

# Photonische und phononische Eigenschaften von Nanopartikeln aus der Gasphase

Vom Fachbereich Physik der Universität Duisburg–Essen zur Erlangung des  
akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte

DISSERTATION

von

Stephan Lüttjohann

aus

Emmerich am Rhein

Referent: Prof. Dr. Axel Lorke

Korreferent: Prof. Dr. Hilmar Franke

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Oktober 2007





## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene nanoskopische Systeme, die auf Nanopartikeln beruhen, mit optischer Spektroskopie untersucht.

Mit Hilfe von Ramanspektroskopie können für unterstöchiometrisches  $\text{SnO}_x$  zwei Phononenmoden beobachtet werden, die durch ein Modell von Matossi, das harmonische Kraftkonstanten für alle Schwingungszustände benutzt, Oberflächenmoden zugeordnet werden können. Es handelt sich bei diesen Ramanmoden demnach nicht um Volumenmoden, die erst durch die nanoskopische Größe der Partikel ramanaktiv werden. Zusätzlich zu diesen Oberflächenmoden kann die  $A_{1g}$ -Mode in den Ramanpektren der Partikel identifiziert werden. Während die  $A_{1g}$ -Mode in Abhängigkeit der Partikelgröße  $d$  energetisch verschiebt, bleiben die Oberflächenmoden von der Partikelgröße unbeeinflusst.

Durch Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie kann gezeigt werden, dass die Sauerstofffehlstellen in den  $\text{SnO}_x$ -Partikeln zu einer endlichen Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke führen, die auch die beobachtete Defektlumineszenz im sichtbaren Spektralbereich verursachen.

Auch Silizium-Nanopartikel werden mit Ramanspektroskopie charakterisiert. Die genaue Kenntnis der Phononenzustände ist bei Silizium auch von großer Bedeutung für die Photolumineszenz, da es sich bei Silizium um einen indirekten Halbleiter handelt. Ramanstreuungsprozesse erster und zweiter Ordnung werden für Nanopartikel im Größenbereich von  $d = 3,5\text{nm}$  bis  $d = 60\text{nm}$  beobachtet. Hierbei wird eine Rotverschiebung beobachtet, die mit dem Modell des phononischen Einschlusses zum Teil erklärt werden kann.

Die Silizium-Nanopartikel zeigen, abhängig von ihrer Größe, Photolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich. Durch Variation der Temperatur und des äußeren Magnetfeldes kann mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie die exzitoni-sche Feinstruktur bei Ensemble-Proben untersucht werden. Dabei wird gezeigt, dass die Lumineszenz von „dunklen Exzitonen“ unterhalb einer Temperatur von  $T = 35\text{K}$  dominiert, während die Lumineszenz der Probe über  $T = 35\text{K}$  durch die Lumineszenz der hellen Exzitonen bestimmt wird. Beide Feinstrukturniveaus sind energetisch voneinander getrennt ( $\Delta E = 5,8\text{meV}$ ) und zeigen interessanterweise ähnlich große Rekombinationsraten. Der helle Zustand hat eine Rekombinationsrate, die lediglich achtmal so groß ist wie die des dunklen Zustands. Diese Beobachtung kann durch die Natur der indirekten Bandlücke von Silizium erklärt werden.

Ferner werden Nanowhisker mit Mikro-photolumineszenz untersucht. Hierbei kann ein Materialwechsel in den Spektren der Whisker aufgelöst werden.

## Abstract

In the present thesis, different nanoscopic systems, which consist of nanoparticles from the gas phase, are investigated by means of optical spectroscopy.

Using Raman spectroscopy, two phonon modes for understoichiometric  $\text{SnO}_x$  are observed. These modes can be identified as surface phonon modes using a model by Matossi which uses harmonic force constants for all vibrational states. The observed Raman modes are therefore not modes of the bulk material which only become Raman active by the reduced nanoscopic size of the particles. In addition to these surface modes, also the  $A_{1g}$  mode can be identified in the Raman spectra. While the  $A_{1g}$  mode shifts in energy as a function of the particle size, the energies of the surface modes stay unaffected.

Using absorption and photoluminescence spectroscopy it can be shown that oxygen vacancies in the  $\text{SnO}_x$  particles lead to a finite electronic density of states within the bandgap. This also causes the defect-like luminescence which can be observed in the visible spectral range.

Also, silicon nanoparticles are investigated using Raman spectroscopy. A precise knowledge of the phonon states is also of importance for the photoluminescence as silicon is an indirect semiconductor. First and second order Raman spectra from silicon nanoparticles with sizes between  $d = 3.5\text{nm}$  and  $d = 60\text{nm}$  are analyzed. A redshift of the observed Raman lines is observed, which can partly be explained by phonon confinement effects.

Moreover, silicon nanoparticles exhibit, depending on their size, photoluminescence in the visible spectral range. The excitonic fine structure of the particles can be investigated using time resolved photoluminescence spectroscopy as a function of temperature and magnetic field. The results show that below a temperature of  $T = 35\text{K}$  the luminescence is dominated by dark exciton emission. Above a temperature of  $T = 35\text{K}$  in contrast, the luminescence is dominated by the emission of bright excitons. Both excitonic levels are separated by an energy gap of  $\Delta E = 5.8\text{meV}$  and show, surprisingly, recombination rates which are of the same order. The recombination rate of the bright state is just eight times higher than the recombination rate of the dark state. The reason for this can be found in the indirect nature of the bandgap in silicon.

Furthermore, single nanowhiskers are investigated using micro photoluminescence. The spectra show that a change of material within the whisker structure can be resolved.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Systeme in reduzierten Dimensionen . . . . .	7
2.2	Nanopartikel . . . . .	10
2.3	Quantisierte Energiezustände . . . . .	11
2.4	Exzitonen (weak und strong confinement) . . . . .	14
2.5	Oszillatorstärke . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Nanopartikel aus der Gasphase</b>	<b>17</b>
3.1	Herstellung von Si-Nanopartikeln . . . . .	17
3.2	Strukturelle Eigenschaften von Si-Nanopartikeln . . . . .	18
3.3	Herstellung von SnO <sub>x</sub> -Nanopartikeln . . . . .	24
3.4	Strukturelle Eigenschaften von SnO <sub>x</sub> -Nanopartikeln . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Raman-Spektroskopie</b>	<b>31</b>
4.1	Der Raman-Effekt . . . . .	31
4.2	Experimentelle Messmethode . . . . .	34
4.3	Ramanspektroskopie an Si-Nanopartikeln . . . . .	39
4.4	Ramanspektroskopie an SnO <sub>1,5</sub> -Nanopartikeln . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Photolumineszenz-Spektroskopie</b>	<b>57</b>
5.1	Einleitung . . . . .	57
5.2	Mikro-Photolumineszenz Aufbau . . . . .	58
5.3	Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie . . . . .	63
5.4	Magneto-Photolumineszenz Spektroskopie . . . . .	69
5.5	Photolumineszenzspektroskopie an Si-Nanopartikeln . . . . .	72
5.5.1	Photolumineszenz von Silizium als Funktion der Größe und der Temperatur . . . . .	72
5.5.2	Die exzitronische Feinstruktur von Silizium . . . . .	78
5.5.3	Magneto-Photolumineszenz . . . . .	89

5.5.4	Quanteneffizienz von Silizium-Nanopartikeln . . . . .	92
5.6	Photolumineszenzspektroskopie an $\text{SnO}_x$ -Nanopartikeln . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Spektroskopie an Nanowiskern</b>	<b>99</b>
6.1	Herstellung von Nanowiskern und strukturelle Eigenschaften . . . . .	99
6.2	Photolumineszenz von Nanowiskern . . . . .	101
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>109</b>
	<b>Anhang</b>	<b>113</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>116</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Physik als eine Grundlagenwissenschaft hat maßgeblich unser Bild und unser Verständnis der Welt geprägt. Dabei kam es im Laufe der Jahrhunderte zu zahlreichen revolutionären Veränderungen in der Sichtweise auf die Natur. Anfang des 20. Jahrhunderts wurde unsere klassische, deterministische Vorstellung von der Natur, wie sie maßgeblich von Newton geprägt wurde, verändert. Die Welt im Kleinen — im Nanokosmos — verhält sich anders als wir es in der uns vertrauten Umgebung gewohnt sind. Dies macht es insbesondere auch schwierig, sich die Quantenwelt vorzustellen. Der Aufenthaltsort und Impuls eines Elektrons ist nicht mehr gleichzeitig exakt bestimmbar, sondern durch eine Unschärfe „verschmiert“, Teilchen verhalten sich wie Wellen oder tunneln durch klassisch undurchdringbare Barrieren. Mit der Entdeckung dieser Phänomene ging aber auch in den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts die Entwicklung der Quantenmechanik einher. Mit dieser Theorie lassen sich wichtige Phänomene der Nanowelt beschreiben und voraussagen. Die klassische Welt erweist sich dabei als ein Grenzfall dieser nanoskopischen Welt und ist voll in die Theorie integriert. An einigen Stellen lassen sich sogar makroskopische Quanteneffekte beobachten. Hierzu zählen unter anderem der Laser, die Supraleitung oder die Superfluidität.

