 3.7) besteht aus einer runden Platte aus Aluminium die mit Hilfe von drei Schrauben auf der Halterung für PL-Messungen befestigt wird. Auf dem Probenhalter ist eine Platine mit einem Chipsockel befestigt, der die auf einem Chipcarrier geklebten Proben aufnimmt. Alle 28 Kontakte des Chipsockels werden über die Platine und dann über ein Flachbandkabel zu einer Schalttafel mit BNC-Buchsen durchgeführt. Da alle 28 Kontakte bis zur Schalttafel durchgeführt sind, hat man beim

Probendesign und beim Bonden der Probe großen Spielraum.

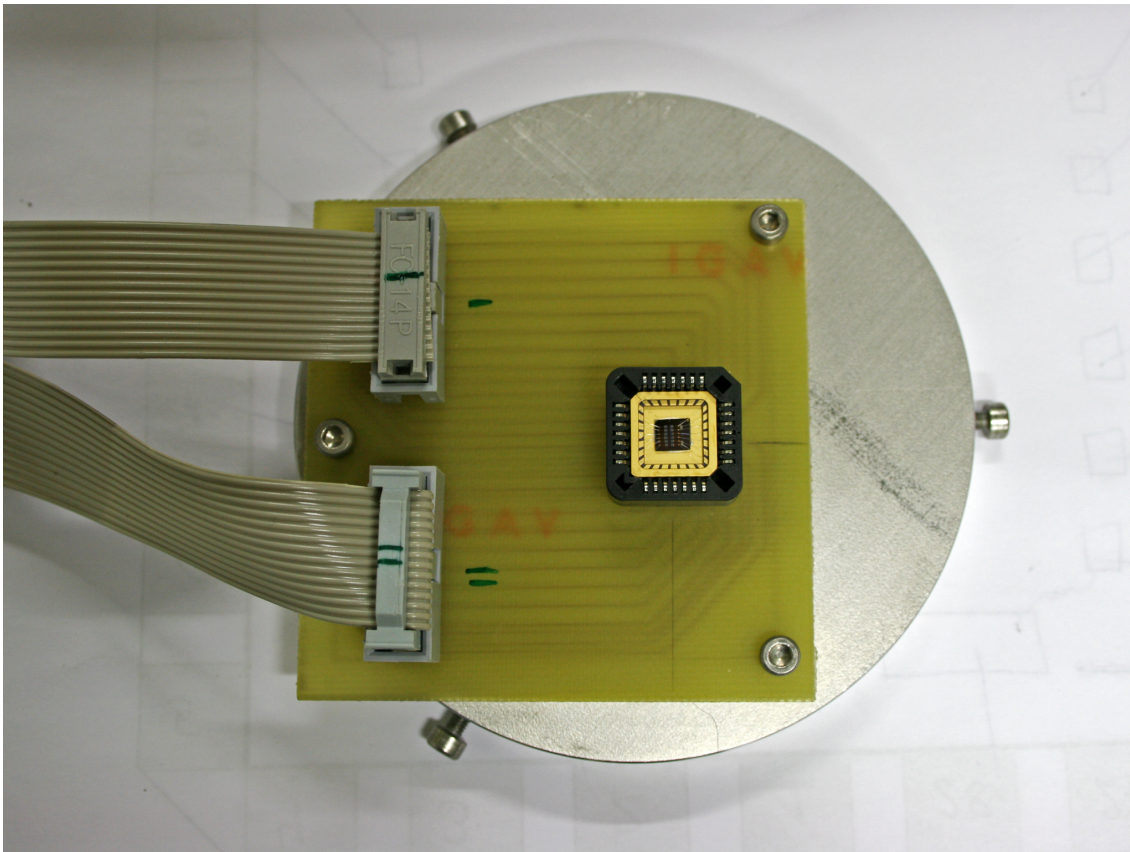


Abb. 3.7: Probenhalter mit aufgeschraubter Platine und Chipsocket zur Messung der Elektrolumineszenz

Zur Einstellung des Fokus des Mikroskopobjektivs wird zuerst der PL–Aufbau genutzt. Es wird eine Justierprobe auf eine zusätzliche Aluminiumscheibe gelegt, und der Fokus so lange verändert, bis die Intensität maximal ist. Anschließend wird die Justierprobe samt Aluminiumscheibe entfernt, und der Probenhalter für EL–Messungen auf den xy–Justiertisch unterhalb des Objektivs geschraubt. Die im Chipsocket montierte Probe ist nun ebenfalls richtig fokussiert, da die Höhe der Aluminiumscheibe, auf welcher die Justierprobe lag, mit der Höhe des Chipsockets übereinstimmt. Es sind nur noch kleine Korrekturen vorzunehmen.

3.2.2 Elektronik

In der Abbildung 3.8 sind die für EL–Messungen nötigen Geräte zu sehen. Im Hintergrund sieht man den Probenhalter und die Schalttafel mit 28 BNC–Buchsen. Auf jeder BNC–Buchse ist ein Stecker, der den Innenleiter mit dem geerdeten Gehäuse kurzschließt. Auf diese Weise sind alle Kontakte auf der Probe geerdet, bis man über ein

BNC-Kabel eine bestimmte Spannung an den jeweiligen Anschluß anlegt.

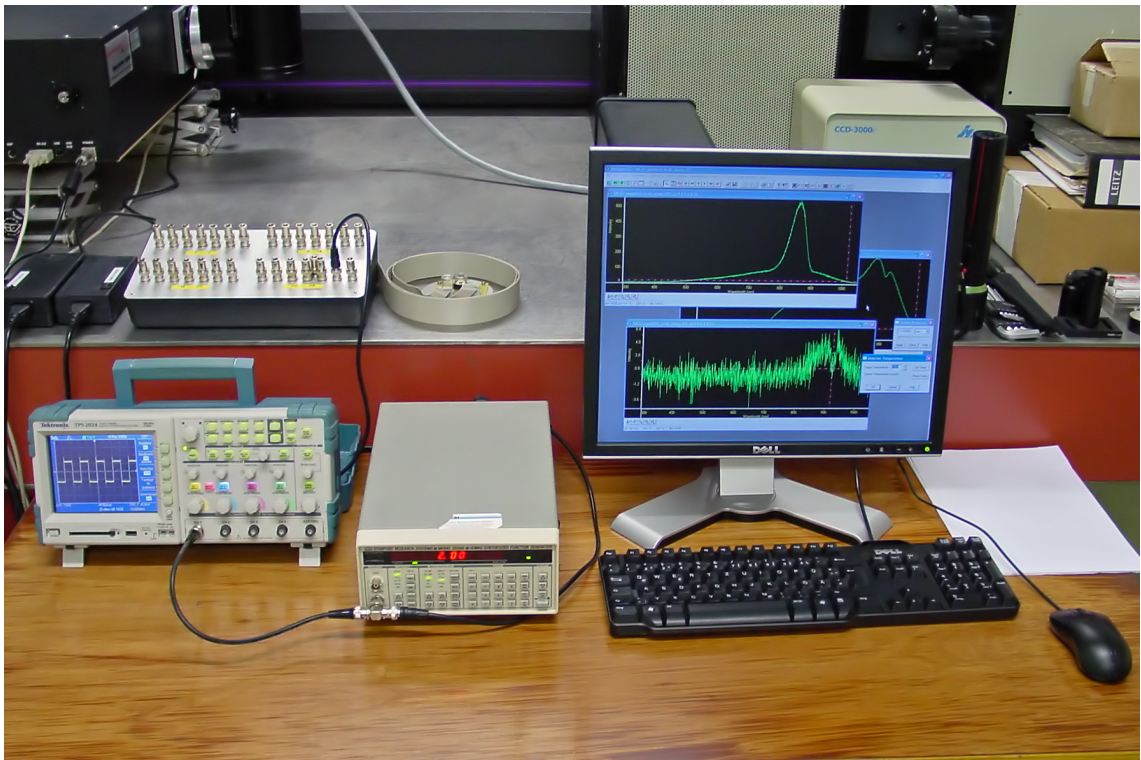


Abb. 3.8: Zubehörteile zum Umrüsten des PL-Aufbaus für EL-Messungen

In der Bildmitte sieht man einen Funktionsgenerator vom Typ DS345 der Firma Stanford Research Systems. Mit Hilfe dieses Geräts können Sinus-, Rechteck- oder sonstige frei programmierbare Spannungsverläufe erzeugt werden. Die maximal erreichbare Spannung beträgt 10 V und die maximale Frequenz 30 MHz. Der BNC-Ausgang des Geräts wird über ein T-Stück mit der Schalttafel und einem Oszilloskop verbunden. Das Oszilloskop der Firma Tektronics dient zur Kontrolle des ausgegeben Signals.

4 Probenpräparation

In diesem Kapitel soll der Aufbau der Proben und die Charakterisierung einiger bisher nicht genau bekannter Prozessschritte genauer dargestellt werden. Zuerst wird kurz auf die Herstellung der benötigten Lithographiemaske eingegangen, gefolgt von der genauen Bestimmung des Ätzprozesses. Einen eigenen Abschnitt verdient die Charakterisierung der für die Probenherstellung benötigten ITO-Schichten (Englisch *Indium Tin Oxide* für Indiumzinnoxid). Anschließend wird Schritt für Schritt der gesamte Aufbau einer Probe dargestellt.

Die Herstellung einer Probe ist ein langwieriger Prozess, der sich über unterschiedliche Prozessschritte hinzieht. Dabei wird die zu verarbeitende Probe durch einen Ätzschritt vorstrukturiert, Nanopartikel aus wässriger Lösung aufgebracht, in nacheinander folgenden Schritten unterschiedliche Materialien aufgedampft, und schlussendlich mit einem Bonder die elektrischen Kontakte der Probe mit einem Chipcarrier verbunden. Wie oben bereits erwähnt sind einige Prozesse oder Materialeigenschaften nicht genau bekannt. Zu bestimmen ist die genaue Abhängigkeit der Äztiefe von der Ätzdauer der verwendeten Säuremischung. Ebenfalls zu untersuchen sind die elektrischen und optischen Eigenschaften des verwendeten Indiumzinnoxids.

4.1 Herstellung der Schattenmaske

In allen Schritten der Probenherstellung kommt zur Strukturierung der Probenoberfläche die Technik der Photolithographie zum Einsatz. Aus diesem Grund wird hier kurz auf die Herstellung der verwendeten Schattenmaske eingegangen. Die Schattenmaske besteht aus einem Quarzsubstrat mit aufgedampfter Chromschicht. Quarz wird als Substrat verwendet, weil es für die in der Fotolithographie zur Entwicklung des Fotolacks genutzte UV-Strahlung transparent ist. Dagegen ist die sich auf dem Substrat befindende Chromschicht für das UV-Licht nahezu undurchlässig und verhindert so effektiv eine Entwicklung des Fotolacks.

Zur Strukturierung der Probe sind insgesamt vier unterschiedliche Masken erforderlich. Das Layout für jede Maske wird am Computer entworfen und später auf das Quarzsubstrat übertragen. Für letzteres wird das Substrat gründlich gereinigt und auf der chrombeschichteten Seite des Quarzsubstrats ein Elektronenstrahllack aufgeschleudert. Bei dem Lack handelt es sich um Copolymer 6%, einen sogenannten Positivlack, d.h. die Stellen, auf welche der Elektronenstrahl trifft, werden entwickelt. Nach dem Einbringen des beschichteten Substrats in das Rasterelektronenmikroskop (REM) fährt der Elektronenstrahl die zu entwickelnden Stellen ab. Aufgrund der langen Dauer des Schreibvorgangs, wird die Maske über Nacht geschrieben und am darauf folgenden Tag entwickelt. Nach der Entwicklung liegt die Chromschicht an den vom Elektronenstrahl getroffenen Stellen frei und kann mit einer dafür vorgesehenen Säuremischung weggeätzt werden.

Der Ätzbvorgang wird unter einem Durchlichtmikroskop beobachtet und gestoppt, sobald das Chrom an den freiliegenden Stellen vollständig entfernt wurde, was an dem von unten durch die Maske scheinenden Licht erkennbar ist. Nach Entfernung der Lackreste unter Zuhilfenahme von Aceton ist die Maske fertig.

4.2 Bestimmung der Ätztiefe

Das verwendete Probenmaterial besteht aus einer mittels Molekularstrahlepitaxie hergestellten Galliumarsenid–Heterostruktur. Unterhalb der 100 nm dicken Deckschicht aus undotiertem Galliumarsenid (GaAs) befindet sich eine 300 nm dicke, leitfähige Schicht. Diese Schicht besteht aus Galliumarsenid und ist aufgrund der Dotierung mit Silicium n–leitend. Die Dotierung von Galliumarsenid mit Silicium kann auch zu p–leitenden Schichten führen, aber durch die Verwendung eines GaAs–Substrates in (100)–Orientierung führt die Dotierung mit Silicium in diesem Fall zu n–leitenden GaAs–Schichten^[2]. Um elektrischen Kontakt mit dieser leitfähigen Schicht herstellen und dort die Nanopartikel deponieren zu können, ist es wichtig die Ätztiefe genau kontrollieren zu können.

Damit die Nanopartikel später einen elektrischen Kontakt zu dieser leitfähigen Schicht haben, ist es notwendig, an den vorgesehen Stellen die Deckschicht aus 100 nm Galliumarsenid wegzuzätzen und zusätzlich weitere 30 nm tief in die mit Silizium dotierte Schicht hineinzuzätzen. Zum Ätzen von Galliumarsenid wird eine Mischung aus Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser im Verhältnis von 3:1:100 verwendet. Die genaue Herstellung der Ätze wird im Anhang 7.1 beschrieben. In der Literatur werden jedoch nur Angaben über relativ konzentrierte Säuren gemacht, die alle eine für diese Arbeit zu hohe Ätzrate von über 3 μm pro Minute aufweisen^[17,26]. Für die stark verdünnte Säure ist es daher notwendig, die genaue Ätzrate zu bestimmen.

Dazu werden von einem 2″–Wafer Proben aus reinem Galliumarsenid im Format 4 mm x 4 mm abgespalten. Nach einer gründlichen Reinigung in Aceton und Isopropanol werden die GaAs–Proben mit Fotolack beschichtet. Nachdem die Proben mittels einer Maske belichtet und entwickelt wurden, bleiben auf der Probe acht Quadrate in drei verschiedenen Größen stehen. Zur Bestimmung der Ätztiefe werden dann je zwei Proben nacheinander gleich lange geätzt, wobei es sechs unterschiedlich lange dauernde Ätzbvorgänge gibt. Nach der Entfernung des restlichen Lacks in Aceton werden die Proben im Rasterelektronenmikroskop in einem Winkel von 5° betrachtet. Dabei wird an jeder Probe an fünf verschiedenen Punkten die Höhe der Ätzkante gemessen. Die auf diese Weise gemessene Abhängigkeit der Ätztiefe von der Ätzdauer ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Es ergibt sich für die verwendete Säuremischung eine Ätzrate von annähernd einem Nanometer pro Sekunde.

In Abbildung 4.2 ist eine typische Ätzkante, die sich nach einer Ätzdauer von 100 Sekunden gebildet hat, dargestellt. Die Aufnahme wurde im Elektronenmikroskop bei einem Vergrößerungsfaktor von 250.000 aufgenommen. Der Abstand zwischen Ober– und

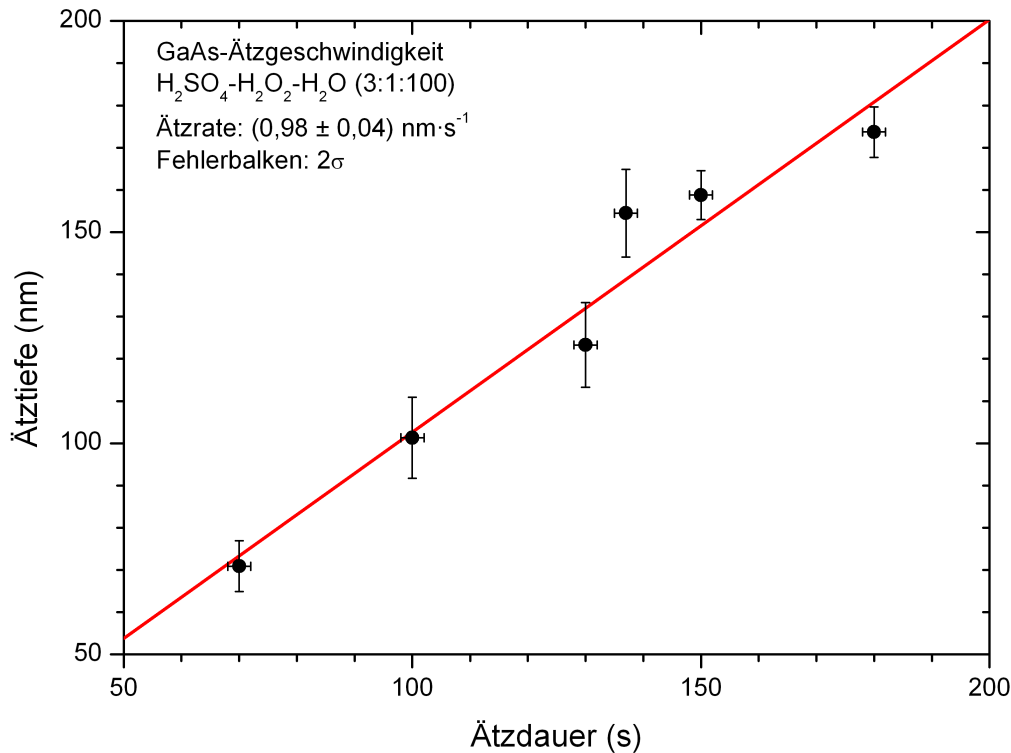


Abb. 4.1: Ätztiefe in Abhängigkeit von der Ätzdauer bei Galliumarsenid

Unterkante kann direkt am REM gemessen und nachträglich unter Berücksichtigung des Blickwinkels korrigiert werden.

4.3 Charakterisierung von ITO-Schichten

Um eine hohe Messempfindlichkeit zu erreichen, ist es nötig, soviel wie möglich des aus der Probe austretenden Lichts zu detektieren. Aus diesem Grund sollen die später oberhalb der Nanopartikel aufgedampften Schichten möglichst transparent sein. Als Isolator eignet sich daher Siliziumdioxid (SiO_2) aufgrund seiner hervorragenden Isolationseigenschaften bei gleichzeitiger hoher optischer Transparenz. Für die Gate-Elektrode ist die Suche nach einem geeigneten Material schwieriger, da das zu verwendende Material gute elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitiger optischer Transparenz aufzuweisen hat. Als für diese Anforderungen geeignetes Material erweist sich Indiumzinnoxid. In der Industrie findet es Verwendung als transparente Elektrode bei der Herstellung von Flachbildschirmen, Solarzellen oder bei antistatischen Beschichtungen.

Vor Verwendung dieses Materials ist jedoch eine genauere Untersuchung der optischen und elektronischen Eigenschaften notwendig. Von weiterem Interesse ist das Verhalten

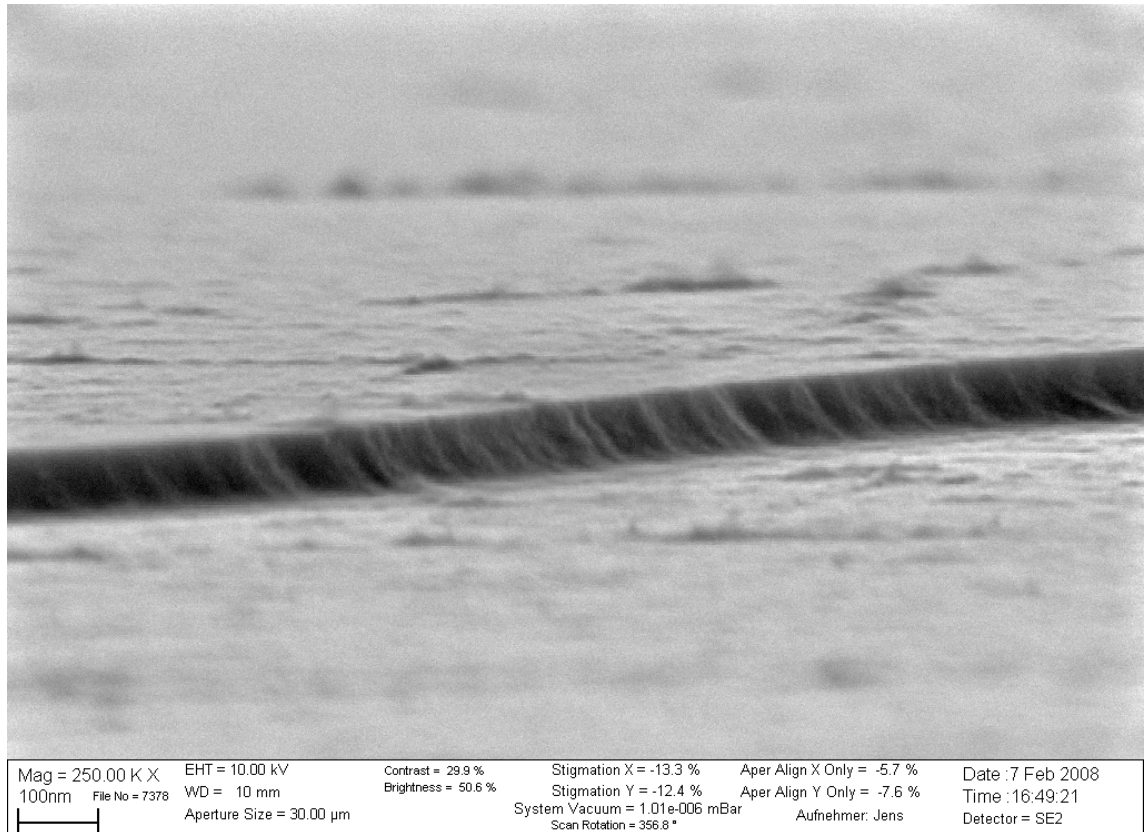


Abb. 4.2: REM-Aufnahme einer Ätzkante auf einer Probe aus Galliumarsenid. Die geätzte Fläche (im Vordergrund) besitzt die gleiche Rauigkeit wie die ungeätzte Fläche.

des Materials bei der Verdampfung mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers im Vakuum.

4.3.1 Verarbeitung von ITO

Indiumzinnoxid ist eine Mischung aus den beiden Metalloxiden In_2O_3 und SnO_2 im Verhältnis 90:10. Für das Aufbringen von Indiumzinnoxid existieren unterschiedliche Möglichkeiten. Eine Möglichkeit ist das Verdampfen mittels Laserablation^[21]. Ein starker Puls laser verdampft die Metalloxidmischung, die sich auf den Proben niederschlägt. Die in der Industrie gebräuchliche Methode ist die der Kathodenzerstäubung^[15,28]. Dabei werden Targets aus ITO in die Vakuumkammer gegeben und mittels Sputtern die Schichten auf die jeweiligen Produkte aufgebracht. Die in der Forschung am häufigsten verwendete Methode ist das Verdampfen des Materials mittels Elektronenstrahlverdampfer^[14,22], welche im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls zum Einsatz kommt. In der Regel wird beim Verdampfen von ITO mit einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} mbar gearbeitet und gleichzeitig das Substrat auf bis zu 300°C erhitzt. Diese Bedingungen lassen

sich jedoch nicht in der zur Verfügung stehenden Anlage herstellen. Das Aufdampfen erfolgt stattdessen bei einem Restdruck von ca. 10^{-7} mbar und die Proben sind an einem wassergekühlten Probenhalter befestigt.

Das Aufdampfen der ITO-Schichten erfolgt in einer Aufdampfanlage vom Typ Veeco VES 770, die mit einem Elektronenstrahlverdampfer und zusätzlich mit zwei thermischen Verdampfern ausgestattet ist. Die Schiffchen zum thermischen Verdampfen sind mit einem Schirm vom Elektronenstrahlverdampfer getrennt, so dass, ohne das Vakuum zu brechen, nacheinander verschiedene Stoffe mittels Elektronenstrahl oder thermisch verdampft werden können. ITO wird per Elektronenstrahl verdampft. Das grüngelbe Material wird in einen Tiegel aus Aluminiumoxid gegeben und in eine der vier Halterungen des wassergekühlten Drehtellers aus Kupfer gesteckt. Der gekühlte Drehteller soll eine Überhitzung des Tiegels und damit seine Zerstörung verhindern. Mit Hilfe des Drehtellers ist es ebenfalls möglich, nacheinander bis zu vier unterschiedliche Materialien zu verdampfen. Zur Messung der aufgedampften Schichten dient ein Schwingquarz mit angeschlossenen Schichtdickenmonitor vom Typ XTM/2. Durch das Niederschlagen von Material auf dem Schwingquarz verändert sich dessen Frequenz, woraus sich bei bekannter Dichte des verdampften Materials auf die bisher aufgebrachte Schichtdicke schließen lässt. Da sich jedoch der Schwingquarz nicht an der gleichen Stelle wie die Proben befindet, muss erst der sogenannte „Tooling-Faktor“ bestimmt werden. Dieser Faktor gibt den Unterschied zwischen der am Ort der Probe und der am Ort des Schwingquarz aufgedampften Schicht an und muss experimentell bestimmt werden. Zur Ermittlung dieses Faktors werden an beiden Enden mit Aluminiumfolie abgedeckte Glassubstrate in der Aufdampfanlage am Probenhalter montiert. Die Abdeckung der Substrate mit Aluminiumfolie ist auch zur Herstellung von Proben zur Bestimmung der elektrischen als auch der optischen Eigenschaften nötig.

Nach dreistündigem Abpumpen ist der Druck in der Aufdampfkammer so weit abgesunken, dass der Elektronenstrahlverdampfer eingeschaltet werden kann. Die Beschleunigungsspannung wird auf 9,15 kV hochgefahren und der Strom der Heizwendel langsam erhöht, bis man den Auftreffpunkt des Elektronenstrahls erkennen kann. Durch elektrische Felder wird die Bahn des Elektronenstrahls so weit verändert, bis er genau die Mitte des mit ITO gefüllten Tiegels trifft. Anschließend wird die Stromstärke langsam auf 7 bis 11 mA (entsprechend 60 bis 100 Watt Leistung) gesteigert bis sich eine stabile Aufdampfrate von 0,2 bis 0,3 nm/s einstellt. Der Elektronenstrahl bleibt dabei auf eine kleine Fläche gebündelt. Während des Aufdampfvorgangs schmilzt ITO nicht, sondern verdampft direkt aus dem festen Zustand. Dabei leuchtet es durch die starke thermische Erwärmung hellgelb auf. Dieses einfache Verfahren funktioniert jedoch nur bei ITO, welches schon mehrfach erhitzt worden ist und seinen Farbton von gelbgrün nach grau verändert hat. Bei der Verwendung von neuem ITO muss das Material sehr viel stärker erhitzt werden, bevor der Schichtdickenmonitor eine messbare Aufdampfrate anzeigt. Dazu wird der Strom auf über 40 mA (über 350 Watt Leistung) erhöht, bis das ITO

spontan anfängt, weiß zu glühen und einzelne Körner aus dem Tiegel springen. Danach kann der Strom wieder reduziert werden. Die Ursache für diesen Effekt liegt wahrscheinlich in der Abnahme des Sauerstoffgehaltes von kristallinen Indiumzinnoxid begründet. Die graue Verfärbung des Materials rührt von dem höheren Gehalt an metallischen Indium her, da durch das Erhitzen von ITO mittels Elektronenstrahlverdampfer durch thermische Zersetzung Sauerstoff aus der Verbindung verloren geht.