Viele quantenmechanische Effekte werden heutzutage schon in der Nanotechnologie ausgenutzt. Bei modernen Transistoren (MOSFET) wird durch Anlegen einer Spannung ein leitfähiger Kanal durch ein zweidimensionales Elektronengas erzeugt. Der quantisierte Halleffekt, für den K. von Klitzing 1985 den Nobelpreis erhalten hat, dient heute als Widerstandsnormale und die Esaki-Tunnel-Diode (Nobelpreis 1971) macht sich den quantenmechanischen Tunneleffekt zunutze. Aber auch eine Vielzahl von optischen Anwendungen wären ohne die Quantenmechanik und Nanotechnologie nicht denkbar. Hier sei lediglich als ein Beispiel der Heterostruktur-Laser (Nobelpreis 2000) oder der Quantentopflaser genannt. Hierbei können die Emissionswellenlängen durch Anpassen der Schichtdicken der Halbleitermaterialien, die in diesen Bauelemen-

ten verborgen sind, maßgescheidert werden. Solche Laser finden sich heute überall im Alltag wieder, wie z.B. in DVD-Playern.

Neben möglichen Anwendungen sind aber auch immer noch grundlagenphysikalische Fragestellungen von großem Interesse. Die nanoskopischen Systeme, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, sind halbleitende Nanopartikel. Sie stellen ein System dar, das Elektronen und Löcher in alle drei Raumrichtungen einschließt, und bieten somit die Möglichkeit, quantenmechanische Effekte genau zu untersuchen. Die genauen Kenntnisse dieser quantenmechanischen Eigenschaften fördern sowohl die Modellbildung als auch das tiefgreifende Verständnis über die Vorgänge in nanoskopischen Systemen. Eine Untersuchung von nanoskopischen Systemen kann also dazu beitragen, vorhandene Modelle zu bestätigen und zu verfeinern oder sogar neue Modelle zu etablieren.

In dieser Arbeit werden der Einfluss des dreidimensionalen Einschlusses und die damit verbundenen „quantum-size effects“ von Silizium- und Zinnoxid-Nanopartikeln mit Hilfe der Ramanspektroskopie und Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Ferner werden die optischen und elektrooptischen Eigenschaften einzelner Nanowhisker, die unter Verwendung von Gold-Nanopartikeln gewachsen wurden, analysiert. Die Arbeit ist dabei wie folgt gegliedert:

- Das **1. Kapitel** stellt eine Einleitung dar.
- Das **2. Kapitel** gibt eine Übersicht über physikalische Grundlagen von niedrigdimensionalen Systemen. Hierbei werden insbesondere auch Faktoren diskutiert, die die Photolumineszenz von Nanopartikeln beeinflussen.
- Im **3. Kapitel** wird dann näher auf die Herstellung von Nanopartikeln in der Gasphase eingegangen. Zusätzlich werden die wichtigsten strukturellen Eigenschaften von Silizium- und Zinnoxid-Nanopartikeln dargestellt.
- Das **4. Kapitel** befasst sich explizit mit der Ramanspektroskopie. Hier wird unter anderem das Modell des phononischen Einschlusses (phonon confinement) für Siliziumpartikel beschrieben, zum anderen wird die Struktur der Ramanspektren von unterstöchiometrischem Zinnoxid behandelt.
- Im **5. Kapitel** wird die Photolumineszenz von Silizium-Nanopartikeln untersucht. Hierbei wird insbesondere auf die exzitonische Feinstruktur und die Rolle von dunklen Exzitonen eingegangen. Das Kapitel beschreibt ferner die Defektlumineszenz bei Zinnoxid.

- 
- Das **6. Kapitel** zeigt erste Ergebnisse zur Mikrophotolumineszenz an einzelnen Nanowhiskern.
  - Das **7. Kapitel** gibt eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und einen Ausblick.



# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Systeme in reduzierten Dimensionen

Wird ein Teilchen in ein zeitunabhängiges Potenzial eingesperrt, so ergeben sich nach der stationären Schrödingergleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \cdot \Psi = E \cdot \Psi \quad (2.1)$$

quantisierte Eigenenergien. Im einfachsten Fall eines unendlich hohen Kastenpotenzials der Breite  $L$  sind die  $k$ -Werte quantisiert als Vielfache von  $2\pi/L$  [Cohen]. Analoge Überlegungen führen für ein dreidimensionales Kastenpotenzial zu quantisierten  $\vec{k}$ -Vektoren der Form

$$\vec{k}_n = 2\pi \left( \frac{n_1}{L_1}, \frac{n_2}{L_2}, \frac{n_3}{L_3} \right). \quad (2.2)$$

Die Zustandsdichte  $D(\vec{k})$  ist demnach genau genommen

$$D(\vec{k}) = g(\vec{k}_n) \cdot \delta(\vec{k} - \vec{k}_n), \quad (2.3)$$

wobei  $g(\vec{k}_n)$  den Entartungsgrad des entsprechenden Zustands darstellt [Haug].

Werden die Ausdehnungen des Potenzials  $L_i$  groß, so rücken die erlaubten Zustände immer näher aneinander, die Zustände werden quasikontinuierlich. Bei dieser Betrachtung kann jedem Zustand ein Volumen im  $k$ -Raum  $v = (2\pi)^3/(L_1 L_2 L_3)$  zugeordnet werden, dessen Kehrwert die Zustandsdichte  $D(\vec{k}) = 1/v$  ergibt.

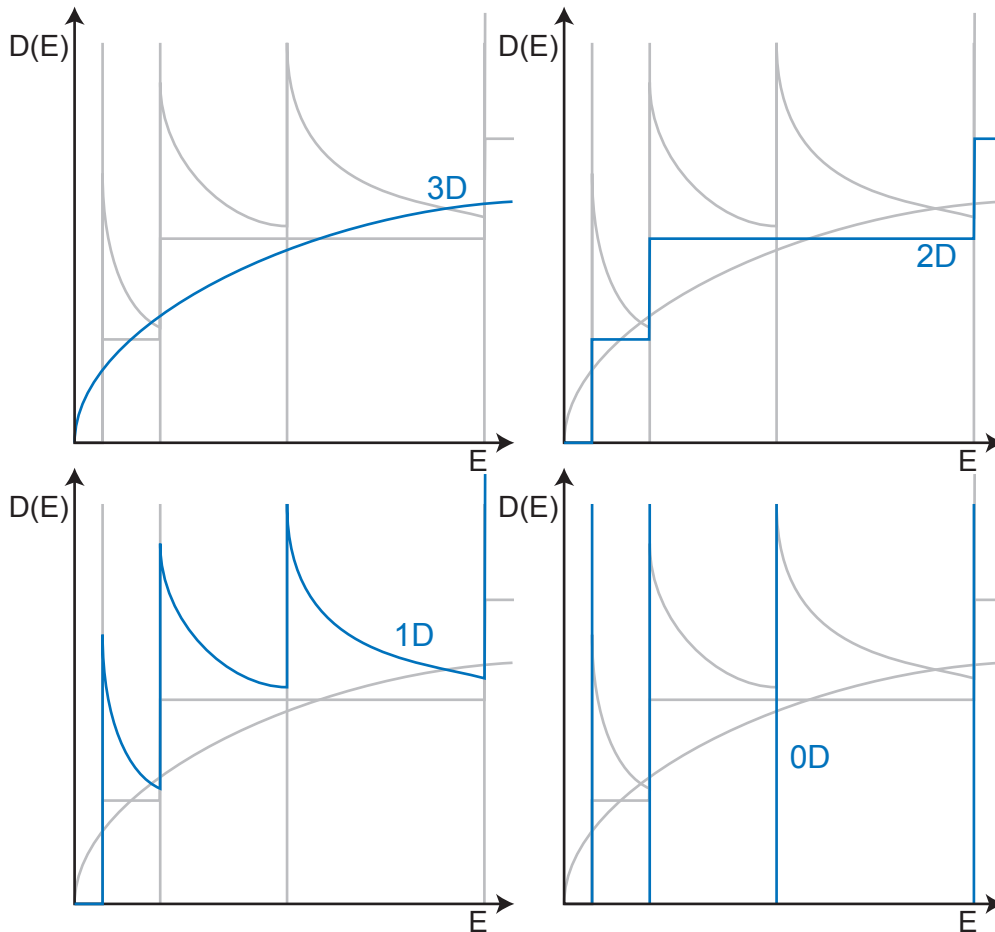
Um die Zustandsdichte als Funktion der Energie zu erhalten, ist es zunächst zweckmäßiger,  $D(k)$  zu berechnen. Für die unterschiedlichen Dimensionen kommt man hierbei zu folgenden Resultaten:

$$D_{1D}(k) = \frac{2L}{\pi} \quad D_{2D}(k) = \frac{L^2 k}{\pi} \quad D_{3D}(k) = \frac{L^3 k^2}{\pi^2} \quad (2.4)$$

Hierbei wurde angenommen, dass  $L_1 = L_2 = L_3 = L$  ist und, dass alle Zustände zweifach entartet sind, wie z.B. durch die Spinentartung bei Elektronen.

Aus den Zustandsdichten  $D(k)$  lassen sich nun unter Kenntnis der Dispersionsrelation  $E(\vec{k})$  die Zustandsdichten als Funktion der Energie  $E$  berechnen [Davies, Kittel]. Es gilt:

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^3} \int_{E=\text{const.}} df_E \frac{1}{|\nabla_k E(\vec{k})|}. \quad (2.5)$$



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Zustandsdichten für Elektronen in verschiedenen Dimensionen.

Im Falle der parabolischen Näherung, die für Elektronen und Löcher an den Leitungsbandminima bzw. Valenzbandmaxima gut erfüllt ist, gilt mit  $E = \hbar^2 k^2 / (2m_*)$  für die Zustandsdichte:

$$D(E) = D(k(E)) \cdot \left( \frac{dE(k)}{dk} \right)^{-1}. \quad (2.6)$$

Somit ergeben sich für die verschiedenen Dimensionen folgende Zustandsdichten [Davies]:

$$D_{1D}(E) = \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{m_*}{\hbar^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (2.7)$$

$$D_{2D}(E) = \frac{m_*}{\pi \hbar^2} \quad (2.8)$$

$$D_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{E} \quad (2.9)$$

Die hier angegebenen Gleichungen der zweidimensionalen und eindimensionalen Zustandsdichten gelten nur für mathematisch zwei- bzw. eindimensionale Systeme. Reale Systeme haben aber immer eine, wenn auch kleine, Ausdehnung in die übrigen Dimensionen, in denen dann quantisierte Zustände auftreten. Unter Berücksichtigung dieser quantisierten Zustände ergibt sich somit die Quasi-2D-Zustandsdichte zu [Haug]:

$$D_{2D}(E) = \frac{m_*}{\pi \hbar^2} \cdot \sum_i \Theta(E - E_i). \quad (2.10)$$

$\Theta$  ist hierbei die Heavyside-Funktion. Die Quasi-2D-Zustandsdichte ist also eine Stufenfunktion, dessen Stufen die gleiche Höhe haben. Analoge Überlegungen führen zur Quasi-1D-Zustandsdichte. Diese ergibt sich zu:

$$D_{1D}(E) = \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{m_*}{\hbar^2}} \cdot \sum_i \left( \frac{n_i \cdot \Theta(E - E_i)}{\sqrt{E}} \right). \quad (2.11)$$

Hierbei wird zusätzlich der Entartungsgrad  $n_i$  des jeweiligen Zustandes eingeführt.

Eine Übersicht über alle Zustandsdichten ist in Abbildung 2.1 gegeben. Dargestellt ist schematisch der Verlauf für die 0D-, 1D-, 2D- und 3D-Zustandsdichte. Man erkennt, dass es mit Reduzierung der Dimensionalität bei bestimmten Energien erhöhte Zustandsdichten gibt. Dies ist insbesondere auch für optische Übergänge von Vorteil.

Die Rekombinationsrate für einen elektronischen Übergang von einem Zustand  $|1\rangle$  in einen Zustand  $|2\rangle$  kann dabei durch zeitabhängige Störungstheorie beschrieben werden. Für direkte Übergänge gilt dabei für die strahlende Rekombinationsrate [Fox]:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{12}|^2 D(E) \quad (2.12)$$

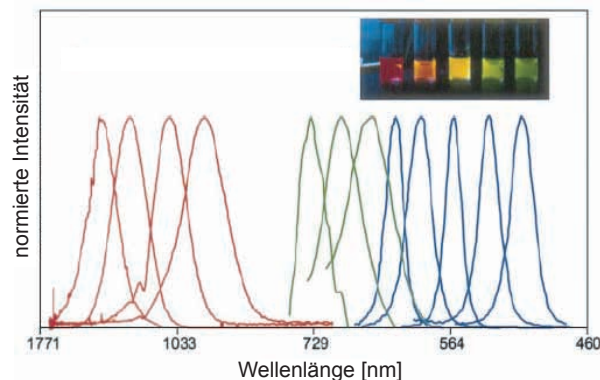
Hierbei stellt  $D(E)$  die Zustandsdichte dar. Für Systeme in reduzierten Dimensionen mit erhöhten Zustandsdichten werden also auch erhöhte Rekombinationsraten erwartet.  $M_{12}$  ist das Dipolmatrixelement, dass sich nach Fermis goldener Regel aus den Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustands,  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$ , berechnet sowie aus der Störung  $H'$ , die durch das elektromagnetische Feld verursacht wird:

$$M_{12} = \langle 2 | H' | 1 \rangle = \int \psi_2^* H'(\vec{r}) \Psi_1(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (2.13)$$

Damit ist das Dipolmatrixelement direkt proportional zur Oszillatorstärke  $f(\omega)$ . Es gilt [Henry1970]:

$$f(\omega) = \frac{2}{\hbar m \omega} |\langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{p}} | \Psi_1 \rangle|^2. \quad (2.14)$$

## 2.2 Nanopartikel



**Abbildung 2.2:** Photolumineszenzspektren von verschiedenen Nanopartikel-systemen mit unterschiedlichen Größen. Die blauen Kurven zeigen die Spektren von CdSe-Nanopartikeln mit Durchmessern von  $d = 2,1\text{nm}$  bis  $d = 4,6\text{nm}$ . Die grüne Serie von Spektren zeigt die Photolumineszenz von InP-Nanopartikeln mit Durchmessern von  $d = 3,0\text{nm}$  bis  $d = 4,6\text{nm}$  und die rote Serie Spektren von InAs-Nanopartikeln mit Durchmessern zwischen  $d = 2,8\text{nm}$  und  $d = 6,0\text{nm}$ . Oben rechts ist ein Foto von in Wasser dispergierten ZnS-, CdSe- bzw. CdS-Nanopartikeln gezeigt. Die Partikeldispersionen wurden dabei mit einer UV-Lampe angeregt [Bruchez1998].

Nanopartikel sind aus technologischer Sicht sehr interessant, da sie auf relativ einfache Weise in großen Mengen hergestellt werden könnten und sich darüber hinaus viele ihrer Eigenschaften gezielt durch Veränderung ihrer Größe beeinflussen lassen. Durch quantenmechanische Effekte können beispielsweise die Emissionseigenschaften von halbleitenden Nanopartikeln maßgeschneidert werden. Abbildung 2.2 zeigt verschiedene Spektren von CdSe-, InP- und InAs-Nanokristallen mit Größen im Bereich zwischen  $d = 2,1\text{nm}$  und  $d = 6\text{nm}$  [Bruchez1998]. Je nach Wahl des Materialsystems und der Größe der Partikel ergeben sich Leuchterscheinungen mit Halbwertsbreiten von ungefähr  $\Delta\lambda = 20\text{nm}$  in unterschiedlichen spektralen Bereichen. Dabei wird die spektrale Region der Lumineszenz zunächst durch die Wahl des Materials bestimmt.