Hat sich nach kurzer Zeit eine konstante Aufdampfrate eingestellt, wird die Schutzblende (Englisch: *Shutter*), welche die eingelegten Proben vor dem Teilchenstrom des verdampfenden Materials aus dem Tiegel schützt, geöffnet. Während des gesamten Aufdampfprozesses wird die Aufdampfrate durch leichte Erhöhung des Stromes konstant gehalten. Ist die gewünschte Schichtdicke auf den Proben aufgebracht, wird die Schutzblende geschlossen und der Elektronenstrahlverdampfer abgeschaltet. Nach einer Wartezeit von 15 Minuten können die Vakuumkammer belüftet und die beschichteten Proben entnommen werden.

Zur Bestimmung der elektrischen und optischen Eigenschaften der aufgedampften Indiumzinnoxid-Schichten werden Objektträger aus Glas, die in der Mikroskopie Verwendung finden und vorher gründlich mit Aceton gereinigt werden, unterschiedlich dick mit ITO bedampft. Dabei reicht die Schichtdicke von 35 bis zu 200 nm. Nach dem Aufdampfen hat sich ein metallisch aussehender Film auf dem Glassubstrat gebildet. Der metallische Glanz rührt von metallischen Indium im aufgedampften Film hin.

Der rechte und linke Rand der Substrate wird mit Aluminium abgedeckt, damit man an dieser Stelle eine scharfe Kante erhält, an welchen später die Messung der Schichtdicke erfolgt. Die Messung der Schichtdicke erfolgt an einem Profilometer vom Typ Veeco Dektak M6, welches mit einer 10 μm großen Spitze aus Diamant die Topologie der Oberfläche erfasst und so durch Messung des Höhenunterschiedes die Bestimmung der Dicke der aufgedampften Schicht ermöglicht. Diese Messung wird an anderen Stellen wiederholt und der Mittelwert gebildet. Anschließend wird die tatsächlich gemessene Schichtdicke mit der vom Schichtdickenmonitor angezeigten Dicke verglichen und aus diesen Werten der oben bereits erwähnte Tooling-Faktor bestimmt. Die Messdaten sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Für die verwendete Aufdampfanlage ergibt sich eine Tooling-Faktor von 121 %. Die Ausgleichsgerade muss in diesem Fall durch den Ursprung verlaufen, da ohne Aufdampfvorgang auch keine Schichtdicke gemessen werden kann. Man kann erkennen, dass es für geringe Schichtdicken bis 70 nm eine Abweichung von der Ausgleichsgeraden nach oben gibt, alle Werte ab 100 nm Schichtdicke jedoch auf der Geraden liegen. Dies kann durch Probleme während des Aufdampfens erklärt werden, die bei den ersten Proben auftraten. In diesen Fällen war die Aufdampfrate sehr gering (unter 0,05 nm/s statt der später üblichen 0,2–0,3 nm/s), so dass es hier zu größeren Abweichungen aufgrund der langen Aufdampfdauer kam.

Nach der Bestimmung der Schichtdicke werden die Substrate mit Hilfe eines Glasschneiders in der Mitte geteilt. Eine Hälfte wird bei 380°C in einem Rohrofen von

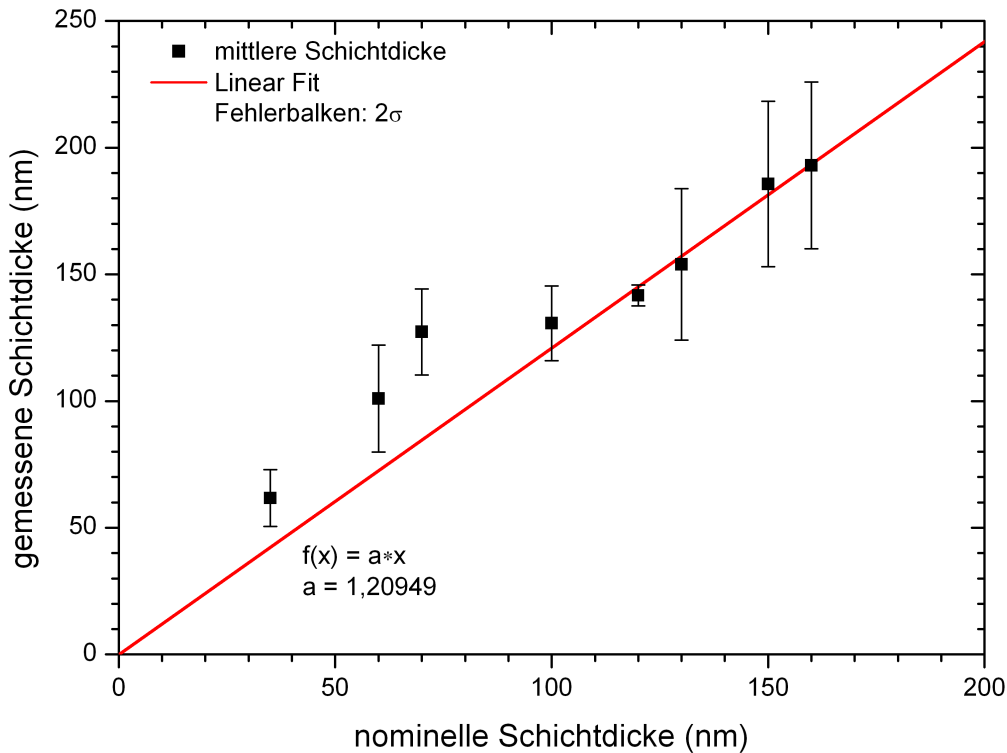


Abb. 4.3: Gemessene Schichtdicke der aufgedampften Filme aufgetragen über der vom Schichtdickenmonitor angezeigten Schichtdicke.

Eurotherm in Anwesenheit von normaler Raumluft für 30 Minuten getempert. Nach dem Erhitzen hat sich die vorher metallische ITO-Schicht in eine transparente Schicht umgewandelt, was die optische Transparenz erheblich verbessert. Unterhalb von 350°C kann man noch vereinzelt dunkle, metallische Flecken in den ITO-Schichten erkennen. Während des Ausheizens diffundiert der Luftsauerstoff in die ITO-Schicht und oxidiert das metallische Indium zu In_2O_3 . Eine weitere Messung mittels Profilometer zeigt keine wesentliche Veränderung der Schichtdicke. Durch das Ausheizen wird die Struktur der ITO-Schicht von amorph nach kristallin hin verändert^[14].

Die nun vorhandenen Substrathälften werden zur Messung der optischen und elektrischen Eigenschaften verwendet. Zuerst werden die optischen Eigenschaften gemessen und erst anschließend die elektrischen Eigenschaften, um eine Verschmutzung der Substrate durch das Anbringen der elektrischen Kontakte möglichst zu vermeiden.

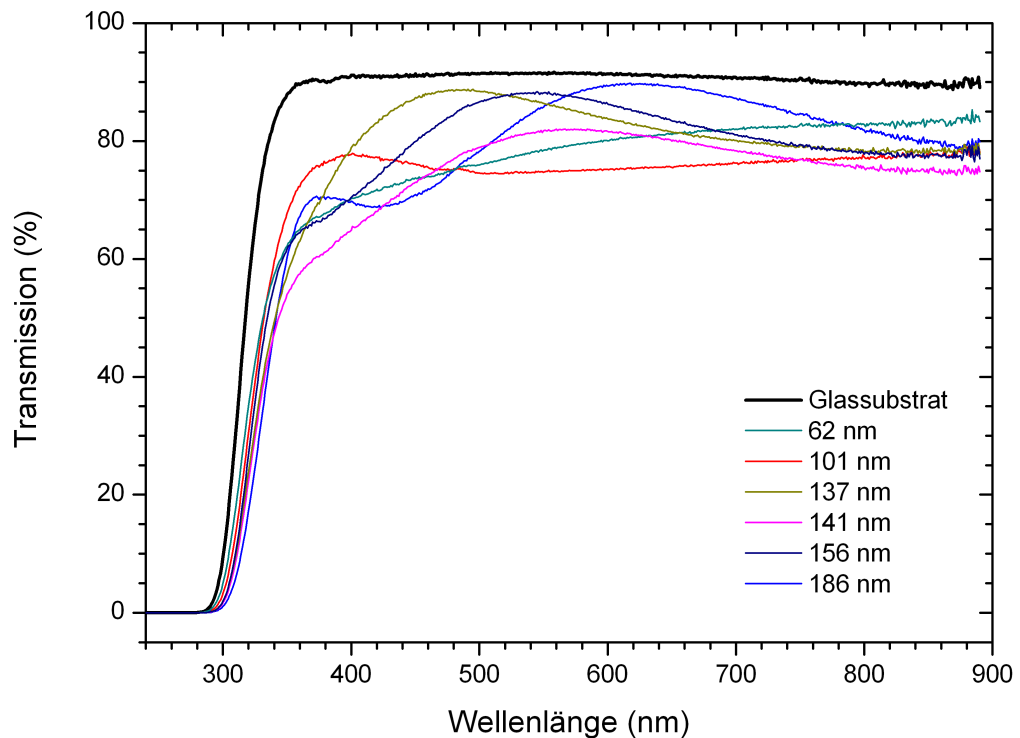


Abb. 4.4: Lichttransmission von auf Glassubstraten aufgedampften und getemperten Indiumzinnoxidschichten in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Durch Interferenz erhält man für jede Schichtdicke einen anderen Verlauf der Transmission.

4.3.2 Optische Eigenschaften

Zur Bestimmung der Transmission von Indiumzinnoxid-Schichten wurden Objektträger aus Glas unterschiedlich dick mit ITO bedampft und anschließend, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, für eine halbe Stunde getempert. Die Transmissionspektren werden mit Hilfe eines UV-VIS Spektrometers vom Typ Lambda9 aufgenommen. Zuerst wird die Transmission eines der verwendeten Glassubstrate gemessen, das später als Referenz dient. Anschließend werden die Glaträger mit den unterschiedlich dicken ITO-Schichten nacheinander eingelegt und deren Transmission gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

Bei den mit ITO bedampften und getemperten Gläsern treten je nach Schichtdicke Minima und Maxima im Transmissionsspektrum auf. Da sich auf dem Glassubstrat eine sehr dünne transparente Schicht befindet, liegt die Ursache für diesen Effekt in der Interferenz. Durch wiederholte Reflexion an den beiden Grenzflächen ITO-Glassubstrat und

ITO–Luft kommt es je nach Wellenlänge des Lichts zur konstruktiven oder destruktiven Interferenz.

Die später bei der Probenpräparation aufgedampften Schichten werden eine Schichtdicke von 100 nm aufweisen. Wie man im Transmissionspektrum erkennen kann, ist die Transmission von 100 nm dicken ITO–Schichten nahezu konstant bei 76 % im Wellenlängenbereich von 480 bis 900 nm. Bei einer Transmission von 91 % für Glas ergibt sich eine Transmission von insgesamt 84 % für die ITO–Schicht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten^[14,22].

Weiterhin kann man erkennen, dass das Spektrum ab 800 nm immer stärker zu rauschen anfängt. In diesem Wellenlängenbereich wird die Leistung des im Spektrometer eingebauten Detektors immer schwächer bis schließlich bei spätestens 900 nm Wellenlänge ein Detektorwechsel nötig wird. Aus diesem Grund wurde die Transmission nur bis 890 nm gemessen, da der später im Experiment verwendete Detektor nur bis zu einer Wellenlänge von 1050 nm arbeitet. Zudem fallen die Transmissionswerte der unterschiedlichen ITO–Schichten erst oberhalb von 1000 nm langsam ab^[21].

Auch wurde die Transmission von metallischen ITO–Schichten bestimmt. Die Transmission lag dabei in allen Fällen unterhalb von 0,4 %.

4.3.3 Elektrische Eigenschaften

Um die elektrischen Eigenschaften der aufgedampften und getemperten ITO–Schichten messen zu können, wird an zwei Seiten des mit ITO beschichteten Glassubstrates auf der ganzen Länge Silberleitlack aufgetragen und dabei je ein Kupferdraht als Zuleitung angeklebt. Durch das Auftragen des Leitsilbers längs beider Seiten ergibt sich eine rechteckige Probengeometrie, welche es später erleichtert den Flächenwiderstand und daraus den spezifischen Widerstand zu berechnen. Da nur zwei Zuleitungen an der Probe angebracht werden, kann man nur eine Zweipunktmessung durchführen, d.h. Übergangswiderstände beeinflussen die Messung und können im Gegensatz zu einer Vierpunktmessung nicht vernachlässigt werden. Nach Kontaktierung der Probe wird mit Hilfe eines Messrechners eine I–V Kennlinie aufgenommen, und der Widerstand aus der Steigung der Kennlinie bestimmt. Bei bekannter Länge, Breite und Dicke der ITO–Schicht lässt sich der spezifische Widerstand der Schicht berechnen. Dies wird für alle Glassubstrate mit getemperten und ungetemperten ITO–Schichten unterschiedlicher Schichtdicke wiederholt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4.5 grafisch dargestellt.

Wie man in der Abbildung gut erkennen kann, weisen die getemperten ITO–Schichten eine um den Faktor 20 höhere Leitfähigkeit als die ungetemperten Schichten auf. Für 100 nm dicke, getemperte ITO–Schichten erhält man einen spezifischen Widerstand von ca. $5 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$ bis $10^{-4} \Omega\text{m}$. Der Anstieg der Leitfähigkeit durch das Tempern wird mit dem Einbau von zusätzlichen Sauerstoff–Defekten in das Material erklärt. Wie weiter oben schon gesagt, ist ITO eine Mischung aus In_2O_3 und SnO_2 . Durch den Einbau von

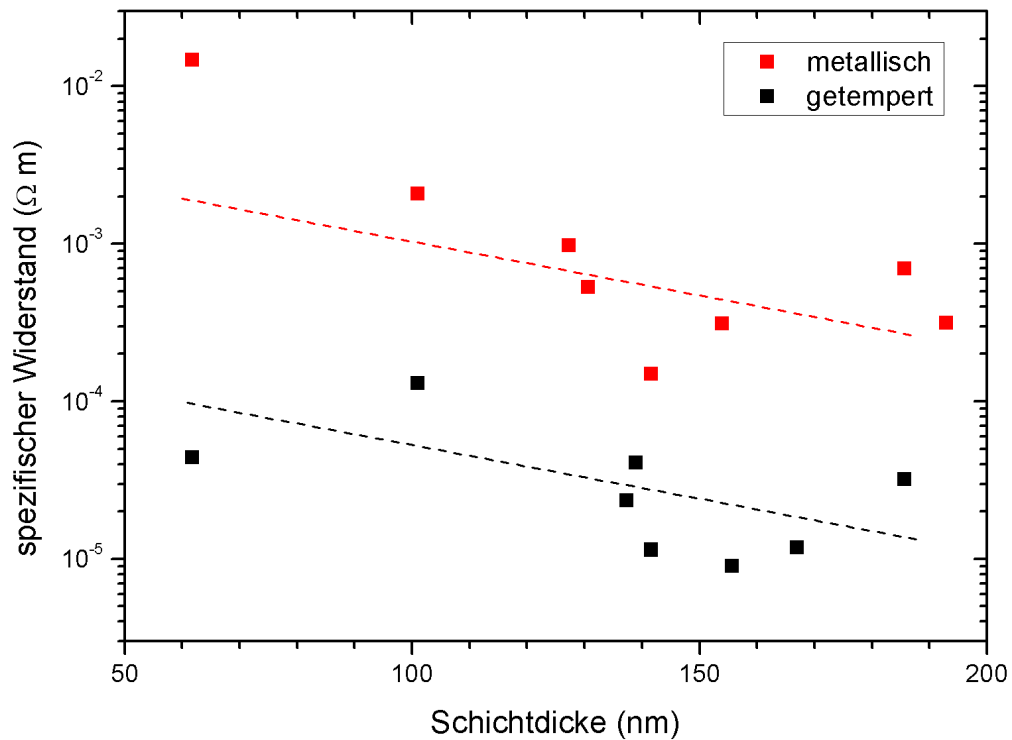


Abb. 4.5: Spezischer Widerstand von metallischen und getemperten Indiumzinnoxidschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Man kann hier die Tendenz zur Abnahme des spezifischen Widerstands mit zunehmender Schichtdicke erkennen.

Sn^{4+} -Ionen anstelle von In^{3+} in die Struktur von In_2O_3 wird die Leitfähigkeit zusätzlich erhöht^[30]. Weiter kann man mit zunehmender Schichtdicke eine Abnahme des spezifischen Widerstandes von ITO beobachten. Die Ursache hierfür liegt in der mittleren Größe der kristallinen Bereiche. Nach Messung der Röntgenbeugung (kurz XRD) durch Kim u. a.^[21] an ITO-Schichten, weisen dünne Schichten eine deutlich kleiner Korngröße auf als dicke Schichten. Durch die kleiner Korngröße liegt in dünneren ITO-Schichten eine höhere Zahl an Korngrenzen vor, welche als Fallen für freie Ladungsträger fungieren und so den Ladungstransport behindern.

In der Literatur wird Indiumzinnoxid als hochdotierter n-leitender Halbleiter beschrieben^[15,21]. Zur Bestimmung von Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit werden an einer Probe Hall-Messungen im Magnetfeld mit bis 2,5 Tesla durchgeführt. Für die Hall-

Spannung gilt die folgende Gleichung:

$$U_H = \frac{1}{n \cdot q} \cdot \frac{I \cdot B_z}{d} \quad (4.1)$$

$$n = \frac{I}{q \cdot d} \cdot \frac{B_z}{U_H} \quad (4.2)$$

Aus Gleichung 4.2 kann man nun die Ladungsträgerdichte n durch Einsetzen der Werte ausrechnen. Die Stromstärke I beträgt 100 mA, die Schichtdicke d 100 nm und die Ladung q $1,602 \cdot 10^{-19}$ C. Aus dem Verlauf der Messwerte der Hall-Spannung U_H und dem angelegten Magnetfeld B_z ergibt sich eine Steigung von $3,97 \cdot 10^{-3}$ V/T. Damit erhält man für die Ladungsträgerdichte einen Wert von $1,79 \cdot 10^{21}$ cm $^{-3}$. Durch die Bestimmung des Vorzeichens der Hall-Spannung konnte n-leitendes Verhalten bei ITO festgestellt werden. Bei bekannter Ladungsträgerdichte lässt sich weiterhin die Beweglichkeit μ der Ladungsträger bestimmen:

$$\mu = \frac{1}{q \cdot n \cdot \rho} \quad (4.3)$$

Setzt man für den spezifischen Widerstand ρ einen Wert von 10^{-4} bis $5 \cdot 10^{-5}$ Ω m ein, so erhält man eine Beweglichkeit von 0,4 bis 0,7 cm 2 /Vs. Diese Werte liegen im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte.

4.4 Aufbau der Proben

In diesem Kapitel soll die Präparation der Proben vom Wafer bis zur fertigen Probe dargestellt werden. Es wird kurz darauf eingegangen, wie die Nanopartikel dispergiert und in die vorstrukturierte Probe eingebracht werden. Anschließend werden die nachfolgenden Aufdampfschritte beschrieben und zuletzt die abschließende Kontaktierung der Probe gezeigt.

In Abbildung 4.6 ist vereinfacht der gesamte Prozess der Probenherstellung zu sehen. Nach dem Ätzen der GaAs-Heterostruktur werden die Nanopartikel aufgebracht und anschließend mit SiO $_2$ und Indiumzinnoxid überdeckt. Nach dem Tempern der Probe wird der elektrische Kontakt mit der leitfähigen Schicht der GaAs-Heterostruktur hergestellt und die Leiterbahnen aufgedampft.

4.4.1 Aufbringen der Nanopartikel

Die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel sind durch Van-der-Waals Kräfte in millimetergroßen Agglomeraten gebunden. Zur Herstellung der Nanopartikeldispersion werden einige Körner in ein Glasfläschen gegeben und mit einem Lösemittel versetzt. Das Lösemittel besteht aus 95 % destilliertem Wasser und 5 % Ethanol. Anschließend wird die Flasche mit den Nanopartikeln für 15 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt,

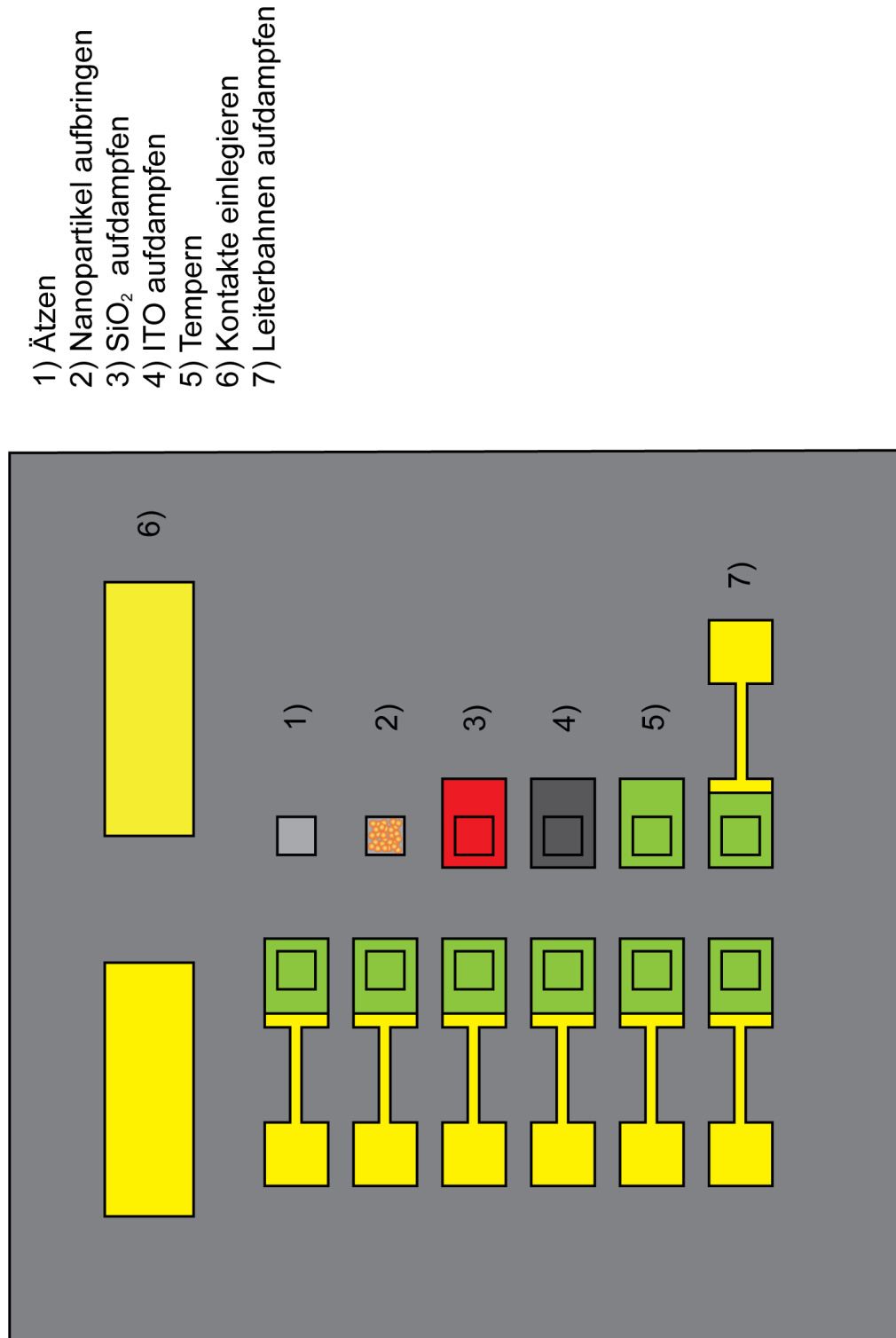


Abb. 4.6: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Probe in der Aufsicht. Die Reihenfolge der jeweiligen Prozessschritte ist angegeben.

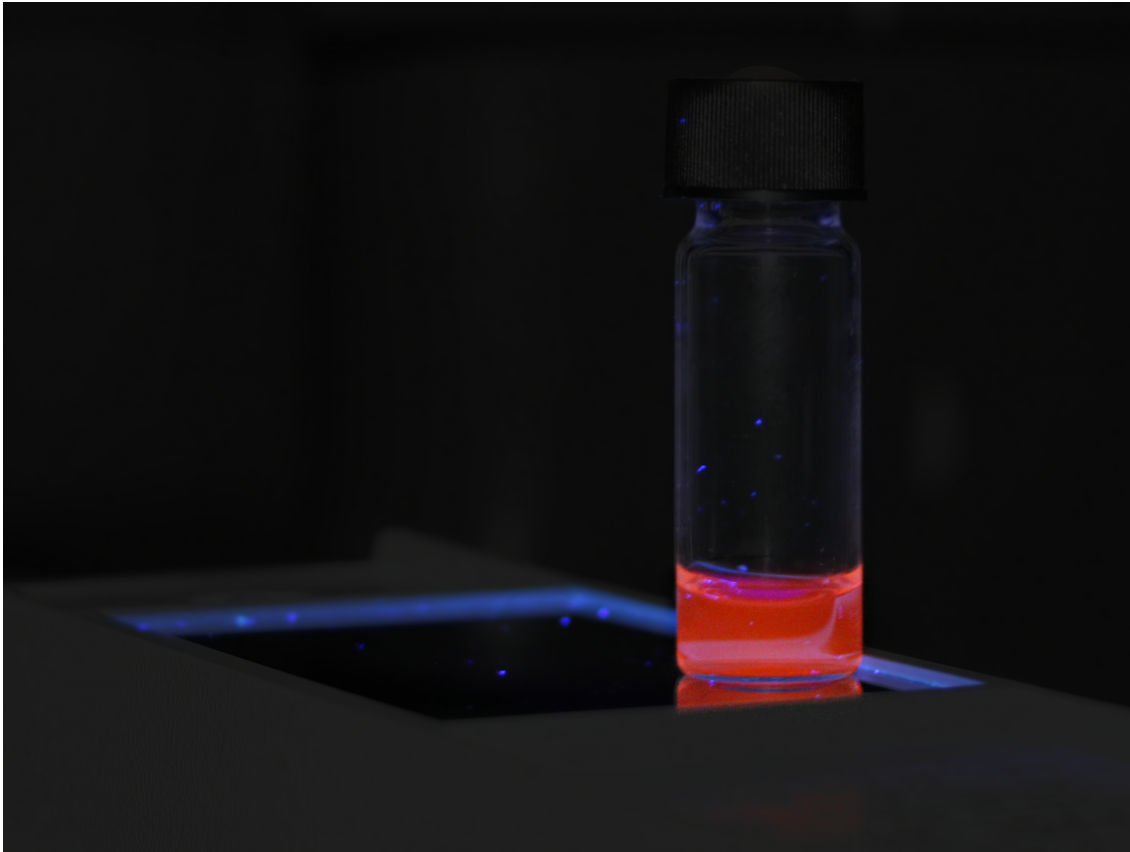


Abb. 4.7: In einer Wasser–Ethanol Mischung dispergierte Silizium–Nanopartikel, welche von einer UV-Lampe zum Leuchten angeregt werden.

bis die Körner vollständig aufgelöst wurden und man eine gelbliche Flüssigkeit ohne erkennbare Feststoffe erhält. Diese Dispersion wird für zwei Tage stehen gelassen, um den größeren Teilchen Gelegenheit zu geben, sich am Boden abzusetzen. Nach dieser Ruhezeit kann man die klare Flüssigkeit oberhalb des Bodensatzes mit einer Pipette absaugen. Dieser Teil der Nanopartikeldispersion enthält keine größeren Nanopartikelagglomerate mehr und wird zur Herstellung der Proben genutzt. Setzt man diese Dispersion UV–Strahlung aus, kann man am roten Leuchten der Dispersion erkennen, dass sich immer noch Nanopartikel in der Dispersion befinden. In Abbildung 4.7 kann man dies sehr gut erkennen. Hier wurde die Dispersion auf eine UV–Lampe mit einer Wellenlänge von 365 nm gestellt.