Die Grundlumineszenz des zugehörigen Volumenmaterials entspricht der Bandlücke des Materials. Durch Variation der Größe der Partikel kann dann die Lumineszenzenergie durch quantenmechanische Einschlusseffekte blauverschoben werden. Es gilt hierbei in erster Näherung:

$$E_{\text{Ph}} = E_{\text{gap}} + E_{\text{quant.}}(d) - E_{\text{ex}}(d). \quad (2.15)$$

Hierbei bezeichnet  $E_{\text{ex}}(d)$  die Exzitonenbindungsenergie,  $E_{\text{quant}}$  die Quantisierungsenergie und  $E_{\text{gap}}$  die Größe der Bandlücke.

## 2.3 Quantisierte Energiezustände

Für ein Teilchen der Masse  $m$ , das sich in einem unendlich hohen Kastenpotenzial der Breite  $L$  befindet, sind die möglichen Energiezustände quantisiert. Für diesen einfachsten Fall gilt:

$$E = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}. \quad (2.16)$$

Hierbei ist  $n$  die Quantenzahl. Man erkennt, dass die Quantisierungsenergie invers von der Masse  $m$  des Teilchens und invers quadratisch von der Breite  $L$  des Potenzials abhängt. Wird  $L$  verkleinert, so erhöht sich die Quantisierungsenergie.

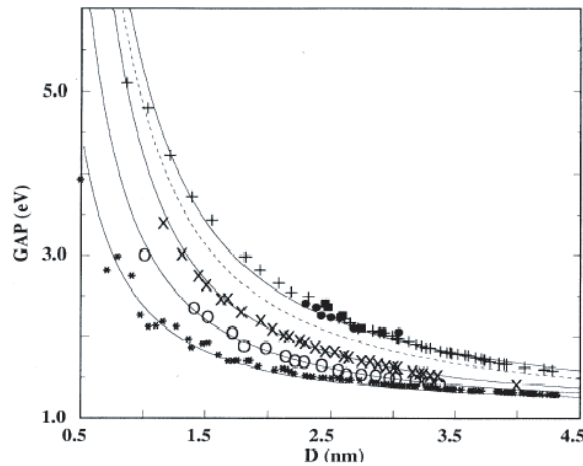
In Halbleiternanostrukturen können sich sowohl die Elektronen als auch die Löcher in quantisierten Zuständen befinden. Aufgrund ihrer unterschiedlichen effektiven Massen  $m_e$  und  $m_h$  sind ihre Quantisierungsenergien unterschiedlich groß.

In einem sphärischen Quantenpunkt mit unendlich hohen Potenzialwänden muss das Problem auf drei Dimensionen erweitert werden. Im sphärischen Fall bietet es sich an, das Problem in Kugelkoordinaten zu lösen. In der parabolischen Näherung ergeben sich die quantisierten Energien für Elektronen als auch für Löcher in der Form [Efros2000, Fluegge]

$$E_{l,n}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \Phi_{l,n}^2}{2m_{e,h} d^2}. \quad (2.17)$$

Hierbei ist  $\Phi_{l,n}$  die  $n$ -te Nullstelle der sphärischen Besselfunktion der Ordnung  $l$ ,  $m_{e,h}$  bezeichnen die effektiven Massen der Elektronen bzw. der Löcher. Optische Übergänge in den Nanopartikeln, die zwischen quantisierten elektronischen und quantisierten lochartigen Zuständen stattfinden, werden demnach durch die Größe der Quantisierungsenergien beeinflusst. In CdSe-Nanokristalliten kann die Emissionsenergie beispielsweise durch Variation der Partikelgröße von  $E = 1,8\text{eV}$  durch den gesamten sichtbaren Spektralbereich bis hin zu  $E = 3\text{eV}$  verschoben werden.

Der Potenzialverlauf in Nanopartikeln kann im Allgemeinen allerdings nicht durch ein unendlich hohes Potenzial beschrieben werden. Diese Annahme ist viel zu einfach. Auf die Form des Potenzials wirken sich die Größe des Partikels, die Form des Partikels, die Oberflächenbeschaffenheit und viele weitere Faktoren wie Verspannung, elektrische Ladungen und Defekte aus.



**Abbildung 2.3:** Größe der optischen Bandlücke nach den Berechnungen von [Delerue1993] für Silizium-Nanopartikel (+) bzw. Silizium-Nanodrähte (o, x, \*). Die schwarzen Punkte und Quadrate zeigen experimentelle Ergebnisse. Alle gezeigten Daten skalieren nach einem Potenzgesetz der Form  $E \propto d^{-n}$  (durchgezogene Linien).

Abbildung 2.3 zeigt Rechnungen zur Größe der optischen Bandlücke für Silizium-Nanopartikel und Silizium-Nanodrähte. Die Rechnungen wurden mittels LCAO (linear combination of atomic orbitals) durchgeführt [Delerue1993]. Dabei wurde angenommen, dass sich die Gitterkonstante bei Silizium-Nanopartikeln im Vergleich zum Volumenmaterial nicht ändert und dass die Partikel an ihrer Oberfläche mit Wasserstoff gesättigt sind.

Die Ergebnisse, die in Abbildung 2.3 dargestellt sind, zeigen, dass sich die Energie gemäß eines Potenzgesetzes

$$E \propto d^{-n} \quad (2.18)$$

verhält. Für Silizium-Nanopartikel ergibt sich ein Exponent von  $n = 1,39$ . Diese Beobachtung wird ebenfalls von zahlreichen experimentellen Messungen bestätigt [Furukawa1988]. Da Gleichung 2.18 für  $d \rightarrow 0$  divergiert, kann die angegebene Gleichung unterhalb einer kritischen Partikelgröße  $d_0$  nicht mehr richtig sein. Mit weiter ab-

nehmender Partikelgröße wird sich zunehmend der Charakter der Bandstruktur zur molekularen und atomaren Struktur umwandeln.

Eine Modifikation der Gleichung 2.18 wurde im Jahr 2000 von Ledoux et al. [Ledoux2000] hergeleitet. Diese Modifikation berücksichtigt, dass sich der Abstand der (111)–Ebenen in den Nanopartikeln in Abhängigkeit der Oberflächenstruktur leicht ändert. Die Struktur der Oberflächenschicht ist dabei wiederum eine Funktion der Größe des Siliziumkerns. Nach Hofmeister et al. [Hofmeister1999] ergibt sich eine Änderung von

$$\Delta d_{(111)} = \frac{0,023}{d} - 0,0064\text{nm}. \quad (2.19)$$

Berücksichtigt man ferner, dass sich die Bandlücke auch unter hohem Druck nahezu linear rotverschiebt [Kaye1993] (Proportionalitätsfaktor  $f = 4 \cdot 10^{-2} \text{eV/GPa}$ ), so ergibt sich für die Änderung der Photolumineszenzenergie  $\Delta E$  als Funktion der Änderung des Abstandes der (111)–Ebenen folgender Zusammenhang:

$$\Delta E = 3 \cdot \frac{f}{\kappa} \cdot \frac{\Delta d_{(111)}}{d_{(111)}}. \quad (2.20)$$

Hierbei ist  $\kappa$  das Kompressionsmodul von Silizium.

Somit ergibt sich für die modifizierte Abhängigkeit der Emissionsenergie bei mit Wasserstoff passivierten Si–Nanopartikeln:

$$E_{PL}(d) = E_0 + \frac{3,73}{d^{1,39}} + \frac{0,881}{d} - 0,245. \quad (2.21)$$

Die Komplexität der Abhängigkeit der Bandlücke von der Partikelgröße  $d$  ist darüber hinaus dadurch bestimmt, dass auch Faktoren wie die Passivierung und Struktur der Oberfläche auf die Bandlücke Einfluss nehmen. Vollständig passivierte Partikel zeigen beispielsweise größere Bandlücken als Partikel, bei denen die Oberfläche nicht oder nur teilweise passiviert ist [Ranjan2002]. Freie Bindungen an der Oberfläche (dangling bonds) erhöhen die Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke, was die Größe der Bandlücke reduziert und die Häufigkeit von nichtstrahlenden Übergängen erhöht.

Die Bandlücke hängt folglich von vielen Faktoren ab. Neben der Größe der Partikel spielt auch die Oberflächenpassivierung eine Rolle, d.h. der Grad der Passivierung und womit die Oberfläche passiviert ist (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, etc.). Außerdem nehmen auch Faktoren wie Oberflächenrekonstruktion sowie Form und Struktur der Partikel einen Einfluss auf die Größe der Bandlücke. [Ranjan2002, Belomoin2002].

## 2.4 Exzitonen (weak und strong confinement)

Werden durch optische Anregung Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband erzeugt, so werden die Spektren nicht nur durch die Quantisierungsenergien beeinflusst, sondern auch durch die Coulomb–Wechselwirkung. Aufgrund der Coulomb–Wechselwirkung ziehen sich das Elektron und das Loch, die sich beide im gleichen Kristallit befinden, an und bilden ein Exziton. Die mit dieser Anziehung verbundene Bindungsenergie ist in der Größenordnung von  $e^2/(\epsilon d_{eh})$ , wobei  $d_{eh}$  der Abstand zwischen dem Elektron und dem Loch ist und  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Bei kleinen Partikeln ist die Exzitonenbindungsenergie lediglich eine kleine Korrektur zur Quantisierungsenergie, die mit  $1/d^n$  ( $1 < d \leq 2$ ) skaliert.  $d$  ist hierbei der Durchmesser eines Partikels. In größeren Partikeln hingegen kann der Einfluss der Exzitonenbindungsenergie größer sein als die Quantisierungsenergie. Genauere Überlegungen zeigen, dass die optischen Eigenschaften eines Nanopartikels stark von dem Verhältnis des Partikeldurchmessers  $d$  und vom Bohrradius  $a_B = (4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2)/(m^*e^2)$  beeinflusst werden [Efros2000]. Hierbei ist  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante und  $m^*$  die effektive Masse. Es muss also zwischen verschiedenen Regimen unterschieden werden.

Im schwachen Einschlussregime (weak confinement) ist die Bindungsenergie der Exzitonen  $E_{ex}$  größer als die Quantisierungsenergie. Dieses Regime liegt vor, wenn der Radius des Partikels  $R$  sehr viel größer ist als der Exzitonen–Bohrradius  $a_B$ . Der Grundzustand der Exzitonen ergibt sich hierbei zu [Efros2000]

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2MR^2}. \quad (2.22)$$

Hierbei ist  $M = m_e + m_h$  die Summe der Massen von Elektron und Loch. Der Fall des schwachen Einschlusses kann leicht realisiert werden bei großen Partikeln. Es wurde intensiv am Beispiel von CuCl, wo der Exzitonen–Bohrradius lediglich 0,7nm beträgt, untersucht [Ekimov1982, Itoh1988].

Liegen die Bohrradien der Löcher  $a_h = (4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2)/(m_h^*e^2)$  bzw. der Elektronen  $a_e = (4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2)/(m_e^*e^2)$  in der Größenordnung der Radien der Nanopartikel, so befinden sich die Exzitonen in einem Zwischenbereich des Einschlusses (intermediate confinement regime). Hierbei kann es vorkommen, dass beispielsweise der Bohrradius der Elektronen größer als der Partikelradius ist, der Bohrradius der Löcher aber kleiner. In diesem Fall bewegt sich das Loch in einem gemittelten Potenzial des sich schneller bewegenden Elektrons. Das Loch ist im Partikelzentrum nahezu lokalisiert. Das Exziton verhält sich dann wie ein donatorähnliches Exziton, dessen Anregung durch Oszillationen des Lochs um das Zentrum des Partikels beschrieben werden können. Ein solches Verhalten kann beispielsweise bei CdS und CuBr Nanopartikeln

beobachtet werden [Efros2000].

Im Regime des starken Einschlusses (strong confinement regime) ist der Radius des Partikels  $R$  sehr viel kleiner als der Exzitonen-Bohrradius  $a_B$ . Für Nanopartikel, für die dieser Bereich gilt, hat die Exzitonenbindungsenergie nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Energie der Spektren (Rotverschiebung). Die Energie der Lumineszenz wird maßgeblich durch die Quantisierungsenergien der Elektronen und Löcher bestimmt.

In den hier untersuchten Silizium Nanopartikeln ist, wie später noch genau gezeigt wird, der Einfluss der Quantisierung sehr viel stärker ausgeprägt als die Exzitonenbindungsenergie. Die Quantisierung, die eine starke Blauverschiebung vom Infraroten bis hin in den sichtbaren Spektralbereich bewirkt, überwiegt deutlich über der Exzitonenbindungsenergie, die nur eine kleine Rotverschiebung in der Größenordnung von wenigen Millielektronenvolt hervorruft. Exzitonen in Silizium-Nanopartikeln fallen demnach in den Bereich des starken Einschlussregimes. Die effektive Masse der Exzitonen in diesem Regime berechnet sich aus

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}. \quad (2.23)$$

Mit den Werten für Silizium von  $m_e^* = 0,19m_0$  und  $m_h^* = 0,286m_0$  [Xia1989,Ioffe1993] ergibt sich für den Exzitonen-Bohrradius ein Wert von  $a_B = 5,4\text{nm}$ . Die in dieser Arbeit mittels Photolumineszenzspektroskopie untersuchten Silizium-Nanopartikel haben somit alle Radien, die kleiner sind als der Exzitonen-Bohrradius.

## 2.5 Oszillatorstärke

Die Stärke eines optischen Übergangs wird beschrieben durch die strahlende Rekombinationsrate  $R_R = 1/\tau_R$ . Diese ist über Fermis goldene Regel direkt verknüpft mit dem Dipolmatrixelement  $|\langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{p}} | \Psi_1 \rangle|^2$  und der Frequenz  $\omega$  des optischen Übergangs [Madelung]:

$$\tau_R^{-1} = R_R = \frac{e^2 n \omega}{\hbar \pi \epsilon_0 m^2 c^3} |\langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{p}} | \Psi_1 \rangle|^2. \quad (2.24)$$

In der Spektroskopie findet weiter die Oszillatorstärke  $f$  als ein Maß für die Stärke eines Übergangs Verwendung. Sie ermöglicht es, verschiedene Übergänge miteinander zu vergleichen. Sie ist definiert als das Verhältnis der Stärke eines Übergangs mit der Stärke eines theoretischen Übergangs eines einzelnen Elektrons in einem harmonischen Potenzial. Die Oszillatorstärke  $f$  ist ebenfalls mit dem Dipolmatrixelement verbunden. Sie ergibt sich zu [Henry1970]

$$f = \frac{2}{\hbar m \omega} |\langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{p}} | \Psi_1 \rangle|^2. \quad (2.25)$$

Kombiniert man die Gleichungen 2.24 und 2.25, so kann die Oszillatorstärke  $f$  direkt über die strahlende Zerfallszeit  $\tau_R$  berechnet werden:

$$f(\omega) = \frac{2\pi\epsilon_0 m c^3}{n e^2 \omega^2} \cdot \frac{1}{\tau_R}. \quad (2.26)$$

# Kapitel 3

## Nanopartikel aus der Gasphase

### 3.1 Herstellung von Si-Nanopartikeln

Die Silizium-Nanopartikel, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind in einem Niederdruck-Mikrowellenreaktor hergestellt worden. Dieser Reaktor befindet sich in der Arbeitsgruppe von Prof. Schulz und wurde innerhalb des Sonderforschungsbereichs 445 (Nanopartikel aus der Gasphase – Entstehung, Struktur, Eigenschaften) für die Herstellung der Silizium-Partikel unter der Leitung von Dr. Wiggers konzipiert und betrieben. Innerhalb der Kooperationen im SFB wurden somit auch Partikel für die optischen Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