Bevor die Nanopartikel auf die Probe aufgebracht werden können, muss diese durch Ätzen vorstrukturiert werden. Das Probenmaterial besteht, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, aus einer mittels Molekularstrahlepitaxie (kurz MBE) hergestellten GaAs–Heterostruktur. Als Substrat dient ein 2–Zoll Wafer aus Galliumarsenid in (100)–Orientierung. Auf diesen wird eine 300 nm dicke Schicht aus mit Silizium dotierten GaAs epitaktisch, also mit gleicher Kristallorientierung, aufgewachsen. Anschließend wird eine 5 nm dicke

Schicht reines GaAs und bei höherer Temperatur eine weitere 95 nm dicke GaAs-Schicht aufgewachsen.

Nach einer gründlichen Reinigung der GaAs-Heterostruktur in Aceton und Isopropanol, wird der Fotolack AZ1518 aufgeschleudert und mit einer Schattenmaske belichtet. Hierbei handelt es sich um einen sogenannten Positivlack, d.h. bei der Entwicklung werden die belichteten Bereiche löslich und durch den Entwickler entfernt. Auf den genauen Prozess der Fotolithografie wird im Anhang 7.3 genauer eingegangen. Nach der Entwicklung wird die Probe für 130 Sekunden in die Säuremischung aus Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser gelegt. Nach dem Stoppen des Ätzvorgangs mit destilliertem Wasser und anschließendem Abblasen mit Stickstoff kann die nächste Fotolackschicht auf die Probe aufgeschleudert, belichtet und entwickelt werden. Diese Schicht dient als Maske für das später folgende Aufdampfen von Siliziumdioxid und Indiumzinnoxid. Gleichzeitig schützt so der Fotolack die restliche Probe, so dass nur an den gewünschten Stellen Nanopartikel aufgebracht werden.

Zum Aufbringen der Nanopartikel werden die Proben auf einer Heizplatte auf 70°C erhitzt und mit einer Pipette einzelne Tropfen der Nanopartikeldispersion aufgetropft. Dabei benetzt die Dispersion die Probe nicht, sondern bildet durch die Oberflächenspannung einen halbkugelförmigen Tropfen. Nachdem das Wasser-Ethanol Gemisch verdampft ist, wird ein weiterer Tropfen aufgebracht und der Vorgang je nach gewünschter Bedeckung der Probe mit Nanopartikeln wiederholt. Ist die gewünschte Bedeckung der Probe mit Nanopartikeln erreicht, wird die Probe in die Aufdampfanlage zum Aufbringen weiterer Schichten eingebracht.

4.4.2 Aufdampfen der verschiedenen Schichten

Nach der Präparation der Nanopartikel und dem Einlegen der Probe in die Aufdampfkammer wird die Kammer evakuiert. Nach drei Stunden wird mittels Elektronenstrahlverdampfer zuerst eine 20 nm dicke Schicht aus Siliziumdioxid aufgedampft. Anschließend wird der SiO₂ enthaltende Tiegel durch eine Drehung der Halterung gegen den Tiegel mit ITO ausgetauscht, ohne das Vakuum brechen zu müssen.

Über die SiO₂-Schicht wird eine 100 nm dicke Schicht aus Indiumzinnoxid aufgedampft. Die genauen Aufdampfparameter werden im Anhang 7.4 detailliert aufgelistet. Nach Entnahme der Probe aus der Aufdampfkammer erfolgt das Entfernen der Lackschicht (Englisch: *Lift-Off*). Die Probe wird in auf 50°C erhitztes Aceton gelegt, um den Fotolack von der Probe abzulösen. Die auf dem Fotolack befindlichen Nanopartikel und aufgedampften Schichten werden von der Probe entfernt, da sich der Fotolack im Aceton löst und die Schichten keine Haftung an der Probe haben, so dass nur an den vorgesehenen Stellen die Nanopartikel und Schichten erhalten bleiben. Zusätzlich wird zur besseren Ablösung der Schichten erhitztes Aceton mit einer Pipette auf die Probe gespritzt. Bei Problemen mit der Entfernung des Fotolacks, wird für einige Sekunden

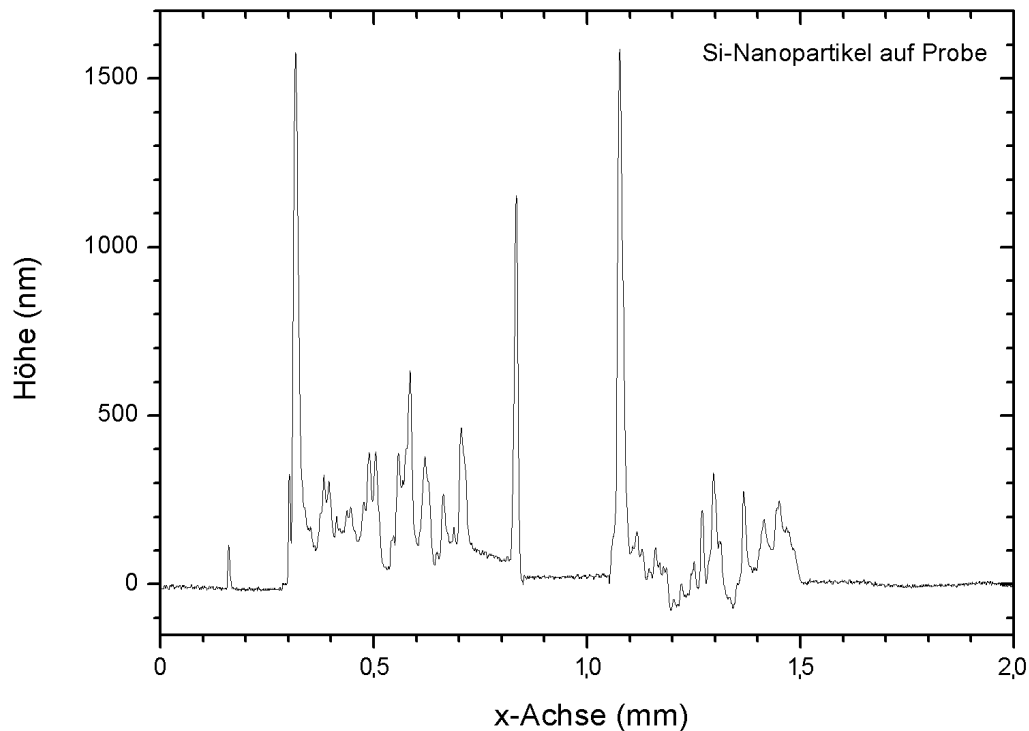


Abb. 4.8: Höhenprofil einer Probe mit Silicium-Nanopartikel, die mit einer 20 nm dicken SiO_2 -Schicht bedeckt wurden

Ultraschall auf geringer Stufe eingesetzt.

Zur Kontrolle der aufgetragenen Nanopartikel wird mittels Profilometer das Höhenprofil einer Probe mit aufgetragenen Nanopartikeln und einer darüberliegenden, 20 nm dicken SiO_2 -Schicht aufgenommen. In Abbildung 4.8 ist das so aufgenommene Höhenprofil dargestellt. An den Stellen, an denen die Nanopartikel und das Siliziumdioxid aufgetragen sind, erkennt man eine sehr raue Oberfläche. Die relativ glatte Nulllinie entspricht dabei der unbehandelten GaAs-Oberfläche. Im linken Teil des Graphen ist eine hohe Anzahl an Nanopartikeln deponiert worden, so dass sie vollständig die geätzte Grube von 130 nm Tiefe ausfüllen. Im rechten Teil befinden sich weniger Nanopartikel in der Vertiefung, was an der niedrigeren Höhe erkennbar ist. Die starken Ausschläge an den Rändern entstehen durch die abrupte Höhenänderung der Messnadel des Profilometers, so dass durch Überschwinger eine zu hohe Kante vorgetäuscht werden kann.

Nach dem Aufdampfen der SiO_2 - und ITO-Schichten erfolgt das Tempern im Ofen bei 380°C für eine halbe Stunde, um eine optisch transparente und besser leitende ITO-Schicht zu erhalten.

Nach dem Tempern wird Fotolack aufgeschleudert, belichtet und entwickelt. Anschlie-

ßend werden die späteren Kontaktflächen zur leitfähigen GaAs-Schicht aufgedampft. Es werden dazu 5 nm Nickel als Haftvermittler per Elektronenstrahlverdampfer aufgebracht. Auf die Nickelschicht wird dann 80 nm Gold–Germanium ($\text{Au}_{88}\text{Ge}_{12}$) und 60 nm Gold thermisch aufgedampft. Nach dem Lift-off wird zur Kontaktierung der leitfähigen Schicht, das Gold–Germanium in die Probe eindiffundiert^[3]. Hierzu wird die Probe unter Schutzgasatmosphäre aus 95 % Argon und 5 % Wasserstoff kontrolliert erhitzt.

Erst wird die Probe für 5 Minuten bei 200°C getempert. Dann erfolgt das Erhitzen auf 400°C für zwei Minuten und auf 450°C für eine Minute. Anschließend lässt man die Probe 10 Minuten abkühlen, bis die Temperatur auf ca. 80°C abgesunken ist. Während des Erhitzens wird die Probe unter einem Mikroskop beobachtet. Die Goldoberfläche wird während des Prozesses immer rauer, da die aufgedampften Goldschichten langsam in das Galliumarsenid eindiffundieren. Zuletzt erfolgt die Prüfung der Kontakte am Spitzenmessplatz. Es ergeben sich hierbei Widerstände unterhalb von 5 Ω .

Der letzte Schritt in der Probenherstellung ist das Aufdampfen der Leiterbahnen zur Kontaktierung der Gates. Nach der fotolithografischen Strukturierung werden zuerst 10 nm Titan als Haftvermittler und 60 nm Gold aufgedampft. Nach dem Abheben der Lackschicht ist die Probe fertig zur elektrischen Kontaktierung.

4.4.3 Kontaktierung der Proben

Die fertig prozessierten Proben werden mit einem Tropfen Silberleitlack auf einen Chipträger (Englisch: *Chipcarrier*) geklebt und für zwei Minuten in einem Trockenofen auf 90 °C erhitzt, um die Probe fest mit dem Chipträger zu verbinden. Anschließend wird die Probe elektrisch kontaktiert. Dazu wird mit Hilfe eines Bonders ein 25 μm dünner Draht aus Aluminium mit einem geringen Siliciumanteil durch eine Wolframnadel geführt und auf die Kontaktfläche gedrückt. Durch Ultraschall wird dann der Draht mit der Kontaktfläche verschweißt. Es wird zuerst der Draht mit dem Chipträger verbunden, um eine eventuell vorhandene statische Aufladung abfließen zu lassen, welche die Probe zerstören könnte. Der Draht wird dann auf direktem Weg zur Kontaktfläche auf der Probe geführt und dort ebenfalls mit Ultraschall verschweißt. Bei der verwendeten Technik handelt es sich um das sogenannte „Ultraschall–Wedge–Wedge–Bonden“. Nach der Kontaktierung aller Felder der Probe mit den entsprechenden Gehäusekontakten des Chipträgers ist die Probe fertig präpariert und kann für die Messungen in einen entsprechenden Chipsockel eingesetzt werden.

Abbildung 4.10 zeigt den Querschnitt durch eine vollständig prozessierte Probe. In der Regel wird die Spannung an die jeweiligen Kontakte auf der Oberfläche (Englisch: *Gates*) der Probe angelegt und die leitfähige Schicht mit der Masse verbunden.

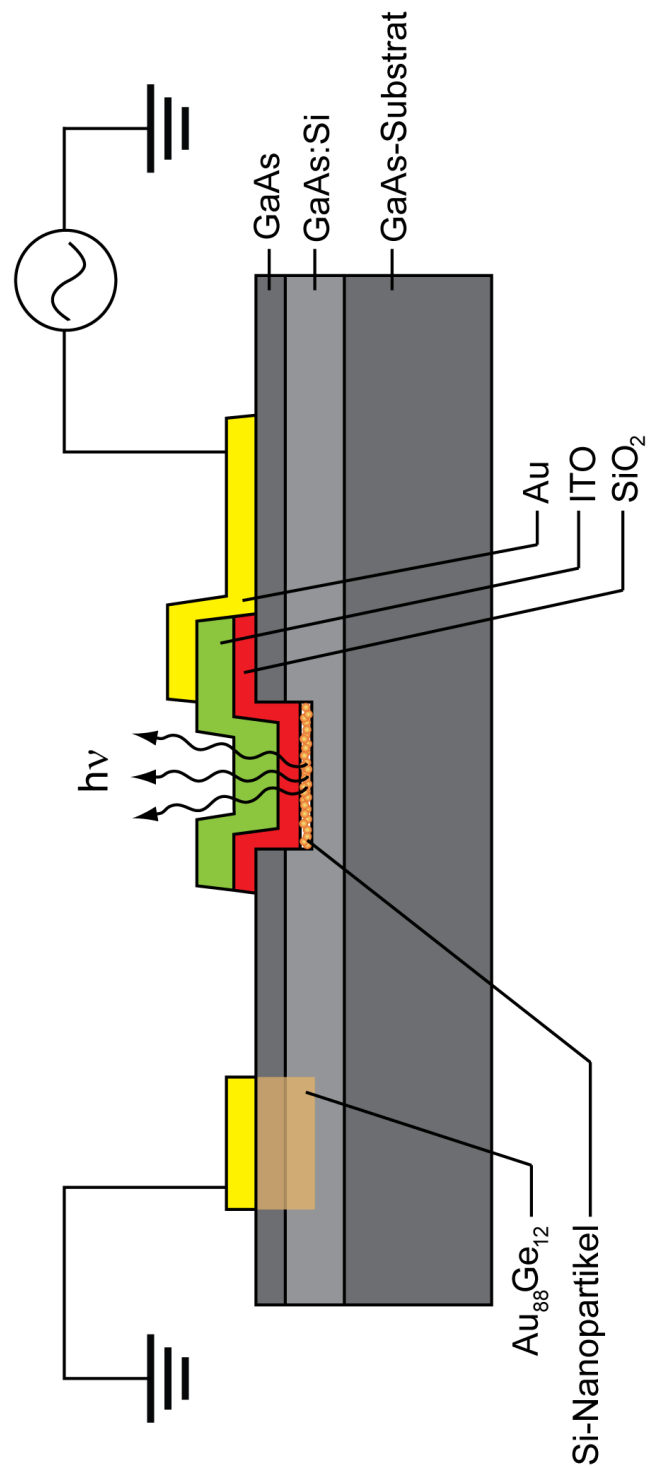


Abb. 4.9: Schematische Darstellung des Aufbaus einer fertigen Probe im Querschnitt. Ebenfalls dargestellt sind die einzelnen Schichten der Galliumarsenid-Heterostruktur.

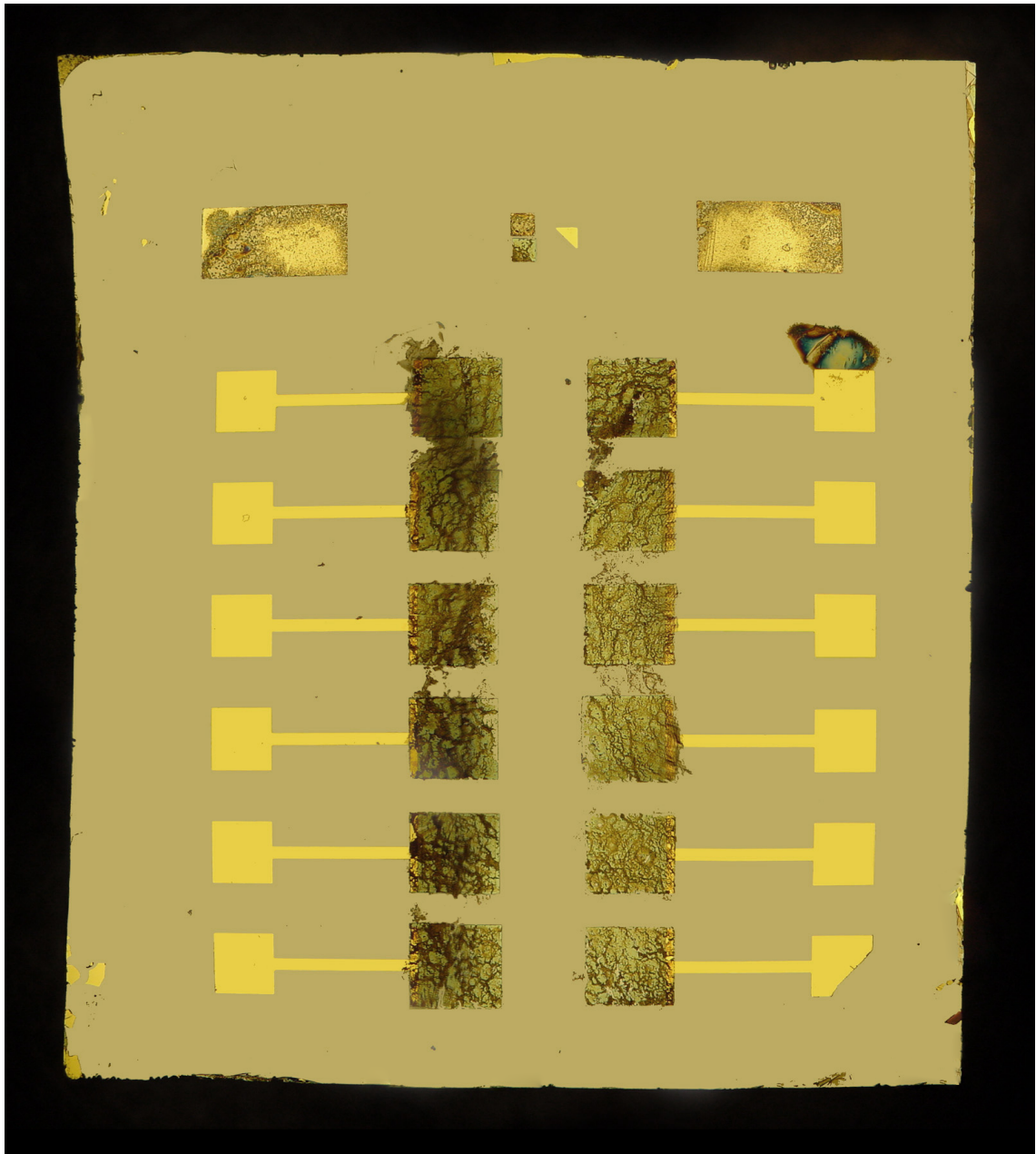


Abb. 4.10: Mikroskopische Aufnahme einer nicht gebondeten Probe. Die ITO- und SiO_2 -Schichten wurden beim Lift-Off durch Ultraschall zu hoher Intensität zerstört.

5 Ergebnisse und Diskussion

Der im Rahmen dieser Arbeit konstruierte Aufbau kann zur Messung der Photolumineszenz und auch der Elektrolumineszenz verwendet werden. Aus diesem Grund ist dieses Kapitel in zwei entsprechende Bereiche aufgeteilt.

Im ersten Teil wird auf die Messungen der Photolumineszenz eingegangen. Die Proben werden mit Hilfe eines Lasers angeregt, und das abgestrahlte Licht detektiert. Die mit dieser Methode gewonnenen Daten dienen zum direkten Vergleich und der Interpretation der Messungen aus der Elektrolumineszenz.

Im zweiten Teil werden die Messungen der Elektrolumineszenz dargestellt. Hierbei wird die zur Anregung der Proben nötige Energie nicht mit Hilfe eines Lasers zugeführt, sondern direkt durch das Anlegen einer elektrischen Spannung an die Probe.

5.1 Photolumineszenz–Messungen

Wie oben schon erwähnt, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse aus den Photolumineszenzmessungen dargestellt. Bei der Messung der Photolumineszenz (PL) erfolgt, wie in Kapitel Aufbau schon beschrieben, die Anregung mittels eines Nd–YAG Lasers mit einer Wellenlänge von 532 nm. Dadurch ist bei diesen Messungen die Anregungsenergie auf 2,33 eV beschränkt. Eine weitere Einschränkung stellt der Buntglasfilter OG550 dar. Durch sein Transmissionsverhalten lässt er nur Messungen oberhalb einer Wellenlänge von 560 nm zu. Das größere Problem ist jedoch, dass der Filter durch die Absorption des Laserlichts selbst zur Photolumineszenz angeregt wird. Diese Problematik wird im nächsten Unterkapitel 5.1.1 aufgezeigt.

Es wurden Messungen an Galliumarsenid (GaAs) und auf Substraten aufgetragenen Nanopartikeln durchgeführt. Diese dienen dem Zweck, Vergleichsdaten für die späteren Messungen der Elektrolumineszenz (EL) zu erhalten. Speziell die PL–Messungen an den Nanopartikeln sind zum späteren Nachweis ihrer Elektrolumineszenz wichtig.

Es wurden auch Messungen an mit SiO₂ bedeckten und anschließend getemperten Nanopartikeln vorgenommen. Diese Messungen waren nötig, um festzustellen ob die Nanopartikel den, bei der Herstellung der Proben auftretenden Temperaturen widerstehen können.

5.1.1 Filter OG550

Wie im Kapitel Messaufbau schon erwähnt, weist der Buntglasfilter OG550 selbst Photolumineszenz auf. Der Filter dient dem Herausfiltern des Laserlichts aus dem von der Probe emittierten PL–Licht. Der Filter reflektiert das einfallende Laserlicht jedoch nicht nur, sondern absorbiert es auch, wodurch er selbst zur Photolumineszenz angeregt. Zur Messung der Lumineszenz des Filterglases wird dieses mit demselben Laserlicht angeregt, das auch zur Spektroskopie der Nanopartikel verwendet wird. Dazu wird auf den

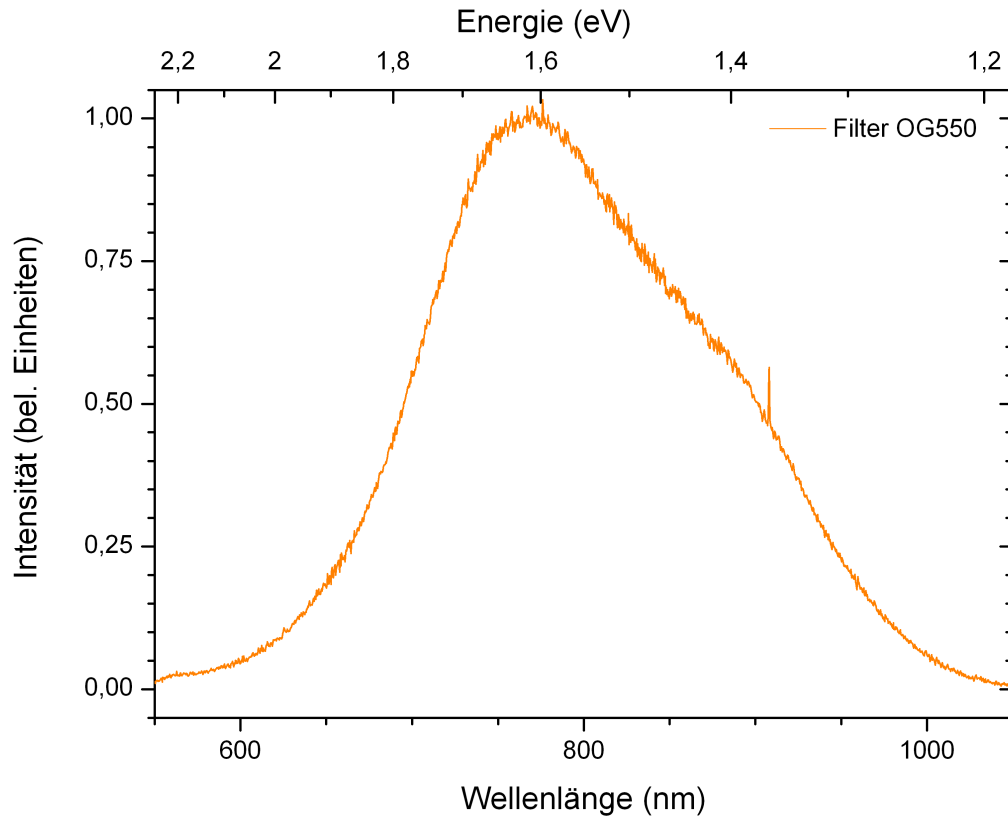


Abb. 5.1: Spektrum des vom Buntglasfilter emittierten Photolumineszenzlichts. Die Anregung erfolgt durch Absorption der Laserstrahlung.

Probenhalter ein Spiegel gelegt, der das einfallende Laserlicht reflektiert und durch das Mikroskopobjektiv mit fast unverminderter Leistung direkt auf den Filter lenkt. Das vom Filter diffus abgestrahlte PL-Licht wird von einem Achromaten gesammelt und auf den Eingangsspalt des Spektrometers gebündelt. Das auf diese Weise aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Man beobachtet eine breitbandige Emission mit einem Maximum bei 768 nm. Die Photolumineszenz reicht von ca. 600 bis 1000 nm Wellenlänge bei einer Halbwertsbreite von 205 nm. Die Ursache für die Photolumineszenz des Filters liegt an seinem Aufbau. Der verwendete Filter besteht aus Buntglas, welches durch die Zugabe von Zusatzstoffen eingefärbt worden ist. Dem bei der Firma Schott erhältlichen Datenblatt nach handelt es sich bei dem Filtermaterial um kolloidal gefärbtes Glas (Englisch: *colloidally colored glass*), aber es werden keine Angaben zu den verwendeten Zusatzstoffen gemacht.

Weiterhin erkennt man im Spektrum einen kleinen Peak bei einer Wellenlänge von 908 nm. Dabei handelt es sich um ein Messartefakt, das durch kosmische Strahlung verursacht worden ist. Ein Photon oder Teilchen der kosmischen Strahlung trifft auf den Detektor und führt zu einer Aufladung an dieser Stelle. Die Elektronik misst nur die

während des Messvorgangs gesammelten Ladungen und übersetzt diese in die entsprechende Helligkeit. Dies täuscht eine an dieser Stelle des Detektors nicht vorhandene Lichtintensität vor. Die Erzeugung der Ladungsträger beim Auftreffen von kosmischer Strahlung im Detektor erfolgt wie beim Auftreffen von Licht durch den inneren photoelektrischen Effekt.

Das vom Filter aufgenommene PL–Spektrum ist wichtig für die Korrekturen bei den Messungen an Galliumarsenid und an Nanopartikeln, da seine maximale PL–Intensität etwa im gleichen Spektralbereich wie die der Nanopartikel liegt. Der gleiche Sachverhalt gilt ebenfalls für die Messungen an getemperten Nanopartikeln. Dies führt zwar zu Einschränkungen bei den PL–Messungen, aber nicht bei den Elektrolumineszenz–Messungen, da hierbei der Filter entfernt wird.

5.1.2 Galliumarsenid

Es wird ein Stück reines Galliumarsenid auf den Probenhalter gelegt und durch Anregung der Probe mittels Laser das Photolumineszenzspektrum aufgenommen. Die so gewonnenen Daten dienen später zum Vergleich mit den Daten, welche aus Messungen der Elektrolumineszenz stammen. Außerdem kann man durch diese Messung feststellen, wie stark sich die Störungen durch die Photolumineszenz des Filters auf die Ergebnisse auswirken.

Das PL–Spektrum von undotiertem Galliumarsenid (blaue Kurve) ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Intensität ist dabei normiert worden, um einen Vergleich mit dem PL–Spektrum des Filters zu ermöglichen. Das Spektrum des Filters (orangefarbene Kurve) wurde ebenfalls normiert und in den Graphen eingezeichnet.