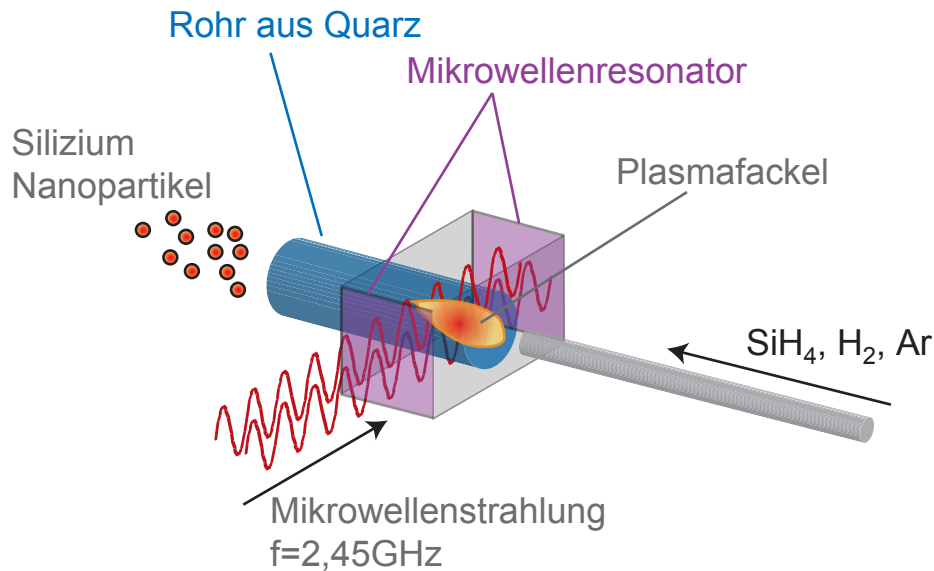
Das Grundschema des Reaktors ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Der Precursor Silan ( $\text{SiH}_4$ ) wird gemeinsam mit Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Argon ( $\text{Ar}$ ) in einen Mikrowellenresonator geleitet. Hier entsteht durch Energiezufuhr durch die Mikrowellen ein Plasma, in dem das Silan zu freien Siliziumatomen und Wasserstoff zersetzt wird. Die freien Siliziumatome können sich dann im Folgenden zu Silizium-Nanopartikeln zusammenfinden. Je nach eingestellten Parametern kann die mittlere Größe der Partikel und die Menge der erzeugten Partikel eingestellt werden. Hierfür sind maßgeblich der eingestellte Druck, die Konzentration der Precursoren, das Mischungsverhältnis und die Leistung der eingestrahlten Mikrowellen bedeutend.

Die eingesetzten Mikrowellen haben eine Frequenz von  $f = 2,45\text{GHz}$  und Leistungen zwischen  $P = 100\text{W}$  und  $P = 500\text{W}$ . Da für die optischen Experimente möglichst kleine Partikel benötigt werden, wurde der Reaktor bei niedrigen Drücken ( $p \approx 20\text{mbar}$ ), d.h. auch bei niedrigen Precursorkonzentrationen betrieben.

Nach der Entstehung der Partikel expandiert die erzeugte Partikelwolke in ein Ultrahochvakuum (UHV), wo sie dann von Filtern aufgefangen und gesammelt wird. In einer Modifikation des Reaktors, in der die Partikelwolke in zwei Stufen in das UHV expandiert, kann ein Partikelstrahl erzeugt werden. Hierbei expandieren die Partikel in zwei Stufen jeweils durch eine feine Öffnung in einen neuen Bereich, in dem ge-

ringerer Druck herrscht. Der so erzeugte Partikelstrom kann dann, wenn die Partikel zusätzlich aufgeladen werden, durch einen Kondensator abgelenkt werden. Auf diese Weise ist es möglich, die Partikel direkt auf ein Substrat zu deponieren. Bei gleicher Ladung der Partikel können sie sogar der Größe nach sortiert werden.

Weitere Details zur Partikelsynthese finden sich in der Veröffentlichung von Knipping et al. [Knipping2004].



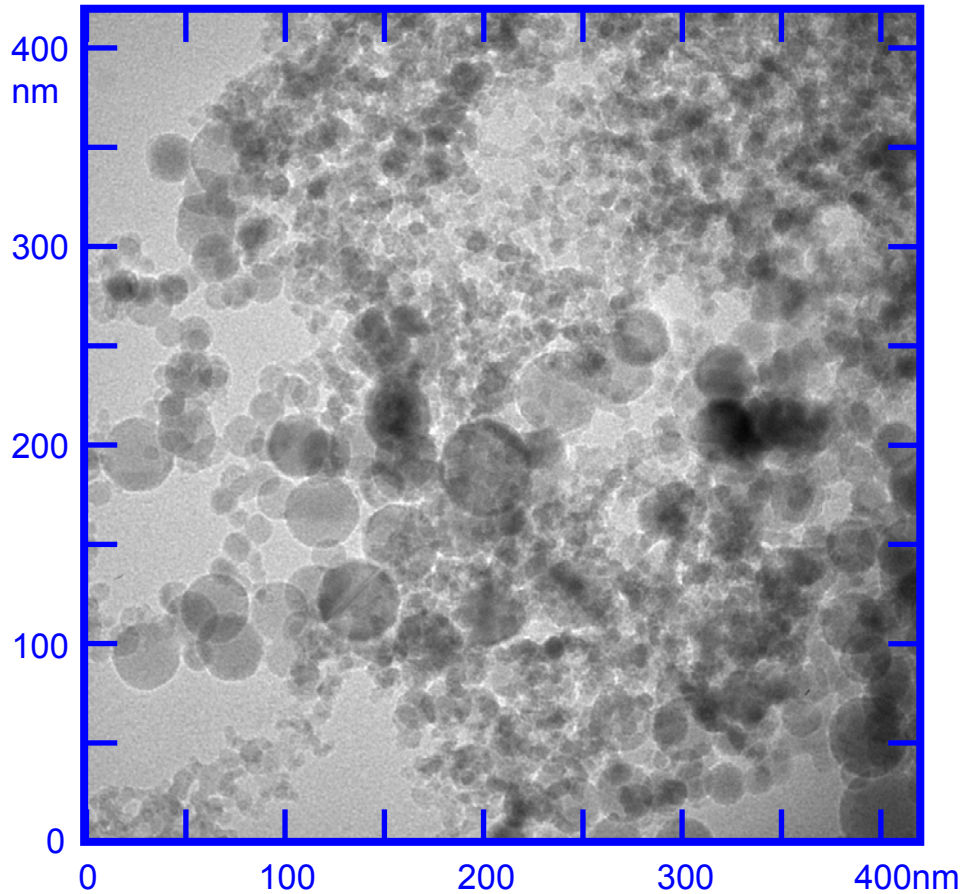
**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der Nanopartikelherstellung: In einer Plasmaflamme wird Silan mit Hilfe von Mikrowellen zersetzt. Aus den daraus resultierenden freien Silizium Atomen bilden sich die Silizium-Nanopartikel.

### 3.2 Strukturelle Eigenschaften von Si-Nanopartikeln

Abbildung 3.2 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (TEM) von Silizium-Nanopartikeln, die nach der Erzeugung im Mikrowellenreaktor auf einen Probenträger für TEM-Untersuchungen abgeschieden worden sind. Man erkennt deutlich, dass es sich bei den erzeugten Nanopartikeln um isolierte, sphärische Partikel handelt, die nicht zusammengewachsen sind. Die Partikel sind einkristallin und ihr Durchmesser zeigt eine statistische Verteilung, auf die später noch genauer eingegangen werden soll. In der abgebildeten Aufnahme erkennt man Partikel im Größenbereich



von einigen wenigen Nanometern bis hin zu ungefähr  $d \approx 50\text{nm}$ . Die hier untersuchten Partikel wurden dabei nicht durch ein Massenspektrometer im Reaktor der Größe nach selektiert, sondern durch ein Lösungsmittel direkt aus dem Pulver auf den TEM Probensträger aufgeschwemmt.



**Abbildung 3.2:** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Silizium-Nanopartikeln, hergestellt in einem Niederdruck-Mikrowellenreaktor.

Zusätzliche Informationen über die Struktur der erzeugten Partikel lässt sich durch Infrarotspektroskopie und Röntgendiffraktometrie gewinnen. Abbildung 3.3 zeigt ein Transmissionsspektrum von Silizium-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller [Brunauer1938] von  $d_{\text{BET}} = 4,5\text{nm}$ . Im Spektrum vorhanden sind Resonanzen von Oberflächenschwingungen, die auf Bindungen von Silizium mit Sauerstoff bzw. von Silizium mit Wasserstoff zurückzuführen sind. Demnach bestehen die Silizium-Partikel aus einem einkristallinen Sili-

ziumkern, der von einer Oxidhülle umgeben ist. Teilweise ist die Oberfläche auch mit Wasserstoff gesättigt.