In den hier gezeigten PL–Daten des GaAs liegen einige Auffälligkeiten gegenüber Volumen–GaAs vor. Ein typisches PL–Spektrum von GaAs weist einen Peak bei 870 nm Wellenlänge auf, was der Bandlücke des Materials von 1,42 eV bei Raumtemperatur entspricht. Oberhalb dieser Wellenlänge fällt die Intensität steil bis auf Null ab. Es sollte in diesem Wellenlängenbereich keine Intensität mehr messbar sein, da innerhalb der Bandlücke keine Zustände besetzt werden können und aus diesem Grund auch keine Exzitonen unterhalb dieser Energie rekombinieren. Im kurzwelligen Bereich dagegen fällt die Intensität exponentiell ab.

Im Gegensatz dazu fällt die Intensität hier oberhalb von 870 nm nur bis zu einem gewissen Punkt ab, oberhalb dieser Energie bildet sich zwischen 750 und 800 nm ein Plateau. Am auffälligsten ist das Plateau zwischen 750 bis 800 nm. Diese Abweichungen von einem typischen GaAs–Spektrum können durch die Störung des vom Filter ausgehenden PL–Lichtes erklärt werden. Die schwarze Kurve zeigt das korrigierte GaAs–Spektrum. Die Korrektur erfolgte durch die Subtraktion des mit einem Faktor gewichteten Filter–Spektrums (orangefarbene Kurve) vom GaAs–Spektrum (blaue Kurve). Dabei wird das GaAs–Spektrum derart korrigiert, dass keine Intensität unterhalb der Energie

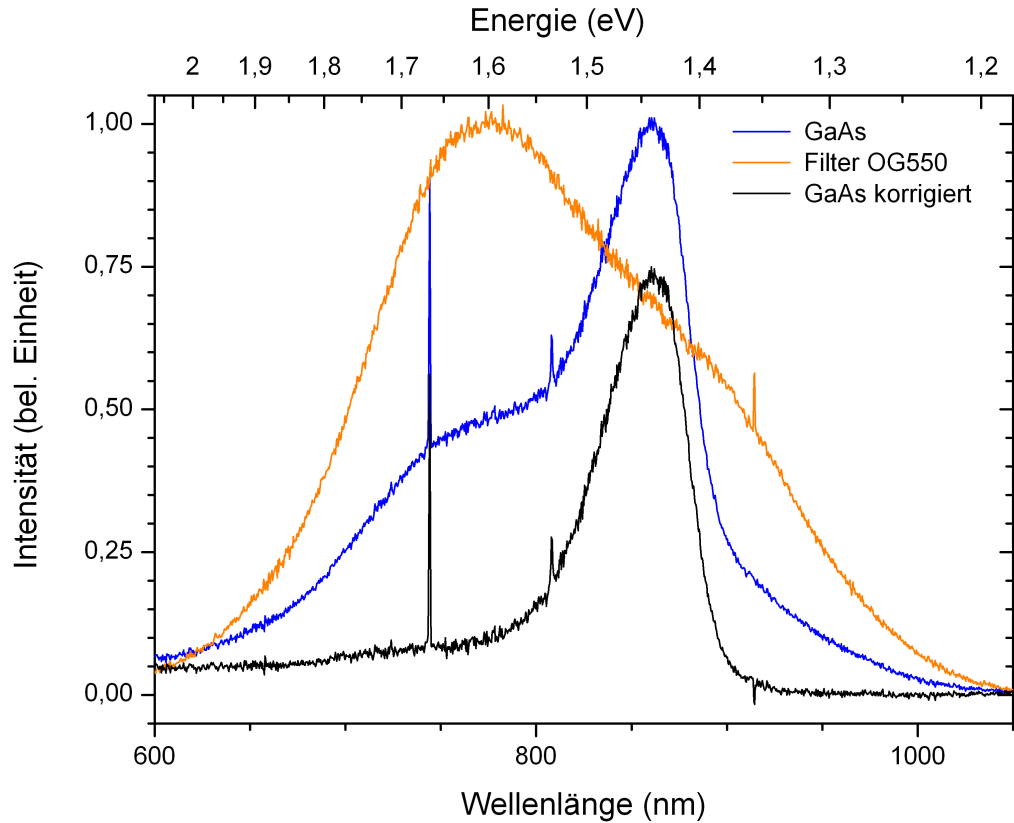


Abb. 5.2: Normiertes Spektrum des vom Buntglasfilter und von einer Probe aus Galliumarsenid abgestrahlten PL-Lichtes. Durch Subtraktion des Spektrum des Buntglasfilters von GaAs-Spektrum erhält man das korrigierte GaAs-Spektrum.

der Bandlücke von 1,42 eV (870 nm) mehr erkennbar ist. Der Korrekturfaktor für das PL-Licht des Filters beträgt in diesem Fall 39 %. Umgerechnet bedeutet dies, dass 28 % der Gesamtintensität von dem Filter ausgeht. Durch die atomar glatte Oberfläche der GaAs-Probe wird der größte Teil des Laserlicht reflektiert und regt den Filter durch Absorption zur Lumineszenz an (siehe Kapitel 5.1.1).

Der sehr scharfe und hohe Peak bei einer Wellenlänge von 744 nm im GaAs-Spektrum wurde durch kosmische Strahlung verursacht und bleibt nach Subtraktion der Photolumineszenz des Filters im Spektrum erhalten. Der kleinere Peak bei 808 nm wird durch den Laser verursacht und stammt aus den bei dieser Wellenlänge arbeitenden Pumpdi-oden.

5.1.3 Nanopartikel

Für das Verständnis der in dieser Arbeit erhaltenen Elektrolumineszenz–Messungen ist eine genaue Charakterisierung der als Ausgangsmaterial verwendeten Nanopartikel mittels Photolumineszenz notwendig. Mithilfe der Photolumineszenz–Messungen können in den Elektrolumineszenz–Spektren der Beitrag der Nanopartikel identifiziert werden.

Die Nanopartikel wurden in eine Wasser–Ethanol Mischung dispergiert und auf ein gereinigtes Silizium–Substrat aufgebracht. Nach der Anregung durch den Laser wird das emittierte PL–Licht aufgenommen. In Abbildung 5.3 ist das Spektrum der Nanopartikel abgebildet.

Die blaue Kurve zeigt das aufgenommene und normierte Spektrum der Nanopartikel. Wie schon im vorherigen Kapitel an den PL–Messungen des Galliumarsenids gezeigt, wird auch hier das PL–Licht des Filters (orangefarbene Kurve) in den Graphen eingezeichnet. Auch hier wird das Spektrum des Filters von dem Spektrum der Nanopartikel

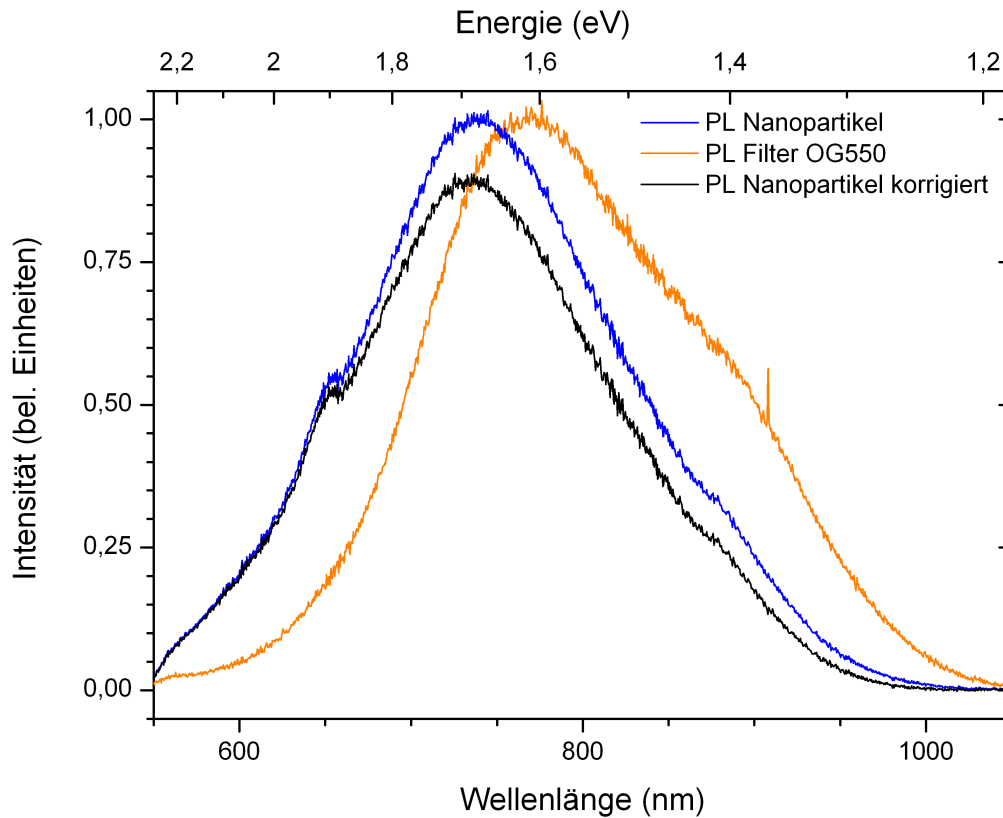


Abb. 5.3: Normiertes Spektrum des vom Buntglasfilter und von einer mit Nanopartikeln belegten Probe abgestrahlten PL–Lichts. Durch Subtraktion des Spektrums des Buntglasfilters vom Nanopartikel–Spektrum erhält man das korrigierte Spektrum des Nanopartikel–Ensemble.

abgezogen, wodurch man das korrigierte Spektrum (schwarze Kurve) erhält. Wie man in der Abbildung erkennen kann, liegen die Maxima der beiden Spektren relativ nahe beieinander. Im Gegensatz zum vorherigen Kapitel kann man in diesem Fall nur eine Maximalkorrektur angeben. Dies beträgt im Gegensatz zum vorherigen Kapitel nur noch 12 %, d.h. das PL-Licht des Filters macht höchstens 11 % der gesamten Intensität des aufgenommenen Spektrums aus. Nimmt man eine höhere Intensität für das PL-Licht des Filters an, so erhält man nach der Subtraktion der beiden Spektren voneinander in einigen Bereichen eine negative Intensität.

Das Maximum der Intensität des von den Nanopartikeln emittierten PL-Lichtes liegt bei einer Wellenlänge von 740,7 nm. Mit Korrektur liegt das Maximum bei 736,9 nm, das PL-Licht des Filters hat also nur einen geringen Einfluss auf das Messergebnis. Es sind aber alle Werte dazwischen möglich, da es sich in diesem Fall um die Maximalkorrektur handelt.

Es ist kein quantitativer Vergleich der PL-Intensität des Filter zwischen der PL-Messung an GaAs und der an den Nanopartikeln möglich, da die beiden Proben eine unterschiedliche Reflektivität aufweisen. Die mit den Nanopartikeln bedeckte Probe streut das Laserlicht weniger als die glatt polierte GaAs-Probe, was zu einer geringeren Lumineszenz des Filters führt.

Abbildung 5.4 zeigt das PL-Spektrum der Nanopartikel nach Glättung der Kurve. Das Rauschen wurde mittels einer schnellen Fourier-Transformation (Englisch: *Fast Fourier Transform*, kurz FFT) durch Herausfiltern der hohen Frequenzen entfernt. Damit hat man ein Spektrum zum direkten Vergleich für Elektrolumineszenzmessungen von Nanopartikeln zur Verfügung. Neben dem Maximum, welches zwischen 736,9 nm und 740,7 nm liegt, beobachtet man noch ein kleineres, lokales Maximum bei einer Wellenlänge von 654 nm. Kosmische Strahlung kann dafür nicht verantwortlich gemacht werden, da die Intensität zu gering ist, und die spektrale Breite viel zu groß ist. Zusätzlich war diese Signatur noch in keinem vorherigen Spektrum zu sehen. Daher wird dieses Nebenmaximum ein Messartefakt, welches durch die Zusammensetzung der Einzelspektren zu einem Gesamtspektrum entstanden ist, darstellen.

Da die Nanopartikel auf einem Substrat aus Silizium aufgebracht worden sind, könnte man PL-Licht des Volumen-Siliziums im Spektrum erwarten. Dies ist nicht der Fall, weil Silizium eine Bandlücke von 1,12 eV besitzt. Dies entspricht einer Wellenlänge von 1100 nm und kann daher nicht mehr mit der hier verwendeten CCD-Kamera detektiert werden. Es wäre außerdem nur eine um Größenordnungen geringere Intensität messbar, da Silizium ein indirekter Halbleiter ist.

Die Nanopartikel bestehen aus einem Siliziumkern mit einer Hülle aus Siliziumdioxid, leuchten aber ungleich viel stärker und bei einer viel kürzeren Wellenlänge als Volumen-Silizium (Englisch: *bulk-silicon*). Die Ursache dafür liegt im quantenmechanischen Einschluss (Englisch: *quantum confinement*) der Ladungsträger in einem Bereich von der Größenordnung der de Broglie-Wellenlänge. Dies wurde bereits im Kapitel über

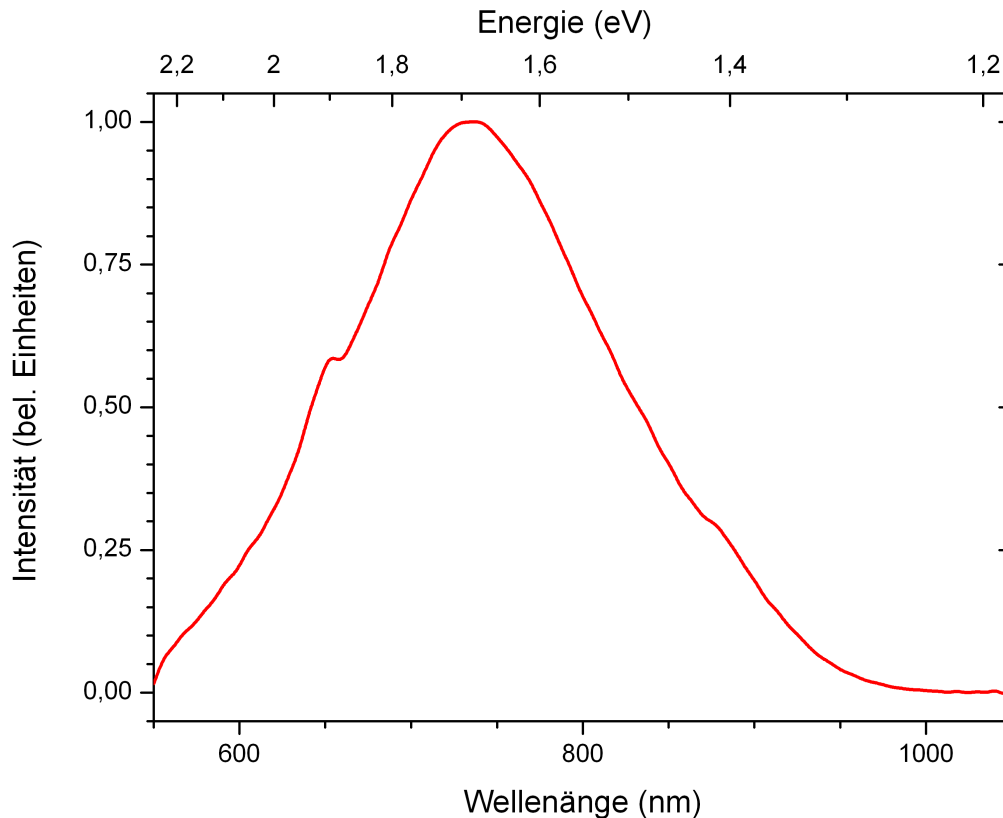


Abb. 5.4: Geglättetes Spektrum der Nanopartikel nach Subtraktion des vom Filter emittierten PL-Lichtes.

die physikalische Grundlagen dieser Arbeit ausführlich dargelegt.

5.1.4 Getemperte Nanopartikel

Während der Probenpräparation ist es notwendig, die Proben für längere Zeit hohen Temperaturen auszusetzen. Diese tritt beim Tempern der aufgedampften ITO-Schichten auf, da hierbei die Probe für eine halbe Stunde auf 380°C erhitzt wird. Daher ist es vor dem Einsatz dieses Prozesses notwendig, zu prüfen, ob die Nanopartikel diesen Prozessschritt überstehen oder dabei zerstört werden. Dazu werden die Partikel auf ein Siliziumsubstrat aufgebracht und mit einer 15 nm dicken Schicht aus SiO₂ bedeckt. Anschließend werden die so präparierten Proben für jeweils eine halbe Stunde bei unterschiedlichen Temperaturen in einen Rohofen gelegt und getempert. Die Proben bleiben dabei der Raumluft ausgesetzt. Anschließend wird die Photolumineszenz der getemperten Proben gemessen, wobei eine ungetemperte Probe zum Vergleich dient. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 5.5 aufgetragen.

Wie man in der Auftragung erkennen kann, nimmt die PL-Intensität der Proben mit

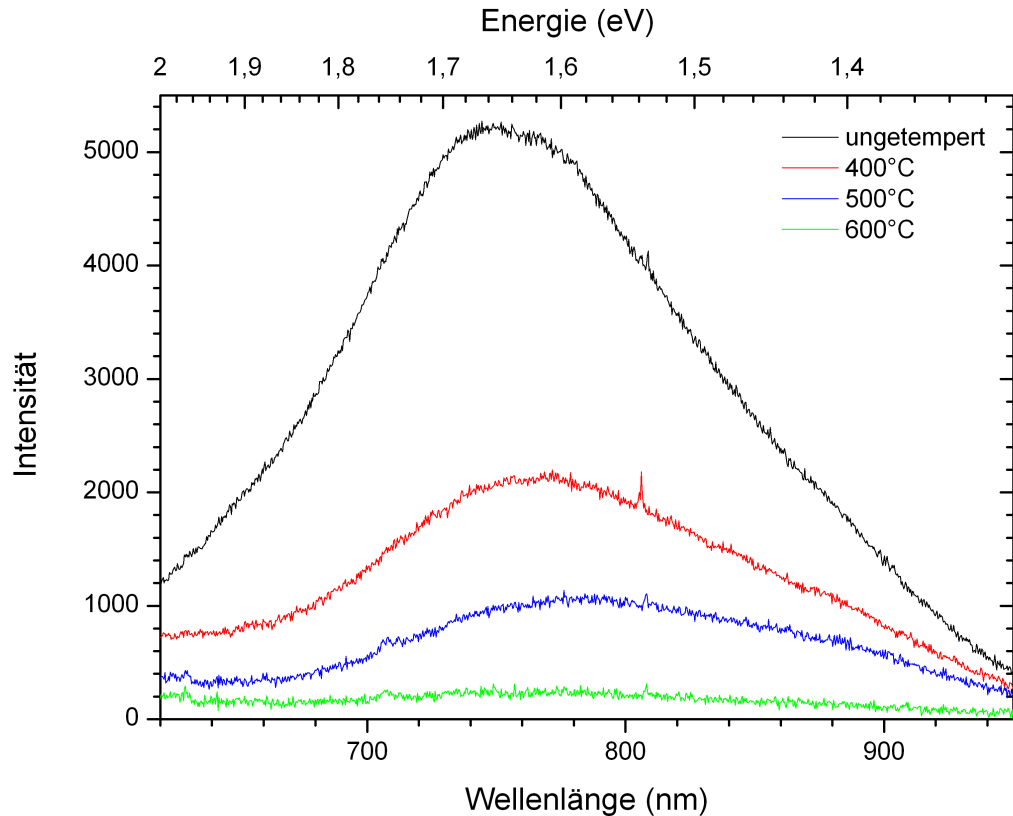


Abb. 5.5: Spektren der mit Nanopartikeln und einer darüber befindlichen SiO_2 -Schicht bedeckten Proben nach dem Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen.

höheren Temperatur beim Tempern deutlich ab. Zusätzlich verschiebt sich das Maximum der Intensität zu höheren Wellenlängen. Weiterhin ist bei 808 nm die Strahlung der zum Pumpen des Lasers verwendeten Dioden zu erkennen. In Abbildung 5.6 wurden die PL-Spektren normiert und die Position des jeweiligen Maximums eingetragen.

Die Positionen der Maxima wurden durch Anpassen einer Gaußkurve an das Spektrum bestimmt. Dabei erhält man für die Maxima der Kurven folgende Werte: ungetemperte Kontrollprobe 759,7 nm, bei 400°C getemperte Probe 773,7 nm, bei 500°C getemperte Probe 793,5 nm. Man beobachtet schon bei der ungetemperten Probe eine Verschiebung des Maximums zu höheren Wellenlängen. Das Maximum des von den Nanopartikeln emittierten PL-Lichts wurde im vorherigen Kapitel mit einem Wert von ca. 740 nm bestimmt. Hier jedoch beobachtet man das Maximum bei einer Wellenlänge von 759,7 nm. Dieser Effekt kann zwei verschiedene Ursachen haben. Wie schon im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, beeinflusst die Photolumineszenz des Filters die Messung. Durch eine höhere Intensität des durch den Filter ausgestrahlten PL-Lichtes wird das Maximum der Kurve weiter in den langwelligeren Bereich verschoben. Befindet sich auf der Probe

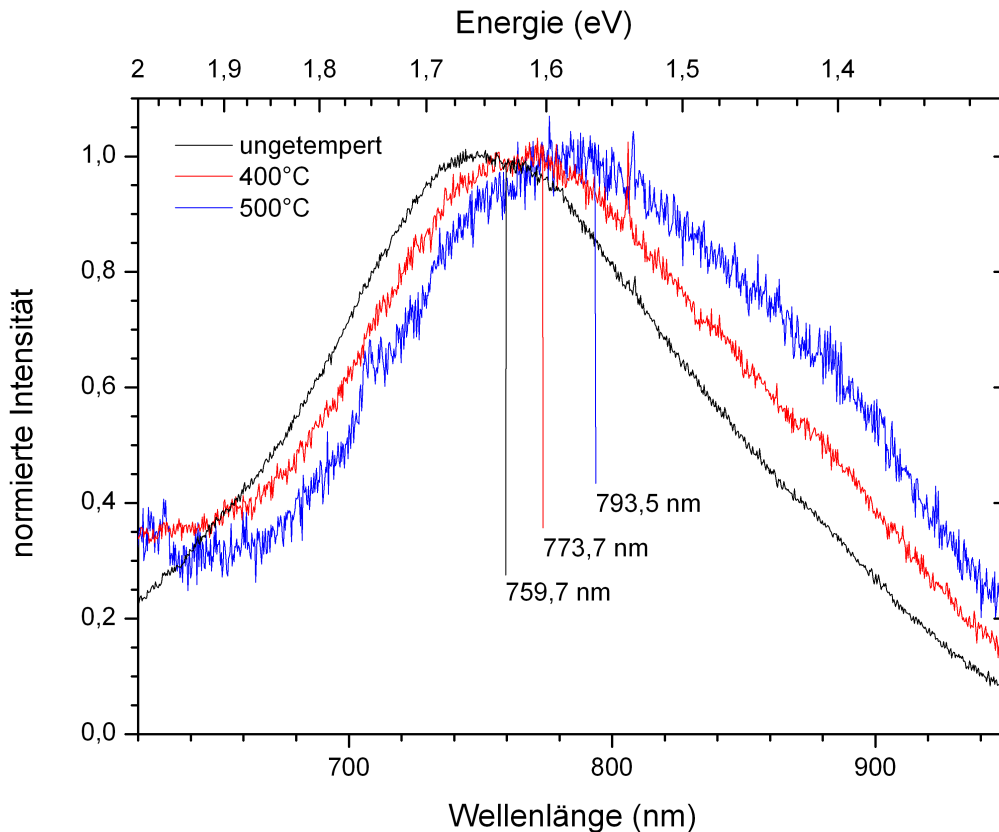


Abb. 5.6: Normierte Spektren der getemperten Proben. Die Maxima der jeweiligen Kurven sind eingezeichnet.

eine dünnere Schicht Nanopartikel als auf der Referenzprobe oder sogar kleinere Lücken in der Schicht, so wird mehr Laserlicht vom Siliziumsubstrat reflektiert und verursacht im Filter eine stärkere Lumineszenz. Zusätzlich befindet sich auf den Nanopartikeln eine aufgedampfte Schicht aus Siliziumdioxid. Hierbei gelangt ebenfalls durch Reflexion an der SiO_2 -Schicht mehr Laserlicht auf den Filter.

In Abbildung 5.7 wurden die Spektren geglättet und der Bereich um die Maxima vergrößert. Zusätzlich wurde das Spektrum des vom Filters emittierten PL-Lichtes (orangefarbene gestrichelte Kurve) eingetragen. Dabei wird wie schon bei der ungetemperten Probe die Messung durch die PL des Filters gestört. Das Spektrum der bei 400°C getemperten Probe entspricht größtenteils dem Spektrum des Filters, ist aber etwas zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Das Spektrum der bei 500°C getemperten Probe ist dagegen deutlich zu höheren Wellenlängen verschoben. Eine Korrektur der PL-Spektren wie in den vorherigen Kapiteln kann aufgrund der unbekannten Intensität der Filter-PL nicht vorgenommen werden. Das Problem ließe sich durch das Ersetzen des Buntglasfilters durch einen dielektrischen Filter beheben.

Nach DELERUE^[10] und LEDOUX^[24] kann man die Energie der von den Nanopartikeln

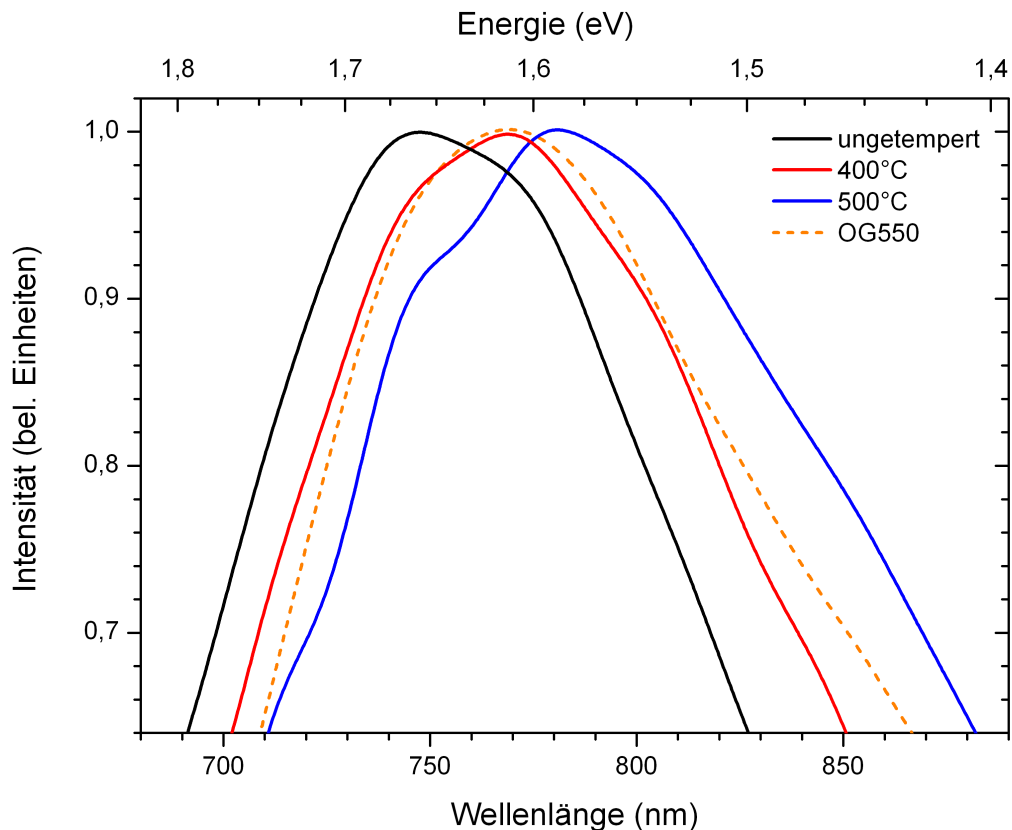


Abb. 5.7: Normierte und geglättete Spektren der getemperten Proben. Zum Vergleich ist das vom Filter emittierte PL-Licht, erkennbar an der gestrichelten Kurve, eingezeichnet.

emittierten Photonen in Abhängigkeit vom Nanopartikeldurchmesser berechnen. Die Gleichung lautet:

$$E_{PL}[\text{eV}] = E_{Gap}[\text{eV}] + \frac{3,73}{d[\text{nm}]^{1,39}} \quad (5.1)$$

Hierbei wird für die Bandlücke E_{gap} von Silizium der Wert 1,12 eV und der Durchmesser d der Nanopartikel in Nanometer eingesetzt. Anhand dieser Gleichung kann man auf den mittleren Partikeldurchmesser d schließen. Die Gleichung gilt nur für Partikel mit einheitlichen Durchmessern. Da die hier verwendeten Nanopartikel eine lognormale Größenverteilung^[35] aufweisen, wird nur für das Maximum des Spektrums der zugehörige Teilchendurchmesser berechnet. Die berechneten Partikeldurchmesser zu den jeweiligen Maxima sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Die so berechneten Durchmesser der Nanopartikel liegen im Bereich von 4 bis 5 nm. Damit befindet man sich in einem Bereich, der von vielen veröffentlichten Arbeiten abgedeckt wird^[6,8,12,41].

Wie man an den Werten in der Tabelle erkennen kann, nimmt der Teilchendurchmes-

λ (nm)	E_{PL} (eV)	d (nm)
740,7	1,674	3,94
759,7	1,632	4,17
773,7	1,602	4,36
793,5	1,562	4,64

Tabelle 1: Aus der Wellenlänge des Intensitätsmaximums berechneter Durchmesser der Nanopartikel

ser mit steigender Temperatur während des Temperns zu. Dies darf man jedoch nicht so interpretieren, dass tatsächlich der Durchmesser der Silizium–Nanopartikel wächst. Vielmehr werden die kleineren Nanopartikel oxidiert und der Mittelwert des Teilchendurchmessers der verbliebenen Nanopartikel zu größeren Durchmessern hin verschoben. Ein weiterer Hinweis auf die Zerstörung von Nanopartikeln durch Oxidation ist die Abnahme der PL–Intensität. Die Intensität schwankt je nach dem, welcher Ort auf der Probe mit dem Laser angeregt wird, weil die Probenoberfläche nicht homogen mit Nanopartikel bedeckt ist. Der Trend zu niedrigeren Intensitäten der bei höheren Temperaturen getemperten Proben war bei den Messungen aber eindeutig erkennbar. FAUCHET^[12] berichtet ebenfalls von einer Verschiebung der Photolumineszenz hin zu größeren Wellenlängen nach dem Tempern.

Die Oxidation von Silizium ist wegen der großen Bedeutung für die Halbleiterindustrie sehr gut erforscht. Für dünne Oxidschichten auf Silizium erfolgt die weitere Oxidation linear mit der Zeit, d.h. proportional zu t . Wird eine bestimmte Schichtdicke des Oxides überschritten, erfolgt das Wachstum proportional zu \sqrt{t} , da der zur Oxidation benötigte Sauerstoff durch die Oxidschicht hindurch diffundieren muss^[5,40]. Nanopartikel weisen eine nur 1 bis 2 nm dicke Oxidschicht auf ihrer Oberfläche auf. Daher wird die Oxidation der Partikel im Rohrofen schnell voranschreiten. Dabei spielt die Temperatur eine wichtige Rolle, da sie die Oxidation und Diffusion stark beeinflusst. Sicherlich werden die Messungen auch stark vom PL–Licht des Filters gestört.

5.2 Elektrolumineszenz–Messungen

Nach Abschluss der Photolumineszenzmessungen erfolgt der Umbau des Messaufbaus: Durch den Einbau eines für die EL–Messungen geeigneten Probenhalters und Anschluss des Funktionsgenerators sowie des Oszilloskops kann die Elektrolumineszenz gemessen werden. Dies hat gegenüber den PL–Messungen einige Vorteile.

Nach Entfernung des Buntglasfilters OG550 aus dem Strahlengang ist eine Messung auch unterhalb von 532 nm möglich. Da der Laser nicht mehr genutzt wird, entfallen auch die auf den Laser zurückgehenden Störungen wie z.B. die zu hohe Intensität im Bereich um 532 nm oder die Linie der Pumpdioden bei 808 nm. Weiterhin ist durch das Anlegen von unterschiedlich hohen Spannungen die Anregungsenergie variabel und kann die des Lasers übersteigen.

Die EL–Messungen wurden an zwei Arten von Proben durchgeführt. Es wurden zur Referenz erst Spektren von Proben ohne Nanopartikel aufgenommen, bevor Proben mit Nanopartikeln untersucht worden sind. Dies dient zusammen mit den PL–Messungen der Identifizierung der materialspezifischen Spektren. Zusätzlich wurde an die Nanopartikel enthaltenden Proben sinusförmiger Wechselstrom unterschiedlicher Frequenz angelegt, um eventuelle Frequenzabhängigkeiten anhand der EL–Intensität feststellen zu können.

5.2.1 Galliumarsenid

In diesem Kapitel werden EL–Messungen an Proben, deren Aufbau im Kapitel Probenpräparation ausführlich erklärt wurde, beschrieben. Die hier verwendeten Proben enthalten jedoch keine Nanopartikel, um einen Vergleich mit von Nanopartikel bedeckten, Proben zu ermöglichen. Das mit dieser Probe aufgenommene EL–Spektrum ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

Die aufgedampfte obere Kontaktschicht (Englisch: *Gate*) aus Indiumzinnoxid befindet sich auf einer isolierenden Schicht aus Siliziumdioxid. Der Aufbau entspricht somit dem eines Kondensators, da bei einem Kondensator genau wie in diesem Fall zwei leitfähige Schichten durch eine weitere Schicht aus isolierendem Material voneinander getrennt sind. Anschließend wird eine Wechselspannung an die Probe angelegt. Um einen schnellen Wechsel der Polarität durchführen zu können, wird ein Rechtecksignal verwendet. Die Frequenz der Spannung ist in Bereich von 1 mHz bis 30 MHz frei einstellbar.

In Abbildung 5.8 ist das Spektrum einer vollständig präparierten Probe ohne Nanopartikel zu sehen. Man erkennt das von der Lumineszenz des GaAs herrührende Maximum bei 850 nm Wellenlänge und ein sich bei kürzeren Wellenlängen erstreckendes Kontinuum. Die Intensität in diesem Bereich bleibt bis zu einer Wellenlänge von 550 nm nahezu konstant um anschließend bis zu einer Wellenlänge von 440 nm hin langsam auf Null abzufallen. Dieses Kontinuum stammt aus dem auf der Probe aufgedampften SiO₂. Eine genauere Erklärung folgt weiter unten.

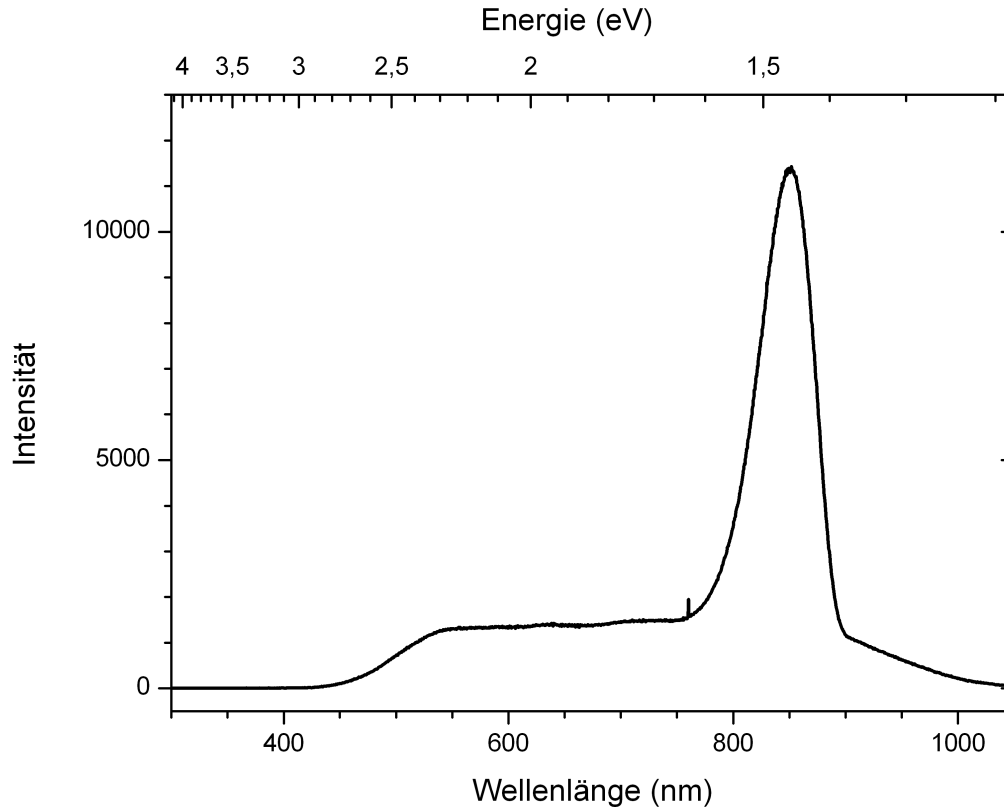


Abb. 5.8: Spektrum des von einer Probe abgestrahlten Elektrolumineszenzlichtes. Die Probe enthält keine Nanopartikel und dient zum Vergleich bei späteren Messungen.

Die Ergebnisse der orts aufgelösten EL–Messungen werden in Abbildung 5.9 dargestellt. Dazu wurde entlang einer Achse die Intensität der Elektrolumineszenz aufgenommen und als Funktion des Ortes logarithmisch aufgetragen. Nach Abschluss der Messungen entlang der Probenoberfläche wurde als Mittelpunkt der Punkt, an dem die maximale Intensität gemessen wurde, festgelegt. Die Abmessungen der SiO_2 – und ITO–Schicht auf der Probe betragen $320\text{ }\mu\text{m}$ entlang der gemessenen Richtung. Hierbei muss beachtet werden, dass das Mikroskopobjektiv nur ein begrenztes Auflösungsvermögen besitzt. Nach Ernst Abbe gilt für das Auflösungsvermögen eines Mikroskops folgende Gleichung:

$$d = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{2 \cdot NA} \quad (5.2)$$

Das Auflösungsvermögen d gibt den minimalen Abstand zweier benachbarter Punkte an, die gerade noch zu unterscheiden sind. Das verwendete Mikroskopobjektiv besitzt eine numerische Apertur NA von 0,1, womit sich bei einer Wellenlänge λ von 870 nm ein Auflösungsvermögen von $5,3\text{ }\mu\text{m}$ ergibt. Dieser Wert wird nur unter optimalen Be-

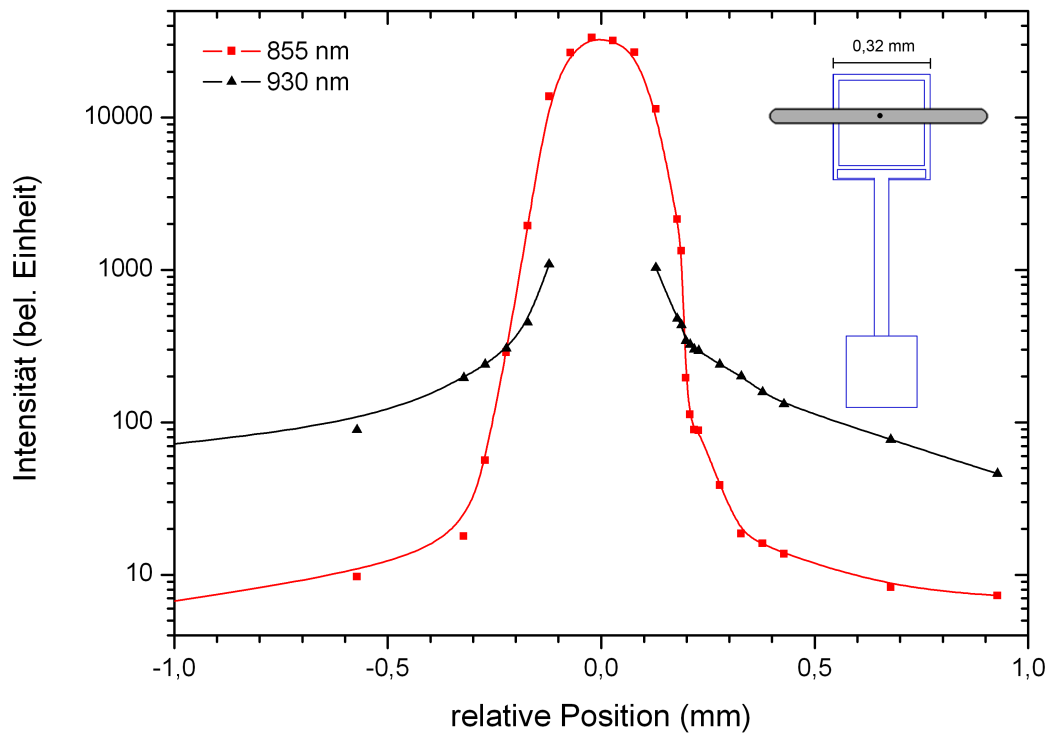


Abb. 5.9: Ortsaufgelöste Messung der Intensität an einer nanopartikelfreien Probe. Es wurde die Intensität bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen in Abhängigkeit von der Position der Probe aufgetragen. Rechts oben im Bild ist schematisch der Weg über der Probe, entlang dessen die Elektrolumineszenz gemessen wurde, grau dargestellt.

dingungen erreicht. Im Aufbau besteht keine Möglichkeit nachträglich den Fokus, z.B. mittels Blick durch ein Okular auf die Probenoberfläche, zu überprüfen, wodurch das maximale Auflösungsvermögen nicht erreicht werden kann.

Man beobachtet einen sehr schnellen Anstieg der Intensität um zwei Größenordnungen innerhalb von $100\text{ }\mu\text{m}$, um danach ebenso schnell wieder abzusinken. Erst bei geringer Intensität der Lumineszenz mit 855 nm Wellenlänge ist es möglich, eine weitere Emission mit einer Wellenlänge von 920 nm klar zu erkennen, die ab einer bestimmten Entfernung vom Mittelpunkt eine höhere Intensität aufweist als die Emission bei 855 nm . Auffällig ist, dass die 920 nm -Emission auch sehr weit vom aktiven Teil der Probe entfernt gemessen werden kann.

Da das Substrat und die epitaktisch aufgewachsenen Schichten der Probe aus Galliumarsenid bestehen, erwartet man wie bei den PL-Messungen ein Intensitätsmaximum bei 870 nm Wellenlänge und nicht, wie man es hier beobachten kann, bei 855 nm . Wie

schon im Kapitel Probenaufbau erwähnt besteht die n-leitende Schicht der Probe aus mit Silizium dotiertem GaAs. Nach BALLINGALL^[2] verschiebt sich bei Si-dotierten GaAs in (100)-Orientierung die Photolumineszenz des GaAs hin zu kürzeren Wellenlängen. Die Emission mit einer Wellenlänge von 920 nm war bei den PL-Messungen nicht sichtbar, da für die PL-Messungen ein Substrat aus reinem Galliumarsenid benutzt wurde. Eine mögliche Erklärung für die Herkunft dieser Emission wären Fehler im Kristallgitter, wie sie von BUGAJSIK^[4] vorgeschlagen wurde. Bei diesen Fehlstellen soll es sich um Punktdefekte handeln. An einem Gitterplatz des Arsens wird ein Galliumatom eingebaut und bildet dadurch einen Doppel-Akzeptor. In diesem Fall beobachtet man Photolumineszenz mit einer Energie von 1,32 eV (939 nm), welche nur bei n-GaAs auftritt und nicht bei p-GaAs. Zudem ist der Verlauf der Spektren qualitativ gleich. Trotzdem ist diese Erklärung unwahrscheinlich, da sich für die beobachtete Intensität bei weitem nicht genügend dieser Fehlstellen im Gitter befinden. Zusätzlich würde dies auch eine Störung der Stöchiometrie des GaAs bedeuten. Eine weitere Erklärung wären Übergänge vom Niveau der Donatoren in das Valenzband. Dies ergäbe eine Lumineszenz mit einer Energie unterhalb der Bandlücke von GaAs.

Am wahrscheinlichste jedoch ist die Bildung einer dünnen Schicht von Indiumgalliumarsenid (InGaAs) auf der Probenoberfläche. Während der Probenpräparation wird auf den Proben eine Schicht Indiumzinnoxid aufgedampft, welche anschließend bei einer Temperatur von 380°C getempert wird. Aus diesem Grund ist das Eindiffundieren von Indium in die GaAs-Schicht und die Bildung von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ denkbar. Die Bandlücke dieses ternären Halbleiters kann durch die Einstellung des Indiumgehalts x in der Verbindung von 0,36 eV (reines InAs) bis zu 1,42 eV (reines GaAs) variiert werden^[16]. Bei den in dieser Arbeit gemachten Messungen beobachtet man eine Emission im Bereich von 910 nm bis 930 nm. Dies entspricht der Bandlücke von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ mit einem Anteil von 3,9 % bis 6,0 % Indium in der Verbindung.

Abbildung 5.10 zeigt die Veränderung der Spektren in Abhängigkeit von der jeweiligen Messposition auf der Probe. Zum besseren Vergleich sind die aufgenommenen Spektren normiert. In der Mitte der aktiven Struktur dominiert die Emission des GaAs und damit sieht das Spektrum aus wie in Abbildung 5.8. Der Peak bei 920 nm ist nicht erkennbar, weil er überstrahlt wird. Misst man in einer Entfernung von 200 µm vom Mittelpunkt, so beobachtet man eine Veränderung des Spektrums. Die Intensität bei 855 nm fällt ab, und der Peak bei 920 nm Wellenlänge nimmt an Intensität zu. Er ist deutlich stärker ausgeprägt und nun als separater Peak zu erkennen. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Kontinuums von 800 bis 500 nm ab. Bei kürzeren Wellenlängen fällt die Intensität auch stärker ab. In einer Entfernung von etwas über einem halben Millimeter vom Mittelpunkt dominiert der Peak bei 920 nm. Der GaAs-Peak bei 855 nm ist stark reduziert und das von 800 bis 500 nm reichende Kontinuum ist nicht mehr erkennbar. Bei der Interpretation der Daten ist es wichtig, die Abmessungen der SiO_2 - und ITO-Schichten zu kennen. Deren Breite beträgt 320 nm und stimmt gut mit dem Bereich der maximalen Intensität

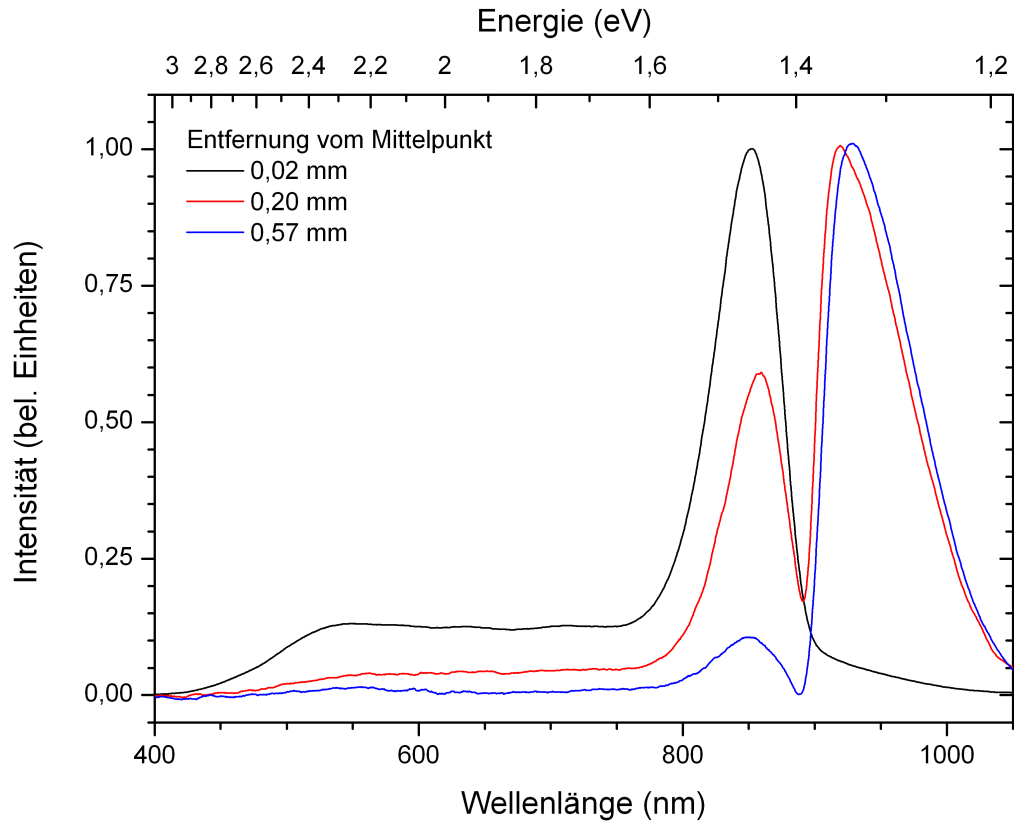


Abb. 5.10: Darstellung der an drei unterschiedlichen Orten der Probe aufgenommenen Spektren. In Abhängigkeit vom Ort findet eine Verlagerung der maximalen Intensität zu höheren Wellenlängen statt.

überein. Es ist daher wahrscheinlich, dass Emission im Bereich von 500 bis 800 nm durch die SiO_2 -Schicht und eventuell von der ITO-Schicht verursacht wird.

5.2.2 Nanopartikel

In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften der Nanopartikel bei elektrischer Anregung untersucht. Dazu werden zuerst die Eigenschaften von nanopartikelfreien Proben durch EL-Messungen untersucht und gegebenenfalls mit aus früheren Messungen der Photolumineszenz gewonnenen Ergebnissen verglichen. Anschließend werden mit Nanopartikel belegte Proben mit Hilfe von EL-Messungen untersucht und ebenfalls mit Ergebnissen aus PL- und EL-Messungen verglichen. Soweit nicht anders erwähnt, wird an die Proben eine Rechteckspannung mit einer Frequenz von 10 kHz angelegt. Die angegebene Spannung wird dabei von Spitze zu Spitze gemessen.

In Abbildung 5.11 sind die aufgenommenen EL-Spektren in Abhängigkeit von der Spannung aufgetragen. Mit zunehmender Spannung steigt zuerst die Intensität der vom

GaAs emittierten Strahlung. Ab einer Spannung von 5 V beobachtet man eine deutliche Zunahme der von den Nanopartikel ausgehenden Intensität. Die genaue Zuordnung der Maxima in den Spektren wird weiter unten ausgeführt.

Weiterhin beobachtet man bei höheren Spannungen eine Verschiebung der Intensitätsmaxima der Nanopartikel zu kürzeren Wellenlängen hin. Dies kommt wahrscheinlich durch Anregung höherer Zustände im Quantentopf zustande. Ein weiterer Effekt, der zu einer Verschiebung des Spektrums führt, ist der eingeengte Starkeffekt (Englisch: *quantum confined stark effect*, QCSE). Der Franz–Keldysh–Effekt führt zu einer effektiven Verringerung der Bandlücke durch das anlegen eines elektrischen Feldes. Dieser Effekt wurde jedoch bisher nur bei PL-Messungen nachgewiesen und nicht bei EL-Messungen. Nach KULAKCI^[23] führt das Anlegen einer Spannung zu einer Verschiebung des PL-Maximums hin zu größeren Wellenlängen. Die Ursache dafür ist die Polarisierung der Ladungsträger innerhalb der Nanopartikel. Nach Messungen einer anderen Gruppe^[18] führt das Anlegen eines elektrischen Feldes zu einer Rotverschiebung gefolgt von einer bei höheren Spannung viel größeren Blauverschiebung. Andere Gruppen wiederum können keine Verschiebung des Spektrums beobachten^[27]. LIGMAN^[25] dagegen beobachtet eine Blauverschiebung des von den Nanopartikeln ausgestrahlten Elektrolumineszenzlicht im Vergleich zu den PL-Messungen. Er führt dies auf die veränderte dielektrische Umgebung oder weiterer Oxidation der Nanopartikel zurück.

In den selbst durchgeführten Messungen beobachtet man nur eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen hin. Bei den eigenen Proben beträgt das angelegte elektrische Feld maximal 630 kV/m. Dies sollte nach KULAKCI^[23] zu einer Verschiebung des Intensitätsmaximums um 18 nm hin zu größeren Wellenlängen führen. Stattdessen tritt bei den eigenen Messungen eine Blauverschiebung um 14 nm auf. Daher muss beim Vergleich der Messdaten mit den anderen Gruppen bedacht werden, dass diese die Photolumineszenz und nicht die Elektrolumineszenz gemessen haben.

Im Gegensatz zu der Emission der Nanopartikel erfolgt eine Verschiebung des GaAs-Maximums in den langwelligeren Bereich aufgrund des Franz–Keldysh–Effektes. Das sich erst bei höheren Spannungen ausbildende Nebenmaximum bei 920 nm Wellenlänge zeigt ebenfalls eine Verschiebung zu geringeren Energien durch den Franz–Keldysh–Effekt, was ein Hinweis darauf ist, dass dieses Maximum dem GaAs zugeordnet werden kann.

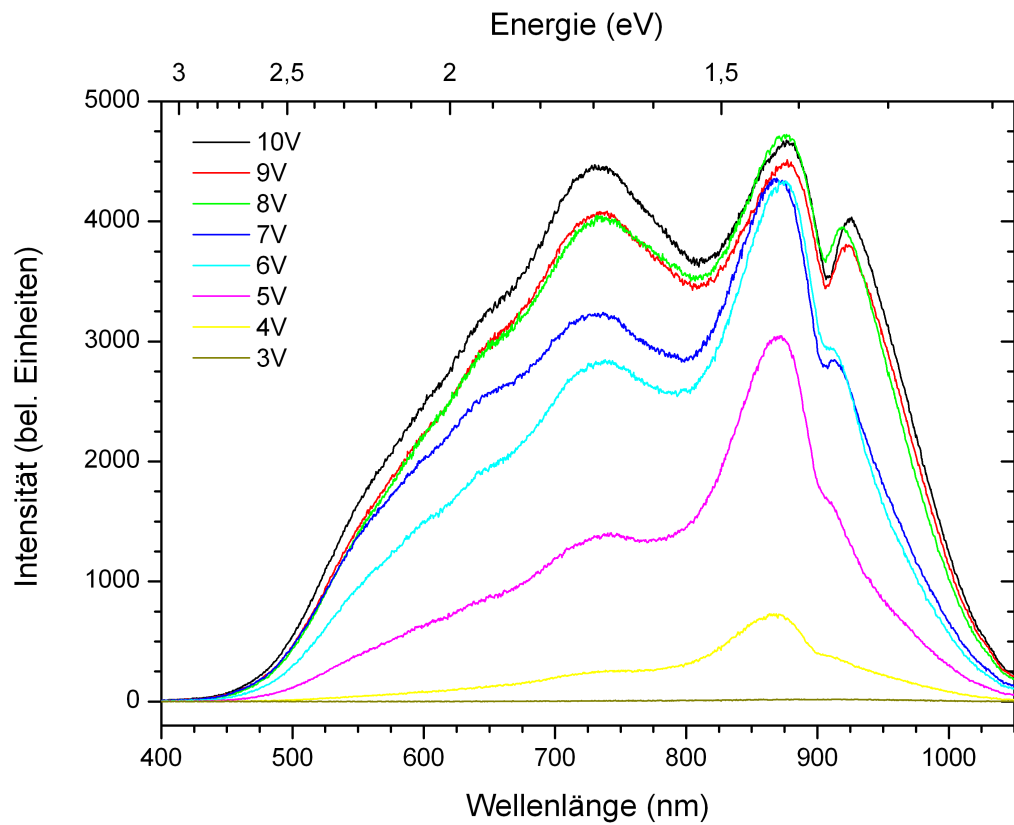


Abb. 5.11: Elektrolumineszenzspektren der Proben mit deponierten Nanopartikeln gemessen bei unterschiedlichen Spannungen. Mit zunehmender Spannung steigt die Intensität der Nanopartikel stark an.