Diese Oberflächenpassivierung ist auch für die Photolumineszenz von Bedeutung. In der Literatur wird dabei der Einfluss von freien Oberflächenbindungen (dangling bonds) auf die Photolumineszenz diskutiert. Danach wird die Effizienz der Lumineszenz durch freie Oberflächenbindungen reduziert, da diese als Zentren nichtstrahlender Rekombination fungieren können [Ledoux2001]. Eine passivierte Oberfläche ist somit für die Photolumineszenz von Vorteil. Die Oxidhülle von unbehandelten, d.h. ungeätzten, Partikeln ist typischerweise in der Größenordnung von einem Nanometer dick und dabei unabhängig vom Partikeldurchmesser  $d$ .

Der Einsatz in Abbildung 3.3 zeigt ein Röntgendiffraktogramm der Silizium-Nanopartikel. Klar zu erkennen sind die Röntgenreflexe der Kristallrichtungen (110), (220), (311) und (400). Durch eine Auswertung der Positionen dieser Röntgenreflexe kann die Gitterkonstante  $a$  bestimmt werden. Dabei wurde bei den Nanopartikeln kein Unterschied in der Gitterkonstante zu der vom Volumenmaterial festgestellt. Die Auswertung der Breiten dieser Resonanzen nach der Debye-Scherrer-Formel ergab vergleichbare Werte, wie sie auch aus der BET-Methode gewonnen wurden.

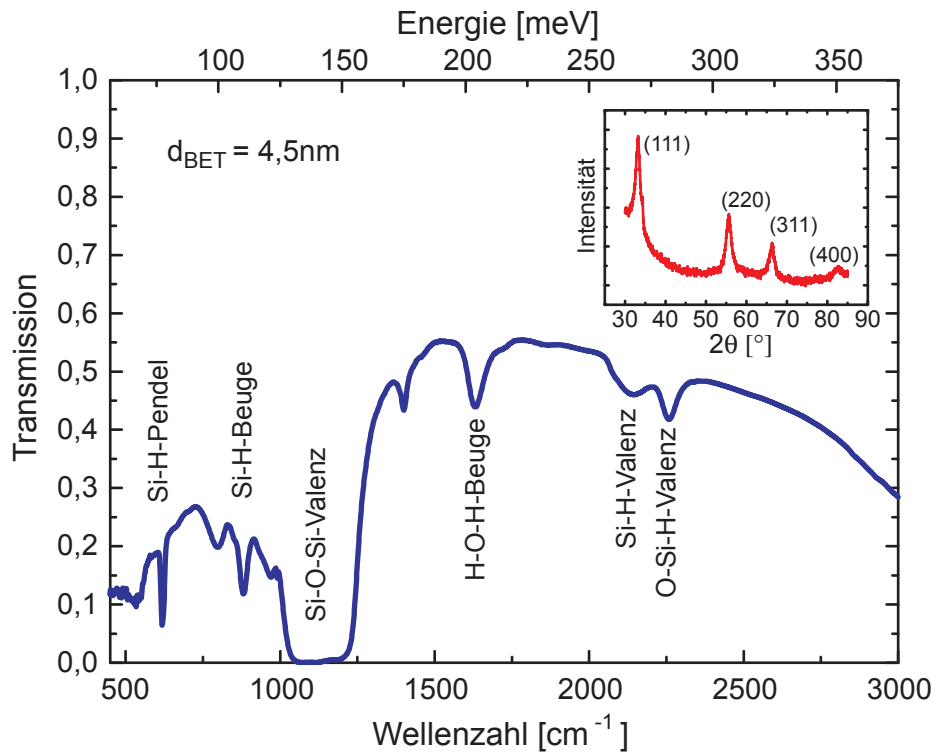
Abbildung 3.4 zeigt eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme von Silizium-Nanopartikeln, die in Chloroform dispergiert und auf ein Substrat abgeschieden wurden. Genauere Details zu dieser Abscheidetechnik finden sich in der Diplomarbeit von A. Gondorf [Gondorf2006]. Durch Analyse von Schnitten durch einzelne Partikel, die die Höheninformation widerspiegeln, kann auf die Partikelgrößenverteilung geschlossen werden. Hierbei können ausschließlich die gemessenen Höhen benutzt werden, da die lateralen Ausdehnungen im AFM stets durch die Form der AFM-Spitze verbreitert erscheinen.

Eine Auswertung der Partikelgrößen, die aus dem abgebildeten AFM-Bild gewonnen wurden, ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Größenverteilung passt dabei in den Rahmen der in der Literatur vielfältig beobachteten und diskutierten logarithmischen Normalverteilung (Log-Normalverteilung).

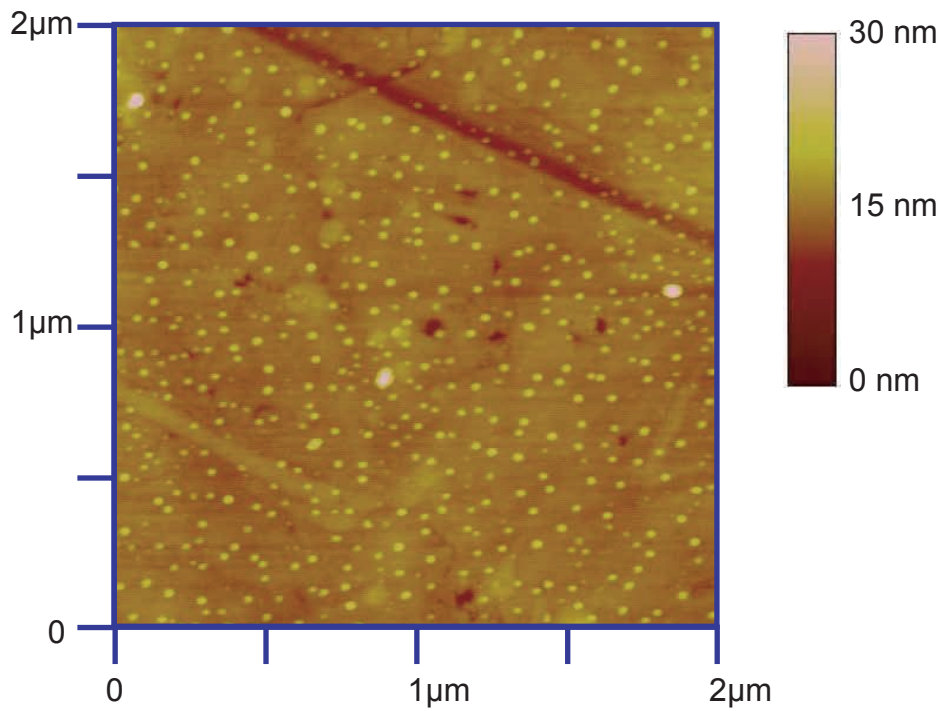
Bei der Log-Normalverteilung handelt es sich um eine Gauß'sche Normalverteilung, in der nicht der Partikeldurchmesser  $d$ , sondern der Logarithmus des Partikeldurchmessers  $\ln d$  der Normalverteilung genügt. Sie hat folglich die Form [Granqvist1976]:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \exp\left(-\frac{(\ln d/d_0)^2}{2(\ln \sigma)^2}\right) \quad (3.1)$$

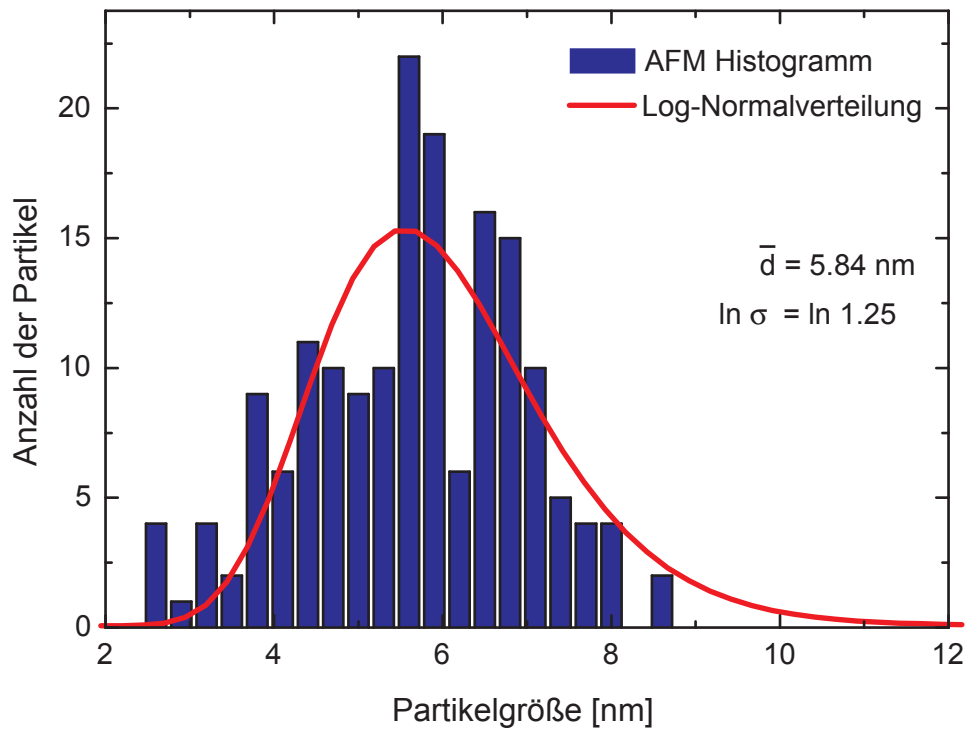
Hierbei ist  $\ln \sigma$  der natürliche Logarithmus der Breite der Verteilung und  $d_0$  der prominenteste Partikeldurchmesser.