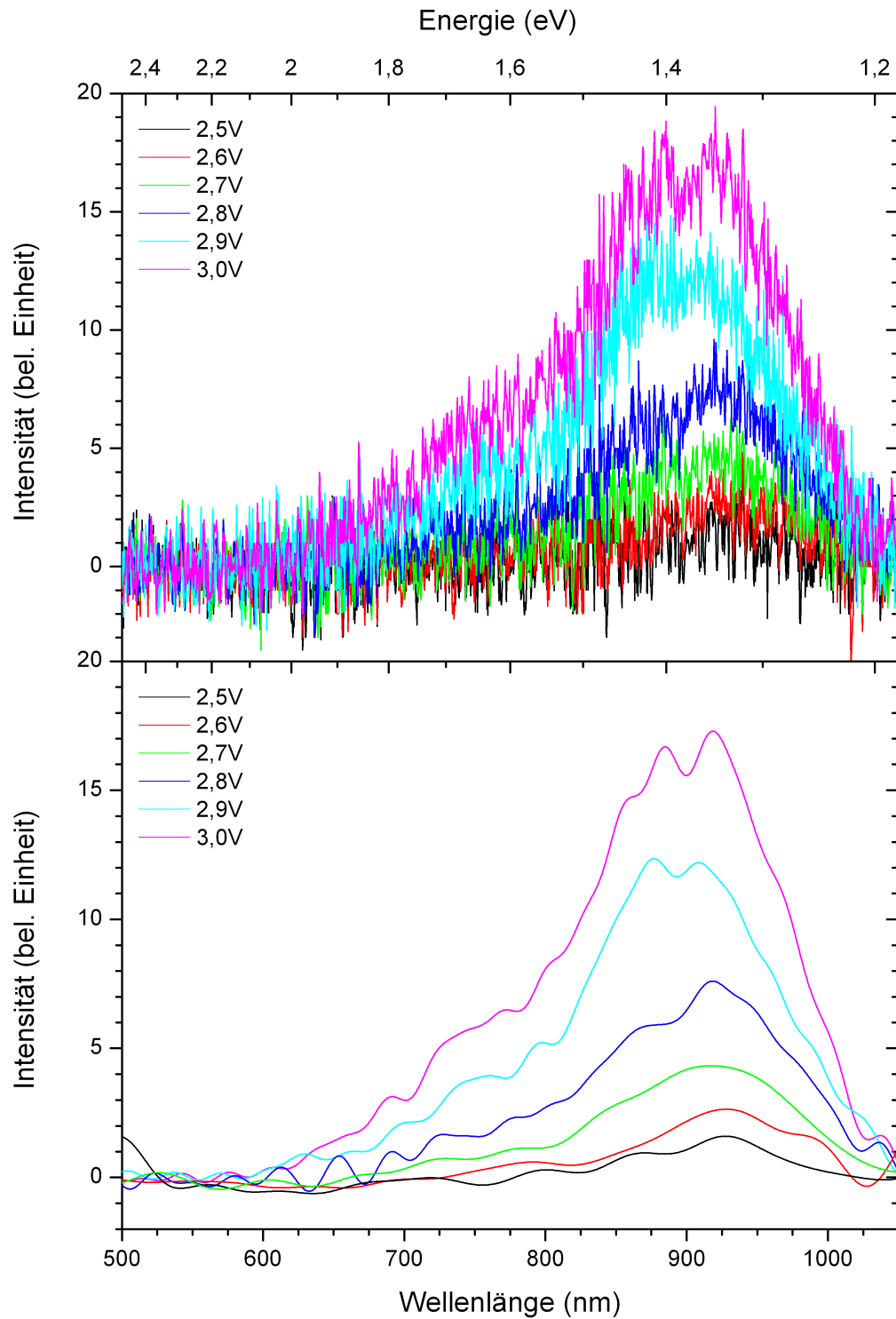


Abb. 5.12: Elektrolumineszenzspektren der Proben mit deponierten Nanopartikeln gemessen bei geringen Spannungen. Für Spannungen ab 2,6 V beobachtet man die beginnende Emission von Strahlung durch Elektrolumineszenz. Im unteren Graphen sind die Kurven zur besseren Übersicht geglättet worden.

Die gleichen Messungen wurden noch einmal für geringere Spannungen wiederholt, um festzustellen, ob ein Schwellwert für die Spannung existiert, bei dessen Überschreitung die Probe zu lumineszieren beginnt. In Abbildung 5.12 ist für kleine Spannungen die gemessene Intensität aufgetragen. Im oberen Teil sind Intensitäten für Spannungen von 2,5 bis 3,0 V aufgetragen. Aufgrund der sehr geringen Intensität im Vergleich zu den bei höheren Spannungen gemessenen Intensitäten (siehe Abbildung 5.11) ist das Signal stark verrauscht. Die Intensitäten in den beiden Graphen lassen sich direkt miteinander vergleichen, da die Messungen mit den gleichen Parametern wie z.B. der Integrationszeit aufgenommen wurden. In diesem Fall sind die bei geringen Spannungen gemessenen Intensitäten bis zu drei Größenordnungen geringer. Um den Verlauf der Spektren besser erkennen zu können, wurde das Rauschen mittels Fouriertransformation reduziert. Dazu wurden die hochfrequenten Teile des Signals entfernt, so dass die Kurven stark geglättet werden und auf diese Weise nur langwellige Veränderungen im Spektrum erhalten bleiben.

Es muss beachtet werden, dass bei dem angelegten Rechtecksignal die Spannung von Spitze zu Spitze gemessen wird. Bei einer angelegten Spannung von 10 V wird daher zwischen den beiden Spannungen +5 V und -5 V periodisch mit der eingestellten Frequenz gewechselt. Im Spektrum beobachtet man ab einer Spannung von 2,7 V den Peak bei 920 nm Wellenlänge, was einer Energie von 1,35 eV entspricht. Dies entspricht genau der angelegten Spannung. Der GaAs-Peak bei 870 nm (1,43 eV) tritt bei einer Spannung von 2,9 V auf. Es ist auch schon in Ansätzen die Bildung des auf die Nanopartikel zurückgehenden Peaks erkennbar. Somit liegt eine direkte Korrelation der zur Lumineszenz benötigten Energie mit der angelegten Spannung vor.

Um genauer zu untersuchen, wie sich die Intensität von Nanopartikeln und GaAs mit der angelegten Spannung verändert, wurde in Abbildung 5.13 das Verhältnis beider Intensitäten in Abhängigkeit von der Spannung aufgetragen. Zur Bildung des Verhältnisses wurde die Intensität des von den Nanopartikeln emittierten Lichts durch die des Galliumarsenids geteilt. Es ergibt sich bei dieser Auftragung eine monoton steigende Kurve. Für geringe Spannungen überwiegt die Intensität des GaAs. Die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Spannung weist aber für die Nanopartikel eine höhere Steigung auf, so dass sich die Kurven mit zunehmender Spannung immer weiter annähern. Mit dem Funktionsgenerator konnten keine höheren Spannung erzeugt werden, um den weiteren Verlauf zu untersuchen.

In Abbildung 5.14 wurden nochmals die Maxima der Spektren in Abhängigkeit von der angelegten Spannung aufgetragen. In dieser Auftragung lässt sich sehr gut erkennen, wie sich das Maximum des vom Galliumarsenid stammenden Lumineszenzlichts mit zunehmender Spannung in den langwelligeren Bereich verschiebt. Die Ursache für diese Beobachtung kann mit Hilfe des Franz-Keldysh-Effektes^[19] erklärt werden. Der Franz-Keldysh-Effekt tritt bei Volumen-Halbleitern auf. Durch das starke elektrische Feld verkippen die Bandkanten von Valenz- und Leitungsband. Dadurch reichen die Wellen-

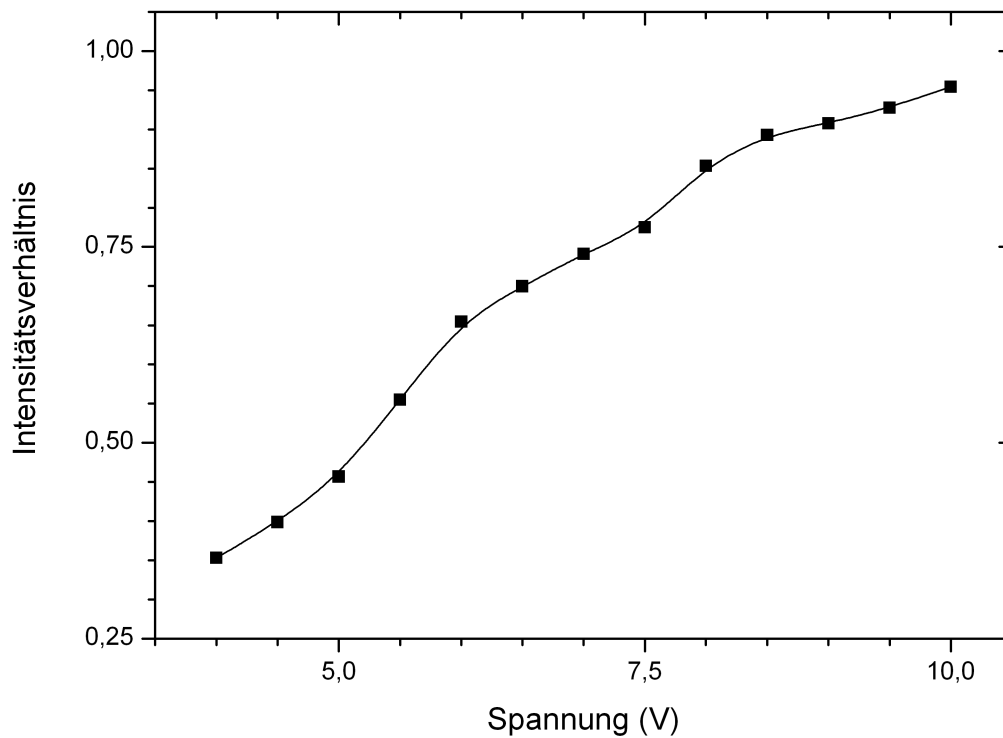


Abb. 5.13: Intensitätsverhältnis von Nanopartikeln und Galliumarsenid in Abhängigkeit von der Spannung.

funktionen der Elektronen im Halbleiter bis in die Bandlücke hinein, wo sie exponentiell abfallen. Auf diese Weise wird die effektive Breite der Bandlücke reduziert. Aus diesem Grund verschieben sich auch nur die beiden von GaAs herrührenden Peaks bei 870 nm und 920 nm in den langwelligeren Bereich hinein. Das Maximum von 868,3 nm verschiebt sich mit steigender Spannung bis zu einer Wellenlänge von 876,9 nm.

Im Gegensatz dazu verschiebt sich das Maximum des von den Nanopartikeln ausgehenden Lumineszenzlichtes in den kurzwelligeren Bereich. Das Maximum verschiebt sich von 747,2 nm bis zu einer Wellenlänge von 733,1 nm. Der Verschiebungseffekt ist bei den Nanopartikeln doppelt so groß, wie die durch den Franz-Keldysh-Effekt verursachte Verschiebung beim GaAs. Ab einer Spannung von 7,5 V tritt eine Art Sättigungseffekt auf. Für höhere Spannung wird der Effekt wieder kleiner um anschließend wieder langsam auf den gleichen Wert zuzunehmen. Eine mögliche Erklärung für diese Verschiebung hin zu kürzeren Wellenlängen ist die Anregung von Zuständen höherer Energie in den Nanopartikeln mit zunehmender Spannung.

Um festzustellen, ob der Peak mit einem Maximum bei 740 nm im EL-Spektrum tatsächlich von den Nanopartikel verursacht wird, ist in Abbildung 5.15 das EL-Spektrum

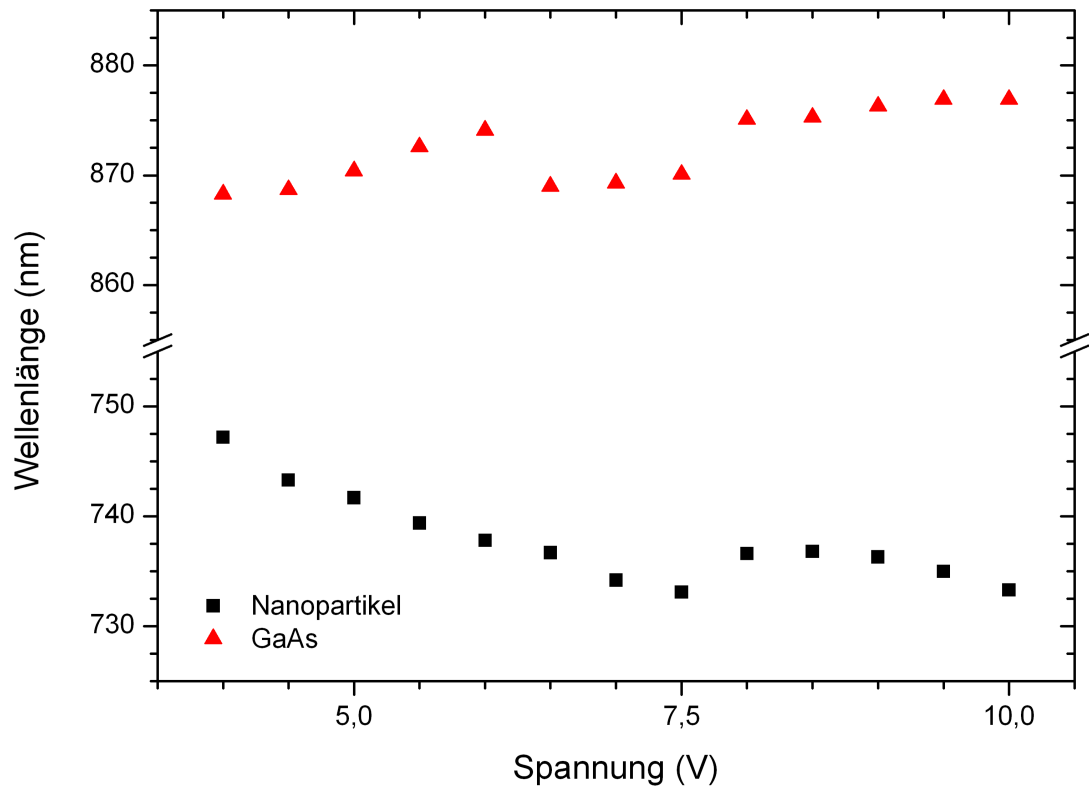


Abb. 5.14: In diesem Graphen sind die Maxima der Lumineszenzintensität, die dem GaAs und den Siliziumnanopartikeln zugeordnet werden konnten, in Abhängigkeit von der angelegten Spannung aufgetragen worden. Für Nanopartikel beobachtet man eine Blauverschiebung, während man beim Galliumarsenid eine Rotverschiebung beobachtet.

einer mit Nanopartikel belegten Probe zusammen mit dem PL-Spektrum der Nanopartikel aufgetragen. Man erhält eine perfekte Übereinstimmung der beiden Maxima und auch des Verlaufs der Spektren. Auch das lokale Maximum bei einer Wellenlänge von 654 nm kann man im EL-Spektrum noch erkennen. Der Unterschied vom EL-Spektrum rührt von der Lumineszenz des GaAs her. Eine genauere Untersuchung der Zusammensetzung des Spektrums folgt weiter unten.

Durch das Tempern der Probe bei 380°C war aber eine Verschiebung des Maximums in den langwelligeren Bereich zu erwarten. Bei den zur Messung der Elektrolumineszenz verwendeten Proben befand sich im Gegensatz zu den für die Temperversuche genutzten Proben eine zusätzliche, 100 nm dicke Schicht aus Indiumzinnoxid oberhalb der Nanopartikel. Diese dient zur elektrischen Kontaktierung der Proben. Durch das Tempern verbessert sich die elektrische Leitfähigkeit und die optische Transparenz der ITO-Schicht erheblich. Bei diesem Vorgang wird Sauerstoff aus der Umgebung in das

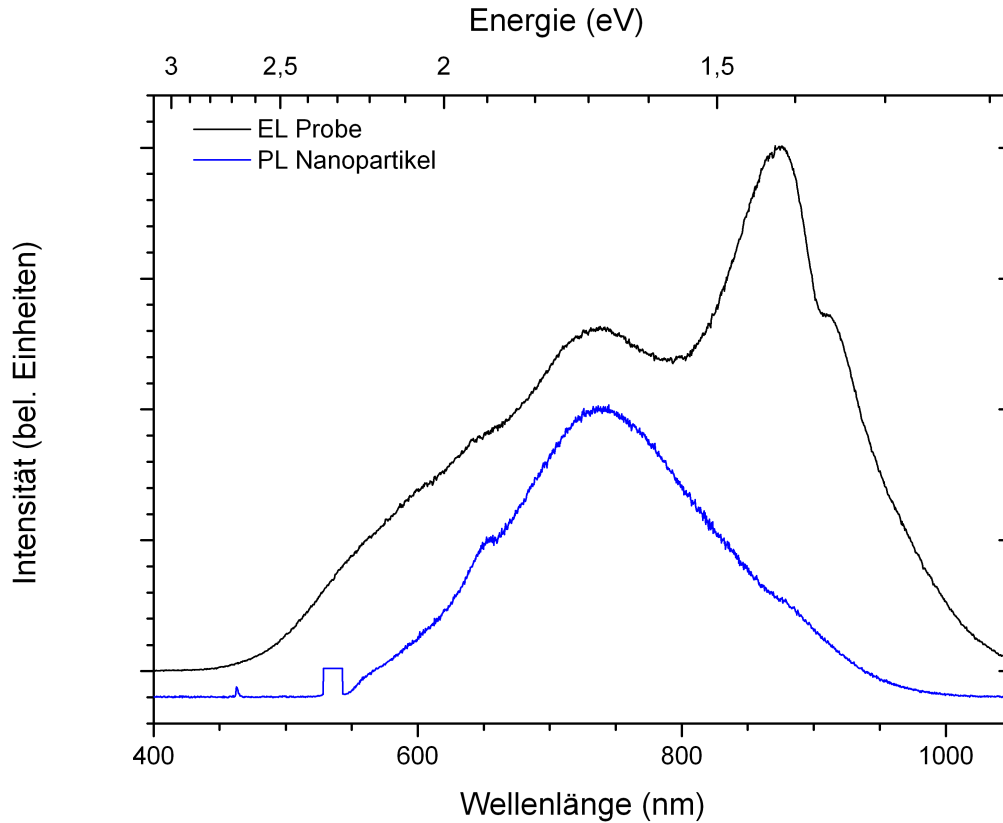


Abb. 5.15: Vergleich von EL-Spektrum einer mit Nanopartikeln bedeckten Probe mit dem PL-Spektrum von Nanopartikeln auf einem Siliziumsubstrat. Das Plateau bei 532 nm Wellenlänge stammt von der Laserlinie, welche bei der Auswertung aus Gründen der Übersichtlichkeit nachträglich abgeschnitten wurde.

Kristallgitter von ITO eingebaut. Anscheinend werden auf diese Weise die Nanopartikel vor dem Luftsauerstoff geschützt. Weiterhin befindet sich unterhalb der ITO-Schicht eine 20 nm dicke SiO_2 -Schicht.

In Abbildung 5.16 wird versucht, die Zusammensetzung des EL-Spektrums zu erklären. Im oberen Teil zeigt die blaue Kurve das gemessene EL-Spektrum. Die rote Kurve stellt das aus drei Einzelspektren zusammengesetzte Spektrum dar, welches sich dem Originalspektrum möglichst gut anpassen soll. Im unteren Teil ist gezeigt, aus welchen Anteilen sich die rote Kurve zusammensetzt: Spektrum A stammt aus der PL-Messung von Nanopartikeln (siehe Kapitel 5.1.3), Spektrum B stammt aus der EL-Messung einer Probe ohne Nanopartikel, Spektrum C stammt aus den ortsabhängigen EL-Messungen (Spektrum B und C: siehe Kapitel 5.2.1). Es wurden alle Teilspektren normiert und anschließend addiert. Durch unterschiedliche Gewichtung der einzelnen Spektren konnte man sich sehr gut dem EL-Spektrum mit Nanopartikeln annähern. Die Gewichtung der

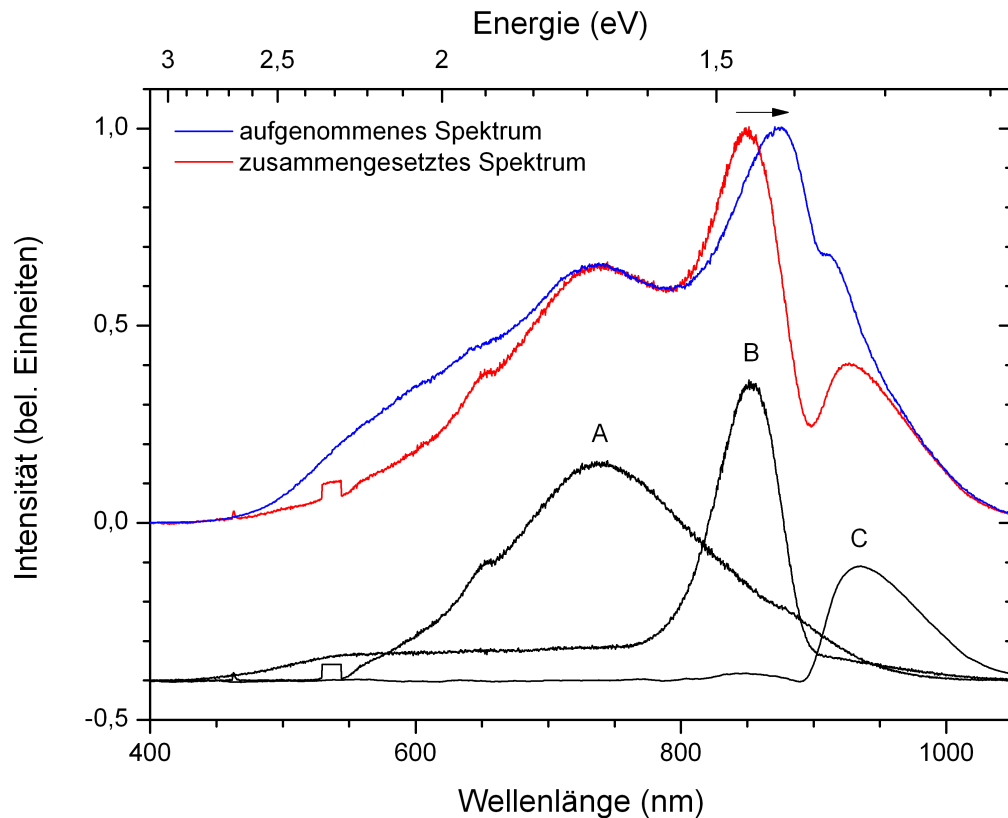


Abb. 5.16: Vergleich eines gemessenen EL-Spektrums einer mit Nanopartikeln bedeckten Probe (blaue Kurve) mit einem aus verschiedenen Messungen zusammengesetzten Spektrum (rote Kurve). Das zusammengesetzte Spektrum wurde aus drei verschiedenen Messungen (schwarze Kurven) zusammengesetzt. Das kleine Plateau bei 532 nm Wellenlänge stammt von der Laserline, welche bei der Auswertung aus Gründen der Übersichtlichkeit nachträglich abgeschnitten wurde.

drei einzelnen Spektren ist wie folgt: Spektrum A 47 %, Spektrum B 34 %, Spektrum C 19 %. Im kurzwelligen Bereich ist die Intensität des zusammengesetzten Spektrums geringer als die des gemessenen Spektrums. Die Ursache dafür liegt darin, dass die Nanopartikel mittels Photolumineszenz gemessen und die Partikel mit einem Laser der Wellenlänge 532 nm angeregt worden sind. Oberhalb einer der Laserenergie entsprechenden Energie können keine Partikel angeregt werden. In dem Spektrum erkennt man ein kleines Plateau bei einer Wellenlänge von 532 nm. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Laserline bei der Auswertung nachträglich abgeschnitten. Durch die Anregung mit elektrischen Wechselfeldern können auch Partikel oberhalb von 2,33 eV (entspricht der Laserwellenlänge von 532 nm) angeregt werden. Ebenfalls ist eine Anregung von höheren Zuständen in den Partikeln möglich, welche die zusätzliche Intensität im kurzwelligen

Teil des Spektrum erklären könnte.

Ein weiterer Unterschied ist im Bereich von 850 nm bis 920 nm zu sehen. Der GaAs-Peak der Probe mit Nanopartikel liegt bei 870 nm, während der GaAs-Peak der Probe ohne Nanopartikel bei 855 nm liegt. Dieser Unterschied zwischen beiden Proben ist ungewöhnlich, da beide Proben vom gleichen Wafer stammen und sich nur in der Nanopartikelbedeckung unterscheiden. Auch das Nebenmaximum befindet sich bei den mit Nanopartikeln bedeckten Proben bei 910 nm, wohingegen sich das Maximum in der Probe ohne Nanopartikel bei 930 nm befindet. Hierfür ist wahrscheinlich an anderer Gehalt von Indium in der dünnen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Schicht verantwortlich (siehe Kapitel 5.2.1). Befände sich der Peak der nanopartikelfreien Probe bei einer Wellenlänge von 870 nm anstatt bei 855 nm, so würde sich nach der Addition der drei Einzel-Spektren eine sehr gute Übereinstimmung des zusammengesetzten Spektrums mit dem gemessenen Spektrum ergeben. Zusammenfassend kann man sagen, dass sich die Elektrolumineszenz der Probe aus der Lumineszenz von GaAs und Nanopartikeln zusammensetzt.

Abbildung 5.17 zeigt die Intensitätsverteilung auf der Probe. Der untere Teil zeigt ein Foto der gesamten Probe, der obere Teil zeigt die Vergrößerung des aktiven Feldes auf der Probe bei abgedunkelter Umgebung. In der Vergrößerung sind einige Besonderheiten erkennbar: es leuchtet nicht der gesamte Teil des mit ITO bedeckten Bereichs, und das Lumineszenzlicht aus diesem Bereich weist eine rötliche Farbe auf. Eine besonders helle Stelle findet man an der Stelle des Übergangs vom Gold der Leiterbahn zum ITO, aber auch die mit Gold bedampften Flächen leuchten. Hierbei beobachtet man eine grünliche Farbe, d.h. Lumineszenzlicht kommt aus dem sich unterhalb der Goldschicht befindenden GaAs. Der grüne Farbeindruck wird dadurch verursacht, dass das Licht durch die 60 nm dicke Goldschicht leuchtet. Dabei werden bestimmte Wellenlängenbereiche absorbiert, so dass sich der grüne Farbeindruck einstellt. Weiterhin liegt keine homogene Intensitätsverteilung vor. Es existieren punktuell Stellen mit stark erhöhter Intensität. Ähnliche Beobachtungen wurden von VALENTA^[37] gemacht.

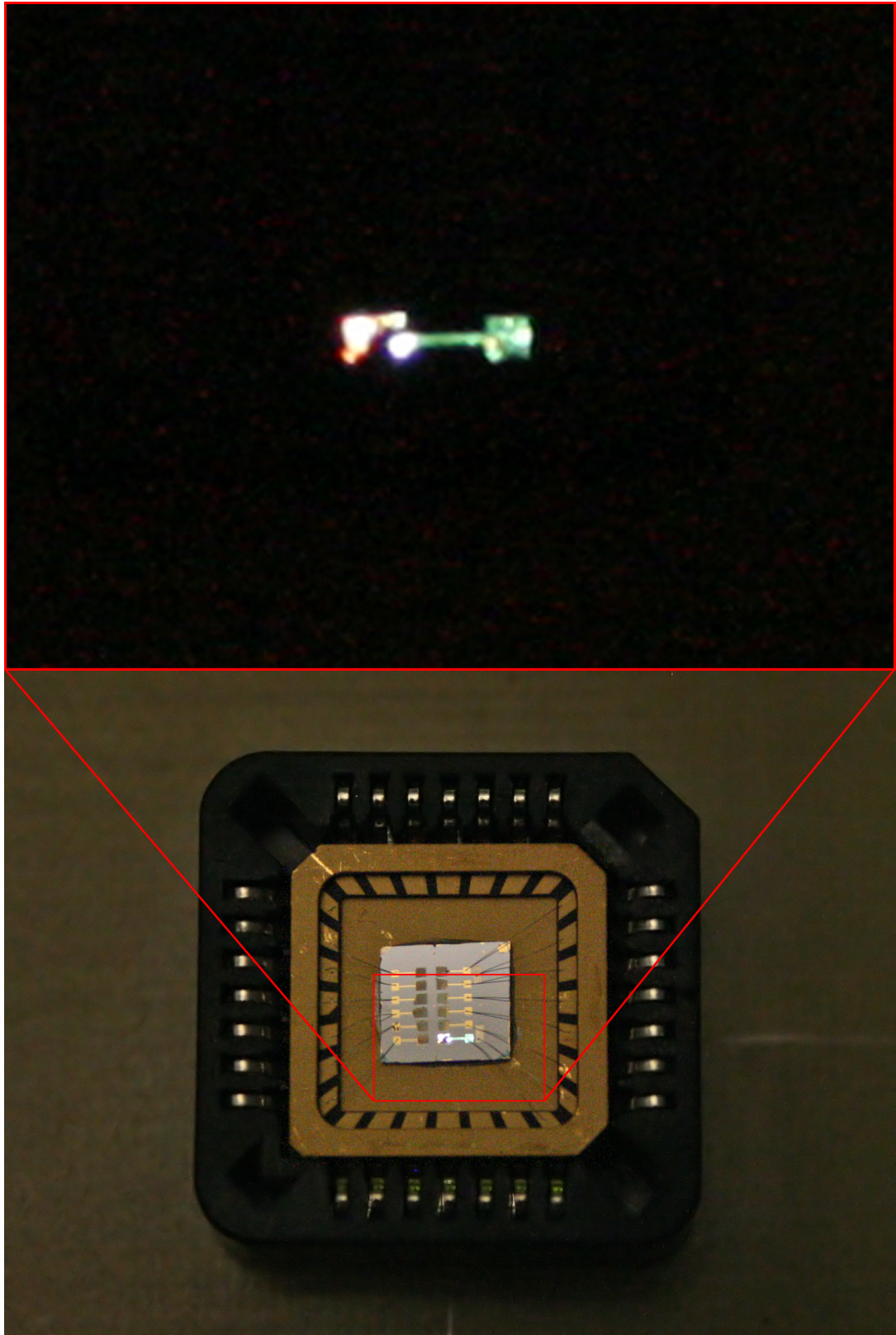


Abb. 5.17: Foto einer Probe bei angelegter Spannung. Die Vergrößerung im oberen Teil zeigt die laterale Intensitätsverteilung der Elektrolumineszenz.

5.2.3 Elektronische Eigenschaften

Bisher wurde nur die Intensität der Elektrolumineszenz in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gemessen. Neben der Spannung ist es auch möglich, die Frequenz der Spannung und auch die Signalform zu variieren. Für diese Messungen wird statt des Rechtecksignals ein sinusförmiger Wechselstrom an die Probe angelegt. Führt man eine Fourieranalyse des Rechteckschwingung durch, so erhält man neben der eingestellten Grenzfrequenz auch die dazugehörigen Oberwellen des Signals, welche die Messung verfälschen können. Aus diesem Grund wird ein sinusförmiges Signal verwendet, da dieses, im Gegensatz zum Rechtecksignal, nur die reine Grundfrequenz enthält. Die an die Probe angelegte Spannung beträgt konstant 5,5 V.

In Abbildung 5.18 ist der Verlauf der Intensität der Nanopartikel (gemessen bei 739 nm) und des Galliumarsenids (gemessen bei 872 nm) in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen. Die Intensität bleibt über einen weiten Bereich nahezu konstant und steigt ab einer Frequenz von 100 kHz langsam an. Bei 500 kHz erreicht die Intensität ein Maximum. Weiterhin beobachtet man bei einer Frequenz zwischen 1 und 2 MHz ein lo-

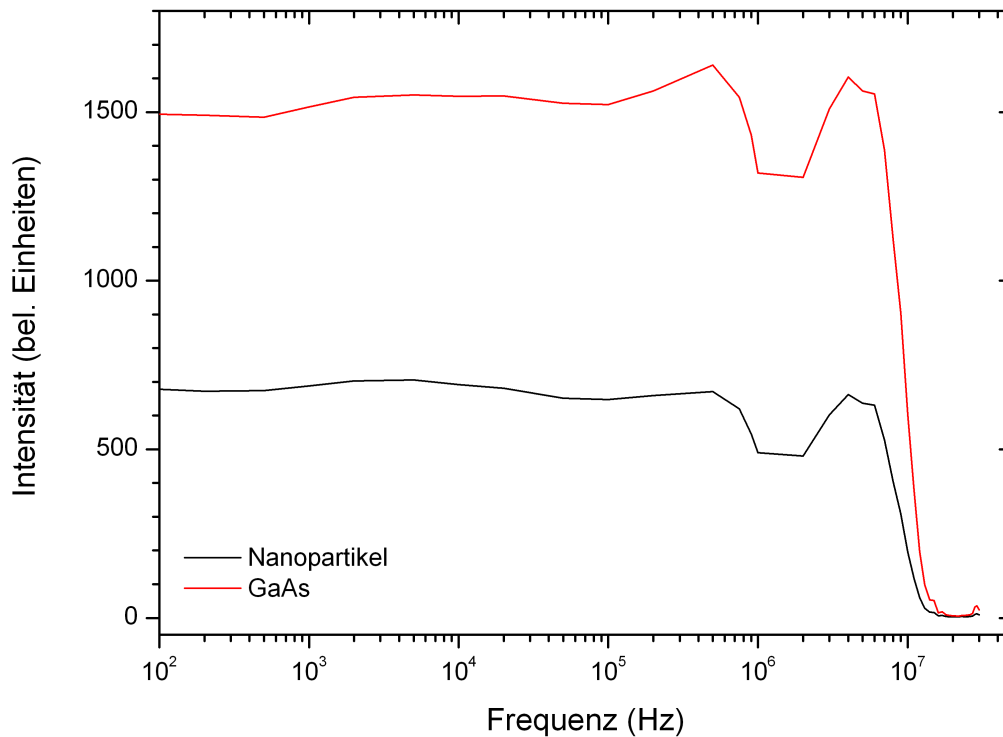


Abb. 5.18: Gemessene EL-Intensität von Nanopartikeln und Galliumarsenid in Abhängigkeit von der Frequenz der sinusförmigen Wechselspannung.

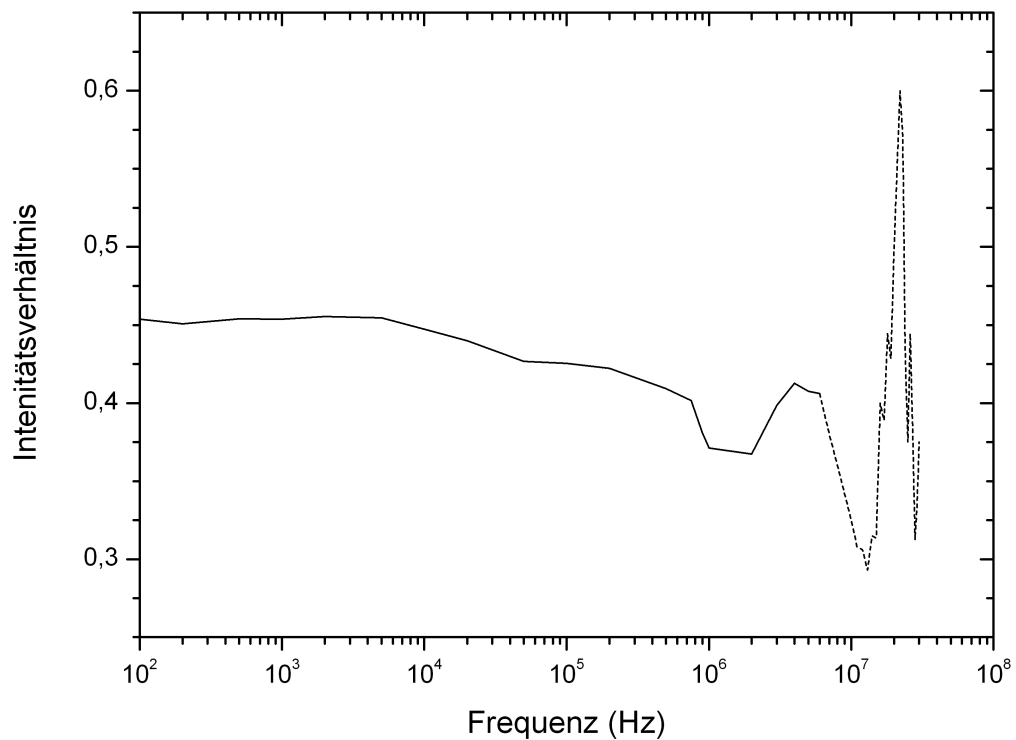


Abb. 5.19: Verhältnis der Intensitäten von Nanopartikeln und Galliumarsenid bei unterschiedlichen Frequenzen. Im gestrichelten Kurvenbereich ist aufgrund der geringen Intensitäten keine genaue Bestimmung des Verhältnisses mehr möglich.

kales Minimum in der Intensität. Nach einem erneuten kurzen Anstieg fällt die Intensität sehr schnell auf Null ab. Der Verlauf der Intensität im Bereich um das lokale Minimum deutet auf eine Resonanz hin.

Beobachtet man das an die Probe angelegte Signal mit einem Oszilloskop, werden Abweichungen von dem vom Funktionsgenerator ausgehenden Signal deutlich. Es bilden sich je nach Spannung unterschiedlich starke Abweichungen von einer idealen Sinusfunktion aus. Man beobachtet aufgrund der gleichrichtenden Wirkung der Probe eine deutliche Verringerung der positiven Halbwelle. Außerdem beobachtet man bei höheren Frequenzen (ab einigen 100 kHz) auf der abfallenden Flanke der Sinusfunktion zwei verschiedene Bereiche mit unterschiedlich starker Steigung, welche durch einen Knick in der Kurve getrennt werden. Diese Stelle verschiebt sich bei zunehmender Frequenz. Die beobachteten Effekte werden durch Kapazitäten und durch Leckströme in der Probe verursacht. Hierin liegt auch der Grund für die beobachtete Resonanz.

Nach WALTERS^[38,39] ist die Intensität der Elektrolumineszenz der Nanopartikel ab-

hängig von der Frequenz. Bis zu einer Frequenz von 10 kHz steigt die Intensität um zwei Größenordnungen bis zu einem Maximalwert, um anschließend wieder rasch abzusinken. Im Gegensatz dazu bleibt bei den in dieser Arbeit gemachten Messungen die Intensität lange konstant und fällt nach einem lokalen Minimum erst bei deutlich höheren Frequenzen ab. Dies deutet schon auf gewisse Unterschiede in der Art der Anregung der Nanopartikel hin.

Weiterhin ist in Abbildung 5.19 das Verhältnis von Nanopartikeln und GaAs in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen. Ab einer Frequenz von 5 kHz nimmt die von den Nanopartikeln ausgehende Intensität im Vergleich zum GaAs stetig ab. Ab einer Frequenz von 500 kHz macht die Berechnung des Verhältnisses keinen Sinn mehr, da die Intensitäten sehr schwach werden und so schon geringe Änderungen große Veränderungen im Verhältnis verursachen.

In der Regel werden Nanopartikel durch Anlegen einer Rechteckspannung an das Ga-

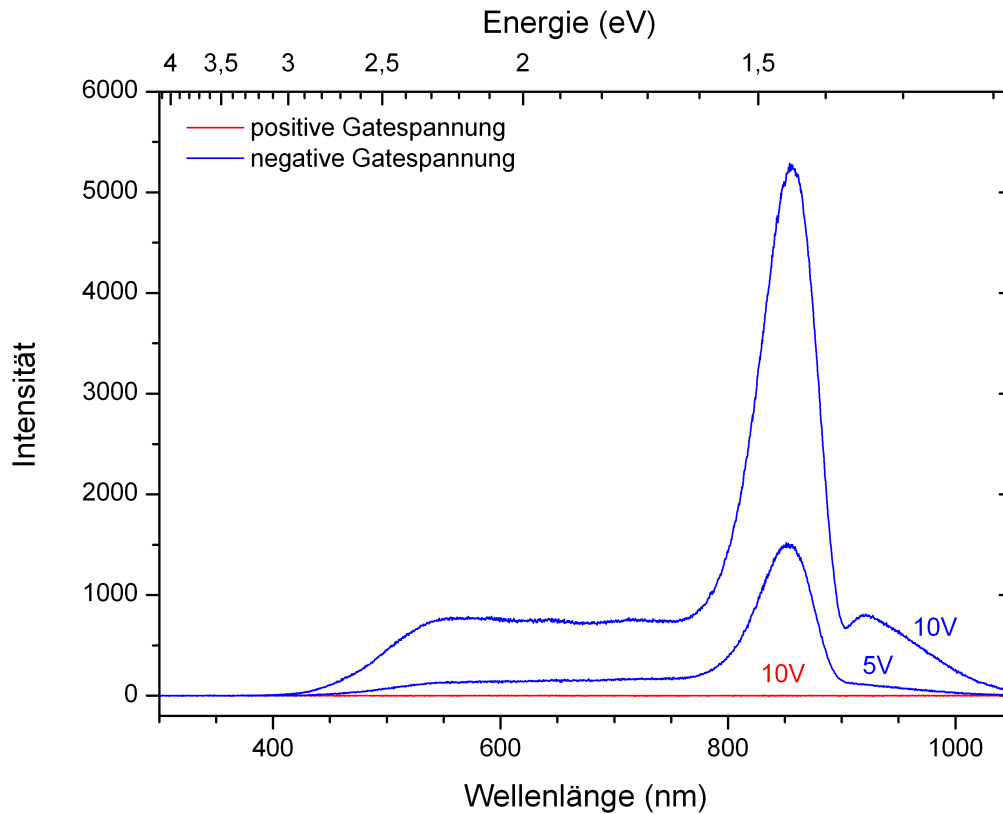


Abb. 5.20: Gemessene EL-Spektren bei unterschiedliche Spannungen. Es wurde von der Rechteckspannung jeweils nur die positive (rote Kurve) oder negative Halbwelle (blaue Kurve) an die nanopartikelfreie Probe angelegt.

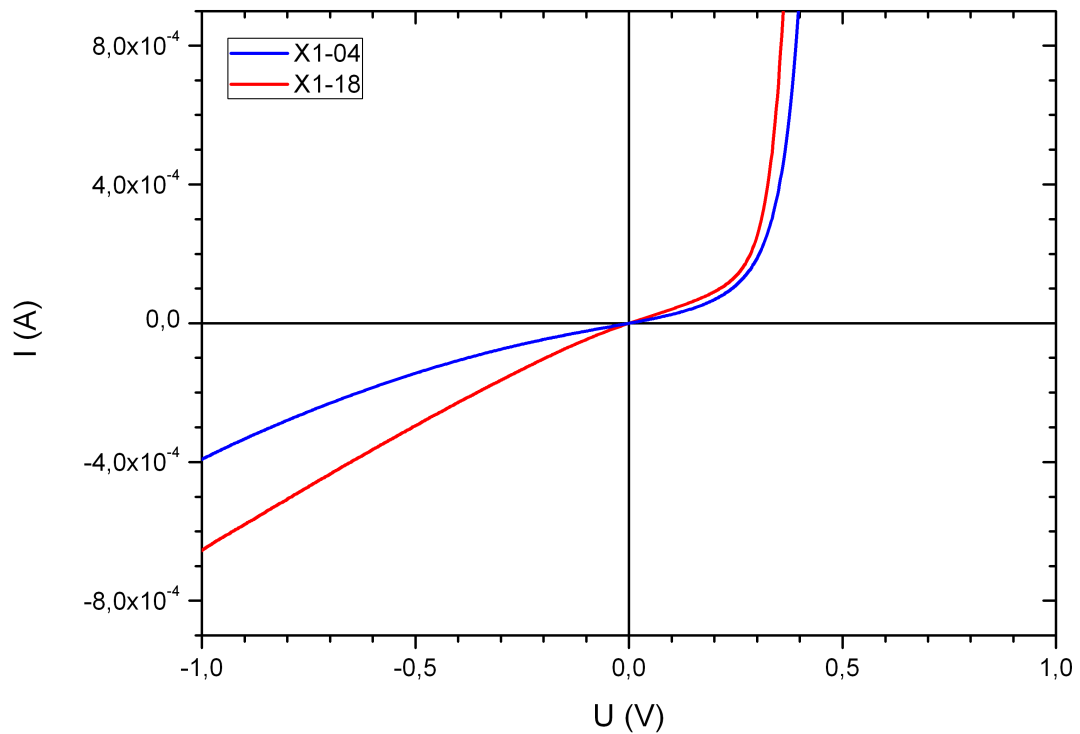


Abb. 5.21: I–V–Kennlinie für unterschiedliche Proben. Die Spannung wurde hierbei am Gate angelegt. Ab einer Spannung von ca. 0,3 V steigt der Strom stark an.

te abwechselnd mit Löchern und Elektronen geladen und so durch die Rekombination zur Lumineszenz angeregt^[38,39]. Dies kann man sehr gut mit zeitaufgelösten Messung zeigen, da direkt nach dem Umschalten der Polarität die Maximalintensität, welche anschließend exponentiell abfällt, gemessen wird. In Abbildung 5.20 wurde die Elektrolumineszenz in Abhängigkeit von der Polarität der Spannung gemessen. Dabei wurde vom Rechtecksignal durch Programmierung des Funktionsgenerator jeweils nur die positive oder negative Halbwelle an die Probe angelegt. Als wichtiges Ergebnis erhält man, dass die Probe nicht nur bei angelegter Rechteckspannung leuchtet, sondern auch bei an das Gate angelegter negativer Halbwelle. Legt man die positive Halbwelle an das Gate an, beobachtet man keine Lumineszenz. Nebenbei sei noch erwähnt, dass bei direkter Beleuchtung der Probe ein Photostrom messbar ist. Die gemessene Spannung beträgt bis zu 250 mV.

Aus diesem Grund wird eine Strom–Spannungs–Kennlinie aufgenommen. Diese ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Die I–V–Kennlinie zeigt das gleiche Verhalten wie eine Diode. Bei positiver Spannung steigt die Stromstärke exponentiell an, während bei negativer

Spannung die Stromstärke nur langsam zunimmt. Die Probe weist daher gleichrichtende Eigenschaften auf. Solche gleichrichtenden Eigenschaften wurden von verschiedenen Gruppen beobachtet^[13,25?]. Dioden stellt man durch die gezielte Kombination von n- und p-leitenden Halbleitern her. In diesem Fall befinden sich nur n-leitende Materialien in der Probe, so dass ein p-n-Übergang als Ursache ausgeschlossen werden kann. Aufgrund der Verwendung von Indiumzinnoxid (ITO) und n-dotiertem GaAs können allenfalls Schottky-Kontakte vorhanden sein. Das Gate aus ITO wird mit einem dünnen Goldfilm kontaktiert. Da ITO ein n-Halbleiter ist, kann sich an der Grenzfläche Gold-ITO ein Schottky-Kontakt ausbilden. Der Übergang n-GaAs und der dazugehörigen Kontaktierung mit $\text{Au}_{88}\text{Ge}_{12}$ bildet dagegen einen ohmschen Kontakt aus^[3].

Um eine Erklärung für das gleichrichtende Verhalten der Proben zu finden, wurde deren Bandstruktur berechnet. Es ist dazu die Lösung der Poisson-Gleichung notwendig. Dies wurde mit Hilfe eines selbstkonsistenten Algorithmus nach SNIDER durchgeführt^[34]. Dieses Programm löst die Poisson-Gleichung für den 1-dimensionalen Fall. Dazu wird die Struktur der Probe von der SiO_2 -Deckschicht bis zum Rückkontakt modelliert und die Bandstruktur berechnet. Da das Programm die gleichzeitige Verwendung von Silizium und Galliumarsenid nicht ermöglicht, musste die Datenbank des Programms ergänzt werden. Zusätzlich musste der Bandoffset von Silizium und GaAs aneinander angepasst werden. Dazu wurde das Bandoffset von Silizium solange verschoben, bis die sogenannte Branch-Point Energie von Silizium und der von GaAs übereinstimmt^[29]. Anschließend wurde der Probenaufbau eingegeben und die Bandstruktur berechnet. Die auf diese Weise berechneten Bandstrukturen bei unterschiedlichen Spannungen sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Die verwendeten Eingabendaten sind im Anhang zu finden.

In der oberen Grafik ist die berechnete Bandstruktur im Gleichgewicht ohne angelegte äußere Spannung dargestellt. Die Fermienergie ist mit einer blauen Linie eingezeichnet. Vom Übergang der Nanopartikel hin zum Rückkontakt (rechte Seite) beobachtet man eine leichte Bänderkrümmung und eine sich damit ergebende eingebaute Spannung von ca. -0,3 V. Dort wurde in der Simulation ein ohmscher Kontakt definiert und das Potential auf Null gelegt, da während der Messungen der Rückkontakt geerdet ist. Als Material wurde stark dotiertes n-GaAs ($N_D = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) verwendet. Bei den Berechnungen wurde das Gate aus ITO (linke Seite) als metallisch angenommen, da es eine sehr starke Ladungsträgerdichte von über 10^{21} cm^{-3} aufweist.

In der Mitte ist die Bandstruktur bei einer an das Gate angelegten Spannung von +2 V berechnet. Diese Polarität entspricht in der I-V-Kennlinie der Durchlassrichtung. Man sieht deutlich wie nahezu die gesamte Spannung an der 20 nm dicken SiO_2 -Schicht abfällt und die Bänder zu niedrigeren Energien verbogen werden. Die kinetische Energie der Elektronen ist so groß, dass sie die Potentialmodulation durch die Si/ SiO_2 -Schicht für sie nicht sichtbar ist und sie über den Kontakt abfließen können. Daher kann auch keine Elektrolumineszenz beobachtet werden.

Im unteren Teil der Abbildung ist die Bandstruktur bei einer an das Gate ange-

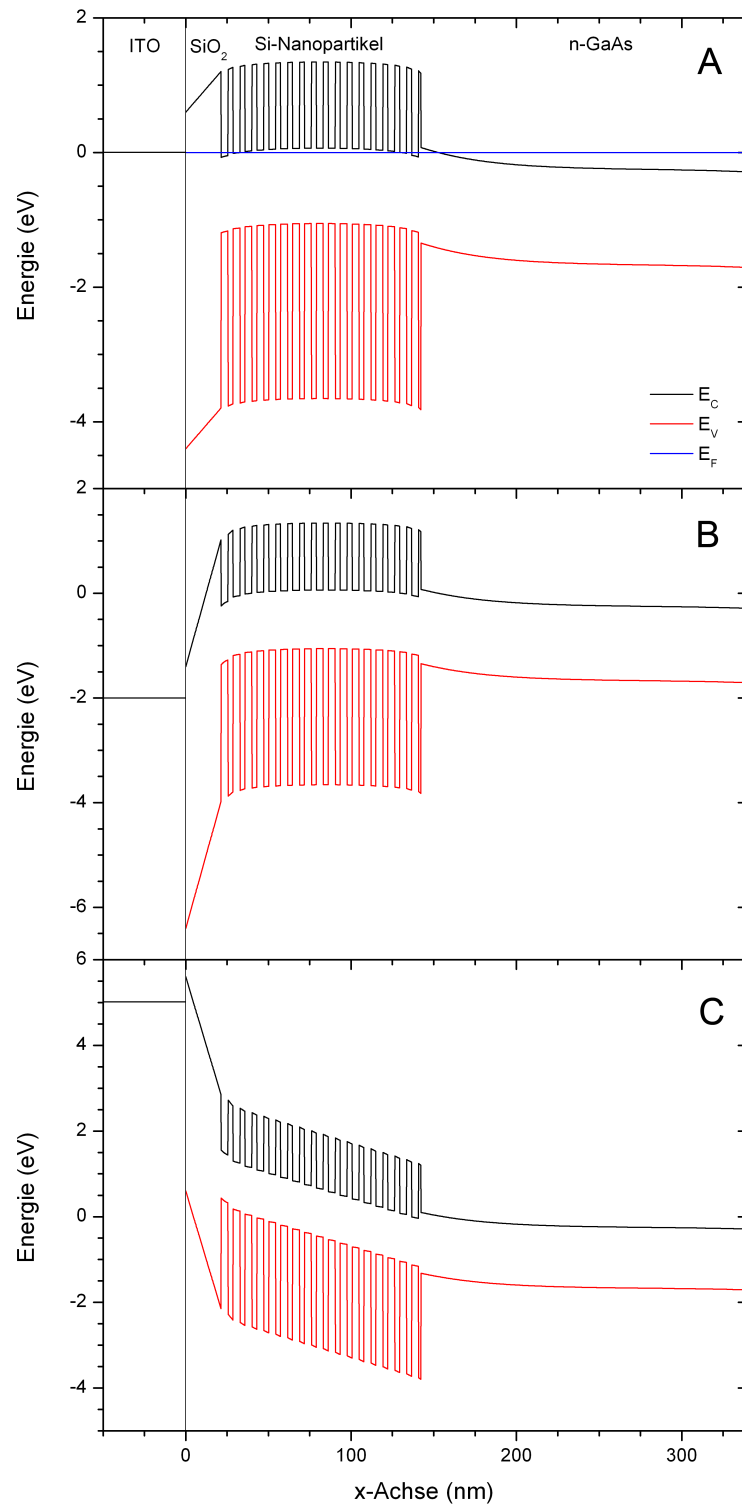


Abb. 5.22: Durch Simulation berechnete Bandstruktur bei unterschiedlichen Gatespannungen: A) 0 V, B) +2 V, C) -5 V.

legten Spannung von -5 V berechnet. Dies entspricht dem Anlegen einer Spannung in Sperrrichtung. Wie bei positiven Spannungen fällt ein großer Teil der Spannung an der SiO_2 –Schicht ab. Aber im Gegensatz dazu fällt nun fast die Hälfte der Spannung über der Nanopartikelschicht ab. Nach der Simulation ergeben sich für das elektrische Feld im Siliziumkern der Nanopartikel Werte von über 600 kV/cm . Dadurch werden die Elektronen stark genug beschleunigt, dass sie genügend Energie aufweisen, um durch einen Stoß mit den Gitteratomen Elektronen–Loch Paare zu erzeugen. Durch Rekombination der Elektronen–Loch Paare ergibt sich so das beobachtete Lumineszenzlicht. Aus diesem Grund ist es auch möglich die Elektrolumineszenz zu beobachten, wenn nur die negative Halbwelle der Rechtecksignals angelegt wird. WALTERS^[38] und FUJITA^[13] berichten ebenfalls über die Möglichkeit der Anregung von Nanopartikel zur Elektrolumineszenz durch das Anlegen einer Gleichspannung an eine Gate–Elektrode. Bei einem defekten oder sehr dünnen Isolatorschicht unterhalb des Gates fließt der Gleichstrom durch die Probe und regt diese durch Stoßionisation zur Lumineszenz an.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die optischen Eigenschaften von Si/SiO₂-Nanopartikeln durch Anregung mittels hoher elektrischer Felder untersucht. Es konnte die PL und EL von Si-Nanopartikeln gemessen und theoretisch erklärt werden.

Der entworfene Messaufbau ermöglichte es, die von den Nanopartikeln ausgehende Photolumineszenz und Elektrolumineszenz zu messen. Durch Messung der Photolumineszenz konnte gezeigt werden, dass durch das Tempern bei hohen Temperaturen ein Teil der Nanopartikel oxidiert wird und dadurch das Intensitätsmaximum zu höheren Wellenlängen verschoben wird. Gleichzeitig stellt man eine starke Reduzierung der Intensität fest.

Bei der Probenpräparation wurde als Gate-Elektrode eine Schicht aus Indiumzinnoxid verwendet, um ein leitfähige und gleichzeitig optisch transparente Schicht zu erhalten. Neben den optischen und elektrischen Eigenschaften dieses Metalloxides wurde auch das Aufdampfverhalten untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass die Anregung der Silizium-Nanopartikel zur Lumineszenz mit Hilfe elektrischer Felder möglich ist, und dass das Intensitätsmaximum der von den Nanopartikeln ausgehenden Strahlung mit steigender Spannung zu kürzeren Wellenlängen verschoben wird. Im Gegensatz dazu wird das von dem Galliumarsenid-Substrats ausgehende Lumineszenzlicht durch den Franz-Keldysh-Effekt zu höheren Wellenlängen verschoben. Die Anregung der Nanopartikel zur Lumineszenz erfolgt durch Stoßionisation von Elektronen am Kristallgitter, was zur Bildung von Elektron-Loch Paaren führt. Durch Berechnung der Bandstrukturen konnten außerdem die gleichrichtenden Eigenschaften der Proben erklärt werden.

Wie schon in den jeweiligen Kapiteln angedeutet wurde, ergaben sich im Verlauf dieser Arbeit noch eine Reihe von Verbesserungsmöglichkeiten des Messaufbaus, welche die Leistungsfähigkeit deutlich steigern könnten. Zudem sind auch Verbesserungen im Aufbau der Proben möglich.

Ein Verbesserung des Messaufbaus wird durch die Verwendung eines besseren Strahlteilers erreicht. Anstelle einer 1,5 mm dicken Glasscheibe, kann ein 2 µm dünner Strahlteiler mit demselben Teilungsverhältnis von 92:8 eingesetzt werden. Man eliminiert damit die internen Reflexionen und erreicht eine höhere Ortsauflösung. Weiterhin ist der Austausch des Buntglasfilters OG550 durch einen Interferenzfilter notwendig. Durch den Einsatz eines Langpassfilters tritt keine Photolumineszenz des Filters mehr auf und beseitigt damit die Probleme während der PL-Messungen. Eine starke Verbesserung in der Ortsauflösung und Empfindlichkeit ließe sich durch Einbau einer Kamera oberhalb des Strahlteilers erreichen. Durch einen schwenkbaren Spiegel im Strahlengang kann das von der Probe stammende Licht entweder in das Spektrometer oder die Kamera umgelenkt werden. Damit wird es möglich, den Fokus genau auf die Probenoberfläche einzustellen.

Außerdem ist damit eine Orientierung auf der Probenoberfläche und eine gezielte Untersuchung der gewünschten Stellen möglich. Durch die Verwendung eines UV-Lasers zur Anregung der Nanopartikel können auch höher angeregte Zustände beobachtet werden und das Spektrum der Nanopartikel ist nicht mehr auf den Bereich oberhalb von 532 nm beschränkt.

Auch beim Aufbau der Proben sind noch Verbesserungen möglich. Die Verwendung von dotierten Siliziumsubstraten anstelle von Galliumarsenidsubstraten verhindert die Störungen aufgrund der Lumineszenz des GaAs-Substrats. Da Silizium im Gegensatz zu GaAs ein indirekter Halbleiter ist, wird die vom Substrat ausgehende Intensität erheblich reduziert. Zusätzlich beträgt die Bandlücke von Silizium bei Raumtemperatur 1,12 eV, was die Lumineszenz in einen Bereich von 1,1 μm verschiebt und damit außerhalb des Bereichs der Nanopartikel liegt. Auch sind mit ITO bedeckte Gläser als Substrate für die weitere Strukturierung denkbar, da in diesem Fall das Tempern der ITO-Schicht ohne Nanopartikel erfolgt.

Die Anregung der Nanopartikel erfolgte in dieser Arbeit durch Stoßionisation und die dadurch verursachte Bildung von Elektronen und Löchern. Die Anregung ist auch ohne Stoßionisation durch das direkte Laden der Nanopartikel mit Löchern und Elektronen möglich. Man verwendet n-Silizium als Substrat und erstellt mit Hilfe einer FIB (Englisch: *focused ion beam*) p-leitende Kanäle durch die Implantation von Gallium in das Siliziumsubstrat. Anschließend bedeckt man die Strukturen mit Nanopartikeln und dampft eine Gate oberhalb der Nanopartikel auf. Auf diese Weise erhält man einen p-Kanal MOSFET (PMOS-Feldeffekttransistor), welcher je nach angelegter Gate-Spannung das direkte Tunneln von Löchern oder Elektronen in die Nanopartikel ermöglicht^[38]. Durch das Anlegen einer Wechselspannung werden die Nanopartikel abwechselnd mit Löchern und Elektronen geladen, was zu Rekombinationsleuchten führt.

Weiterhin könnte man durch zeitaufgelöste Messung der Elektrolumineszenz die Lebensdauer der angeregten Zustände berechnen und auch daraus den Mechanismus der Anregung bestimmen. Die Konstruktion eines neuen Probenhalters würde die Messung der Lumineszenz bei tiefen Temperaturen und/oder bei hohen Magnetfeldern ermöglichen.

7 Anhang

7.1 Die Galliumarsenid-Ätze

Zum nasschemischen Ätzen der gewünschten Strukturen in Galliumarsenid wurde eine Lösung aus drei verschiedenen Substanzen verwendet. Die Eigenschaften dieser Ätze wurde ausführlich von Iida und Ito^[17] untersucht. Sie hat folgende Zusammensetzung:

- 100 ml destilliertes Wasser
- 3 ml 98%ige Schwefelsäure
- 1 ml 30%ige Wasserstoffperoxidlösung

Zuerst wird ein halber Liter verdünnte Schwefelsäure mit einem Säure–Wasser Verhältnis von 3:100 angesetzt. Zum Ätzen der Proben werden 30 ml der verdünnten Schwefelsäure in ein Becherglas gegeben und mit 0,3 ml Wasserstoffperoxid versetzt. Dabei wird das Wasserstoffperoxid erst kurz vor dem Ätzzvorgang in die verdünnte Schwefelsäure gegeben, da nach Zugabe des Wasserstoffperoxids die Ätzwirkung des Gemisches mit der Zeit abnimmt.

7.2 Parameter der Elektronenstrahlolithographie

Die zur Herstellung der Proben benötigte photolithographische Maske wird mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) hergestellt. Dazu wird das mit einer Chromschicht bedeckte Quarzsubstrat gründlich mit Aceton, Isopropanol und mit destillieren Wasser gereinigt. Nach dem Abblasen mit Stickstoff wird das Chrom-Blank in die Lackschleuder gelegt und der elektronenstrahlempfindliche Positivlack CoPolymer 6 % aufgeschleudert. In einem sechs Stunden dauernden Prozess wird mit Hilfe einer Schreibeinheit die Maske im REM geschrieben. Die Parameter waren folgende:

- Schleudern bei 6000 U/min für 30 s
- Trocknen für 10 min bei 150 °C
- Beschleunigungsspannung 10 kV, Blende 30 μm , Strom 0,089 nA, Dosis 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
- Entwickeln mit AR600-56 für 2 min
- Stopper AR600-60
- Remover AZ600-70

Nach dem Schreibvorgang wird die geschriebene Maske in ein Becherglas mit dem passenden Entwickler gegeben und entwickelt. Nach dem Stoppen des Entwicklers und abspülen der Maske mit destilliertem Wasser wird die Maske in ein flaches Becherglas mit Chromätze gegeben und unter ständigen schwenken der Säure der Ätzvorgang mit einem Durchlichtmikroskop beobachtet. Werden die gewünschten Strukturen transparent wird der Ätzvorgang durch Abspülen der Maske mit Wasser gestoppt. Der noch anhaftende Lack wird durch Einlegen der Maske in den Remover für 24 Stunden entfernt. Die nach der Behandlung noch vorhandenen Lackreste werden mit Aceton entfernt.

7.3 Parameter der Photolithographie

Im folgenden werden die Parameter der verwendeten Photolacke angegeben. Es wurden sowohl Positiv- wie auch Negativlacke verwendet.

7.3.1 Negativlack AZ1514

Für die Bestimmung der Ätztiefe wurde der Negativlack AZ1514 der Firma Microchemicals verwendet. Im Gegensatz zu einem Positivlack belieben bei diesem Lack die belichteten Bereiche stehen. Der Lack bleibt, in den von der Maske verdeckten Bereichen, unbelichtet und wird vom Entwickler aufgelöst.

- Schleudern bei 6000 U/min für 30 s
- Trocknen für 60 s bei 95 °C
- Belichten für 15 s
- Hardbacke für 60 s bei 110 °C
- Komplet-Belichtung (Englisch: *Flood-Exposure*) für 12 s
- Entwickeln mit AZ400 für 20 s
- Stoppen mit destilliertem Wasser

7.3.2 Positivlack AZ1518

Der Positivlack AZ1518 der Firma Microchemicals wurde für alle Schritte während der Probenprozessierung genutzt. Er wurde zur Strukturierung der Probe für den Ätzvorgang und für das Aufdampfen verwendet.

- Schleudern bei 6000 U/min für 30 s
- Trocknen bei 95 °C für 50 s

- Belichten für 15 s
- Entwickeln mit AZ400 für 20 s
- Stoppen mit destilliertem Wasser

7.4 Parameter der Aufdampfprozesse

7.4.1 Elektronenstrahlverdampfen

Das Aufdampfen der SiO_2 - und ITO-Schichten erfolgte mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers. Die Probe wird in die Aufdampfanlage eingelegt und mittels Drehschieberpumpe ein Feinvakuum mit einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar erzeugt. Das weitere Abpumpen erfolgt mit einer Öldiffusionspumpe bis man nach drei Stunden einen Druck im Bereich von 10^{-6} mbar erreicht. Nach Erreichen des Hochvakuums werden die erforderlichen Materialparameter wie Dichte, Z-Ratio und Tooling-Faktor in den Schichtdickenmonitor vom Typ Inficon XTM/2 eingegeben. Das Aufdampfen wird durch Einstellen der Beschleunigungsspannung und der Stromstärke gestartet. Das Schichtwachstum wird dabei kontinuierlich überwacht. Die Maximalleistung zum Verdampfen beträgt 4 kW.

- **SiO_2 :** Der Al_2O_3 -Tiegel wird mit SiO_2 -Granulat gefüllt. Dichte 2,650 g/cm³, Z-Ratio 1,080, Tooling-Faktor 107%, Beschleunigungsspannung 9,15 kV, Strom 9 mA, Aufdampfrate 0,2–0,3 nm/s
- **ITO:** Al_2O_3 -Tiegel wird mit ITO-Granulat gefüllt, Dichte 7,180 g/cm³, Z-Ratio 1,000, Tooling-Faktor 121%, Beschleunigungsspannung 9,15 kV, Strom 11–13 mA. Aufdampfrate 0,2–0,3 nm/s

7.4.2 Thermisches Verdampfen

Zum thermischen Verdampfen wird das zu verdampfende Material in ein Schiffchen aus Wolfram gefüllt. Zum Aufdampfen einer 60 nm dicken Schicht aus reinem Gold oder einer Gold-Germanium Legierung reichen 2–3 millimetergroße Kugeln aus dem jeweiligen Material. Nach Erreichen des Hochvakuums wird ein Strom durch das Schiffchen geschickt, bis das Material zu schmelzen und zu verdampfen beginnt. Anschließend wird die Aufdampfrate beobachtet und gegebenenfalls die Stromstärke nachgeregt, um die Aufdampfrate konstant zu halten, was eine bessere Qualität der aufgedampften Schichten ermöglicht. Vor dem Aufdampfen der Goldschichten ist es nötig einen sogenannten Haftvermittler mittels Elektronenstrahlverdampfer auf die Probenoberfläche aufzubringen. Die Materialparameter sind vorprogrammiert, so dass man nur noch die Stromstärke einstellen muss.

- **Au:** Wolfram-Schiffchen wird mit Gold-Granulat gefüllt, Strom: 11–13 mA. Aufdampfrate: 0,2 nm/s, Haftvermittler: 10 nm Titan
- **Au₈₈Ge₁₂:** Wolfram-Schiffchen wird mit AuGe-Granulat gefüllt, Strom: 9 mA, Aufdampfrate: 0,2 nm/s, Haftvermittler: 5 nm Nickel, Deckschicht: 80 nm Gold.

7.5 Aufbau der Schattenmaske

Die in Abbildung 7.1 dargestellte Schattenmaske besteht aus vier einzelnen Feldern. Die einzelnen Felder sind in unterschiedlichen Farben dargestellt.

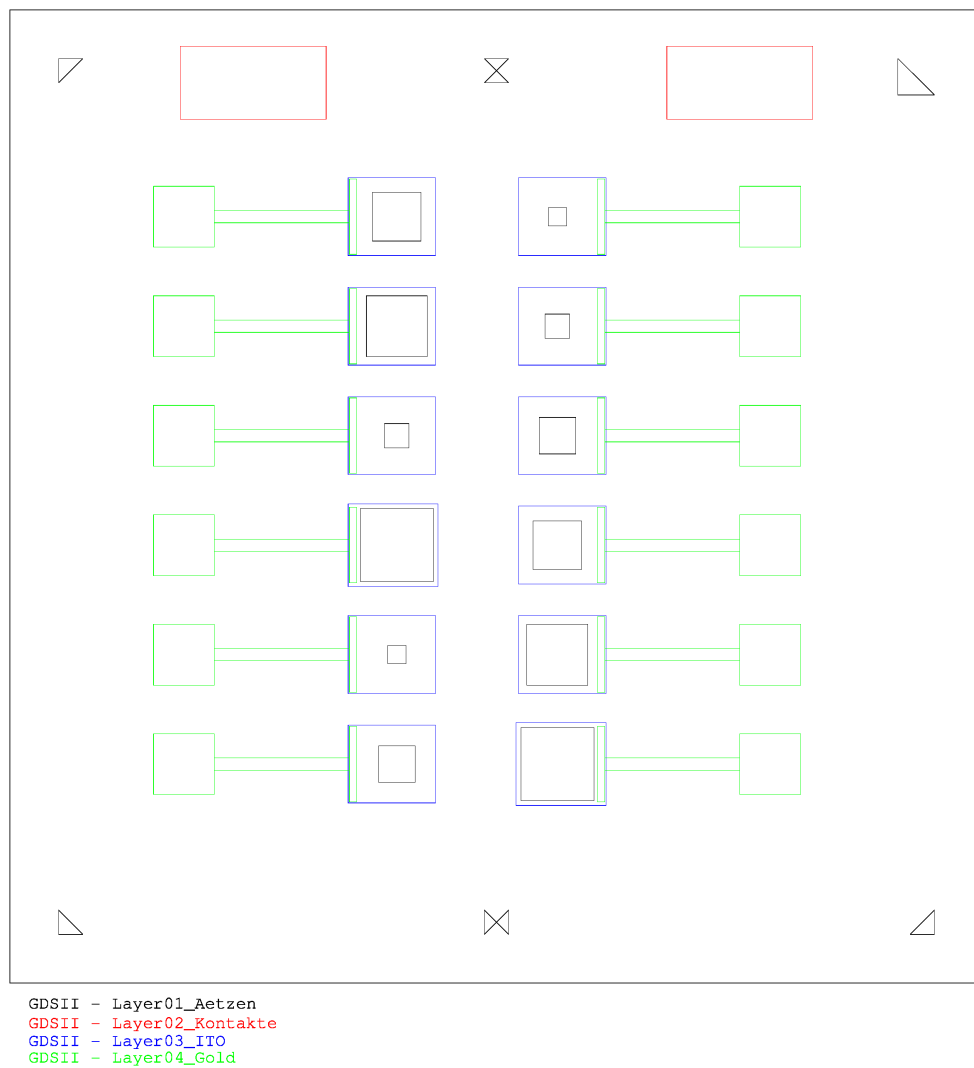


Abb. 7.1: Struktur der verwendeten Schattenmaske.

7.6 Simulationsdaten

Mit unten angegebenen Daten wurde die Berechnung der Bandstruktur ohne angelegte Spannung durchgeführt. Für positive oder negative Spannungen wurde das Potential V1 entsprechend geändert.

```
surface schottky=0.6 v1
Ga_SiO2 t=20 no electrons no holes
17{
    Ga_SiO2 t=1.5
    Ga_Si t=4.2
    Ga_SiO2 t=1.5
}
GaAs t=200 Nd=1e19
substrate ohmic v2
fullyionized
v1 0.0
v2 -0.0
temp=300K
dy=0.15
```

8 Literatur

- [1] AVEN, M. ; PARODI, J. A.: Study of the crystalline transformations in ZnS:Cu, ZnS:Ag and ZnS:Cu, Al. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 13 (1960), S. 56–64
- [2] BALLINGALL, J. M. ; WOOD, C. E. C.: Crystal orientation dependence of silicon autocompensation in molecular beam epitaxy gallium arsenide. In: *Applied Physics Letters* 41 (1982), S. 947–949
- [3] BRASLAU, N. ; GUNN, J. B. ; STAPLES, J. L.: Metal–Semiconductor contacts for GaAs bulk effect devices. In: *Solid–State Electronics* 10 (1966), S. 381–383
- [4] BUGAJSKI, M. ; KO, K. H. ; LAGOWSKI, J. ; GATOS, H. C.: Native acceptor levels in Ga–rich GaAs. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1989), S. 596–599
- [5] CABRERA, N. ; MOTT, N. F.: Theory of the oxidation of metals. In: *Reports on Progress in Physics* 12 (1949), S. 163–184
- [6] CANHAM, L.T.: Luminescence bands and their proposed origins in highly porous silicon. In: *Physica Status Solidi B* 190 (1995), S. 9–14
- [7] CHELIKOWSKI, M.L. a.: Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. In: *Physical Review B* 14 (1976), S. 556–582
- [8] CULLIS, A. G. ; CANHAM, L. T. ; CALCOTT, P. D. J.: The structural and luminescence properties of porous silicon. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 909
- [9] CZERNY, M. ; TURNER, A.F.: In: *Z. Phys. A* 61 (1930), 792 S
- [10] DELERUE, C. ; ALLAN, G. ; LANNOO, M.: Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. In: *Physical Review B* 48 (1993), S. 11024–11036
- [11] DESTRIAU, G.: AC electroluminescence in ZnS. In: *Journal of Chemical Physics* 33 (1936), S. 587
- [12] FAUCHET, P. M.: Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon. In: *Journal of Luminescence* 70 (1996), S. 294
- [13] FUJITAA, S. ; SUGIYAMA, N.: Visible light-emitting devices with Schottky contacts on an ultrathin amorphous silicon layer containing silicon nanocrystals. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), S. 308–310

- [14] GEORGE, J. ; MENON, C. S.: Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films. In: *Surface and Coatings Technology* 132 (2000), S. 45–48
- [15] GNEHR, W.: Untersuchung zum reaktiven Pulsagnetronsuttern von ITO von metallischen Targets. In: *Dissertation* (2005)
- [16] GOETZ, K-H. ; BIMBERG, D. ; JURGENSEN, H. ; SELTERS, J. ; SOLOMONOV, A. V. ; GLINSKII, G.F. ; RAZEGHI, M.: Optical and crystallographic properties and impurity incorporation of $Ga_{1-x}In_xAs$ (0.44< x <0.49) grown by liquid phase epitaxy, vapor phase epitaxy, and metal organic chemical vapor deposition. In: *Journal of Applied Physics* 54 (1983), S. 4543–4552
- [17] IIDA, S. ; ITO, K.: Selective Etching of Gallium Arsenide Crystals in H_2SO_4 – H_2O_2 – H_2O System. In: *Journal of the Electrochemical Society* 118 (1971), S. 768–771
- [18] IOANNOU-SOUGLERIDIS, V. ; KAMENEV, B. ; KOUVATSOS, D. N. ; NASSIOPOULOU, A. G.: Influence of a high electric field on the photoluminescence from silicon nanocrystals in SiO_2 . In: *Materials Science and Engineering B* 101 (2003), S. 324–328
- [19] KELDYSH, L. V.: Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave. In: *Soviet Physics JETP* 20 (1965), S. 1307–1314
- [20] KHOMCHENKO, V. S. ; ZAVYALOVA, L. V. ; ROSHCINA, N. N. ; SVECHNIKOV, G. S. ; PROKOPENKO, I. V. ; RODIONOV, V. E. ; LYTVYN, P. M. ; LYTVYN, O. S. ; TSYRKUNOV, Yu. A.: Chemically produced ZnS: Cu films: Structure, properties, and mechanism of electroluminescence. In: *Technical Physics* 47 (2002), S. 978–982
- [21] KIM, H. ; HORWITZ, J. S. ; KUSHTO, G. ; PICUE, A. ; KAFAFI, Z.H. ; GILMORE, C. M. ; CHRISSEY, D. B.: Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), S. 6021–6025
- [22] KOBAYASHI, H. ; ISHIDA, T. ; NAKAMURA, K. ; NAKATO, Y. ; TSUBOMURA, H.: Properties of indium tin oxide films prepared by the electron beam evaporation method in relation to characteristics of indium tin oxide/silicon junction solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 72 (1992), S. 5288–5293
- [23] KULAKCI, M. ; SERINCAN, U. ; TURAN, R. ; FINSTAD, T. G.: The quantum confined Stark effect in silicon nanocrystals. In: *Nanotechnology* 19 (2008), S. 455403–455407
- [24] LEDOUX, G. ; GUILLOIS, O. ; PORTERAT, D. ; REYNAUD, C. ; HUISKEN, F. ; KOHN, B. ; PAILLARD, V.: Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size. In: *Physical Review B* 62 (2000), S. 15942–15951

-
- [25] LIGMAN, Rebekah K. ; MANGOLINI, Lorenzo ; KORTSHAGEN, Uwe R. ; CAMPBELL, Stephen A.: Electroluminescence from surface oxidized silicon nanoparticles dispersed within a polymer matrix. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 061116
- [26] LOEWE, H. ; KEPPEL, P. ; ZACK, D.: Halbleitersätzverfahren. In: *Akad.-Verl.* (1990), S. 84
- [27] MCGINNIS, S. P. ; DAS, B. ; DOBROWOLSKA, M.: The effect of electric field on the photoluminescence and absorption spectra of porous silicon. In: *Thin Solid Films* 365 (2000), S. 1–4
- [28] MERGEL, D.: Thin films of ITO as conductive, transparent electrodes. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 16 (2004), S. 58–61
- [29] MOENCH, W.: Electronic properties of semiconductor interfaces. In: *Springer* (1986)
- [30] OKADA, H. ; SHIGESATO, Y. ; MURAKAMI, T. ; IWATA, W.: Electronic structure analysis of Sn-doped In_2O_3 . In: *Japanese Journal of Applied Physics* 40 (2001), S. 3231–3235
- [31] PENG, W. Q. ; QU, S. C. ; CONG, G. W. ; WANG, Z. G.: Concentration effect of Mn^{2+} on the photoluminescence of ZnS:Mn nanocrystals. In: *Journal of Crystal Growth* 279 (2005), S. 454–460
- [32] PUZDER, A. ; WILLIAMSON, A. J. ; GROSSMAN, J.C. ; GALLI, G.: Surface control of optical properties in silicon nanoclust. In: *Journal of Chemical Physics* 117 (2002), S. 6721–6729
- [33] ROUND, H. J.: A note on carborundum. In: *Electrical World* 19 (1907), S. 309
- [34] SNIDER, G.: 1D Poisson, <http://www.nd.edu/~gsnider/>.
- [35] SOEDERLUND, J. ; KISS, L. B. ; NIKLASSON, G. A. ; GRANQVIST, C. G.: Lognormal size distribution in particle growth processes without coagulation. In: *Physical Review Letters* 80 (1997), S. 2386–2388
- [36] TOYAMA, T. ; ADACHI, D. ; FUJII, M. ; NAKANO, Y. ; OKAMOTO, H.: Thin-film electroluminescence device utilizing ZnS:Mn nanocrystals as emission layer. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 299 (2002), S. 1111–1115
- [37] VALENTA, Jan ; LALIC, Nenad ; LINNROS, Jan: Electroluminescence of single silicon nanocrystals. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), S. 1459–1461

- [38] WALTERS, Robert J. ; BOURIANOFF, George I. ; ATWATER, Harry A.: Field-effect electroluminescence in silicon nanocrystals. In: *Nature Materials* 4 (2005), S. 143–146
- [39] WALTERS, Robert J. ; CARRERAS, Josep ; FEN, Tao ; BELL, L. D. ; ATWATER, Harry A.: Silicon Nanocrystal Field-Effect Light-Emitting Devices. In: *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 12 (2006), S. 1647–1656
- [40] WANKE, S.: Siliziumprozesstechnik. In: *Ferienkurs 2004, Uni Stuttgart* (2004)
- [41] WOLKIN, M. V. ; JORNE, J. ; FAUCHET, P. M. ; ALLAN, G. ; DELERUE, C.: Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), S. 197–200

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir bei der Durchführung der Arbeit hilfreich zur Seite standen.

- Ich möchte mich besonders bei Herrn Prof. Dr. C. Meier bedanken, dem ich es zu verdanken habe, dass ich an diesem interessanten und aktuellen Thema arbeiten durfte. Er war jederzeit zur Stelle, um mich mit guten Ratschlägen in meiner Arbeit voranzubringen.
- Genauso geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. A. Lorke, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Arbeitsgruppe diese Arbeit durchzuführen.
- Bei Herrn M. Offer bedanke ich mich für die Ratschläge zur Konstruktion des optischen Aufbaus. Seine Erfahrung in der Spektroskopie von Nanopartikeln war von großem Nutzen.
- Herrn A. Gondorf danke ich für die anregenden Gespräche, welche häufig keinerlei physikalischen Inhalt aufwiesen, und auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Die ständige Versorgung mit Produkten aus dem Hause Lindt war beispiellos.
- Frau K. Piegdeon danke ich für die Einweisung in den Reinraum, für die Hilfe bei der Herstellung der photolithographischen Maske und das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Herrn M. Ruth danke ich für die Hilfe beim Betrieb der Aufdampfanlage und deren Instandhaltung. Doch sie legte uns ständig neue Steine in den Weg.
- Weiterhin danke ich Herrn D. Schauries und seiner zukünftigen Firma DanTechLabs für die Messung der Ladungsträgerdichte von Indiumzinnoxid.
- Ich bedanke mich bei den ganzen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Lorke, insbesondere beim im Augenblick nicht mehr existenten Diplomandenzimmer für die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.
- Zuletzt möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. H. Wiggers für die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mir das Studium der Physik erst ermöglicht haben.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit selbständig verfasst, Zitate kenntlich gemacht und keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt habe.

Duisburg,

Ort, Datum

Unterschrift