**Abbildung 3.3:** Transmissionsspektrum von Silizium-Nanopartikeln im Mittleren Infraroten (MIR). Zu erkennen sind Resonanzen, die zu angeregten Oberflächenschwingungen der Partikel gehören. Das Diagramm oben rechts zeigt ein Röntgendiffraktogramm der gleichen Partikelprobe. Man erkennt deutlich die verschiedenen Röntgenreflexe von Silizium.



**Abbildung 3.4:** Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von abgeschiedenen Silizium-Nanopartikeln. Aus den Höheninformationen der Partikel kann auf die Partikelgrößenverteilung geschlossen werden. (A.Gondorf)



**Abbildung 3.5:** Histogramm der Häufigkeit von Partikelgrößen, gewonnen aus dem vorherigen AFM-Bild. An die Daten des Histogramms wurde eine Log-Normalverteilung angepasst. (A.Gondorf)

Ursachen dafür, dass es sich bei der Partikelgrößenverteilung um eine Log–Normalverteilung handelt, werden in der Literatur vielfältig diskutiert.

Viele Modelle beziehen sich hierbei auf ein Modell der Brown’schen Koagulation [Friedlander1966, Otto1994, Lee1983], das auf Arbeiten von Smoluchowsky [Smoluchowsky1917] zurückgeht. Hierbei handelt es sich allerdings um ein Modell, das die Partikelbildung durch Koagulation in einem geschlossenen System beschreibt. Der verwendete Mikrowellenreaktor ist dagegen kein geschlossenes System. Hier gibt es einen kontinuierlichen Gas– und Partikelstrom durch die Reaktionszone im Plasma.

Arbeiten von Söderlund et al. [Soederlund1998] zeigen dagegen ein Modell, in dem die Partikelbildung durch Absorption von freien Siliziumatomen stattfindet (vapor absorption). Das Modell nimmt dabei an, dass die Volumenzunahme eines Partikels proportional zu dessen Oberfläche ist

$$\frac{dV}{dt} = \gamma A. \quad (3.2)$$

Da  $V \propto r^3$  ist und  $A \propto r^2$  ist, folgt, dass der Partikelradius  $r$  proportional zur Wachstumszeit  $t$  ist ( $r \propto t$ ), d.h. der Zeit, in der sich das Partikel in der Nukleationszone befindet. Dies bedeutet also, dass die Partikelgrößenverteilung eine Log–Normalverteilung wird, wenn die Verweilzeiten  $t$  der Partikel in der Nukleationszone sich gemäß einer Log–Normalverteilung verhalten. Dieses wird von Söderlund et al. [Soederlund1998] bestätigt.

Das Modell von Söderlund et al. geht davon aus, dass sich die Partikel in der Nukleationszone durch Drift, hervorgerufen durch den eingestellten Gasstrom mit konstanter Driftgeschwindigkeit  $\delta$ , und durch Diffusion mit einer Diffusionskonstante  $D$  bewegen. Die Simulationen zeigen, dass insbesondere für hohe Driftgeschwindigkeiten im Vergleich zu einer kritischen Driftgeschwindigkeit  $\delta_0 = D/L$ , die durch die Diffusionskonstante  $D$  und die Länge der Nukleationszone  $L$  beschrieben wird, die Partikelgrößenverteilung sehr gut einer Log–Normalverteilung gehorcht.

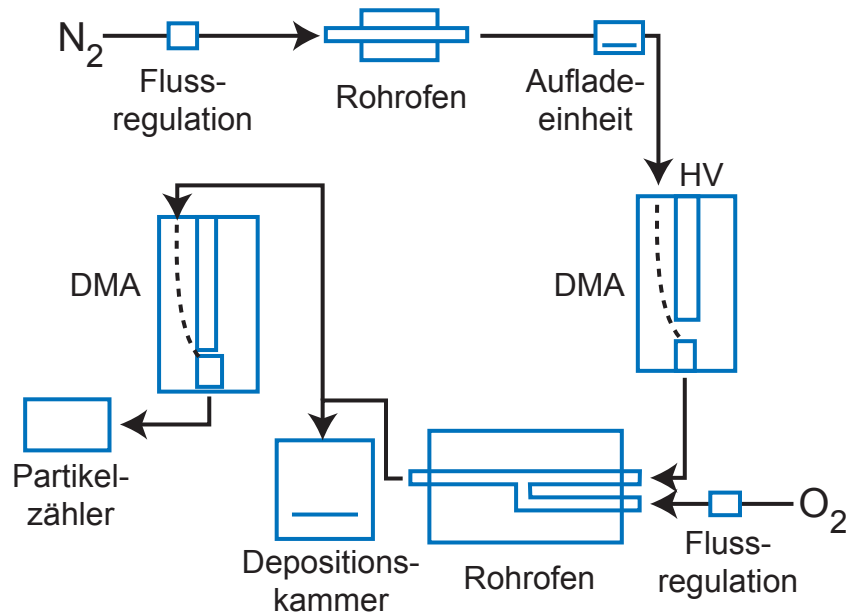
### 3.3 Herstellung von $\text{SnO}_x$ –Nanopartikeln

Zinnoxid–Nanopartikel für die optischen Untersuchungen wurden innerhalb des Sonderforschungsbereichs 445 in den Arbeitsgruppen von Dr. Kruis und Prof. Schulz hergestellt.

Die Zinnoxid–Partikel wurde dabei zum einen durch Verdampfung von  $\text{SnO}$  und anschließende Kondensation in einem Reaktor erzeugt. Abbildung 3.6 zeigt schematisch den verwendeten Reaktor der Arbeitsgruppe von Dr. Kruis.

$\text{SnO}$  wird in einem Rohrofen bei  $800^\circ\text{C}$  sublimiert. Wenn der so erzeugte Dampf anschließend den Rohrofen verlässt und weiter abkühlt, bilden sich die  $\text{SnO}_x$ -Nanopartikel durch Kondensation. Die so erzeugten Partikel können der Größe nach durch einen differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) sortiert werden. Hierzu werden sie zuvor durch einen  $\beta$ -Strahler ( $\text{Kr}^{85}$ ) aufgeladen (*bipolar charger*), so dass sie anschließend, abhängig von ihrer Ladung, Masse und Strömungseigenschaften der Größe nach separiert werden können. In einem zweiten Rohrofen werden die Partikel dann anschließend gesintert. Hierbei kann unter Hinzugabe von Sauerstoff der Sauerstoffgehalt  $x$  der  $\text{SnO}_x$ -Partikel beeinflusst werden. Der Sauerstoffgehalt wird weiter beeinflusst durch die eingestellte Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit der Partikel, die von Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) getragen werden. Die Partikel werden dann im Folgenden auf einem Substrat abgeschieden. Ein zweiter DMA steht zur Verfügung, um die Größen der erzeugten Partikel zu charakterisieren. Stöchiometrien von  $x = 1,5$  und  $x = 1,7$  wurden auf diese Weise erzeugt. Zusätzliche Informationen über den verwendeten Reaktor finden sich in [Kennedy2003, Kennedy2005].

Eine weitere Methode zur Erzeugung von  $\text{SnO}_x$ -Partikeln besteht durch die Nutzung eines  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  Niederdruck-Flammenreaktors [Ifecho2005]. Die Sauerstoffkonzentration kann dabei so eingestellt werden, dass Stöchiometrien von  $1,4 \leq x \leq 2$  erreicht werden.

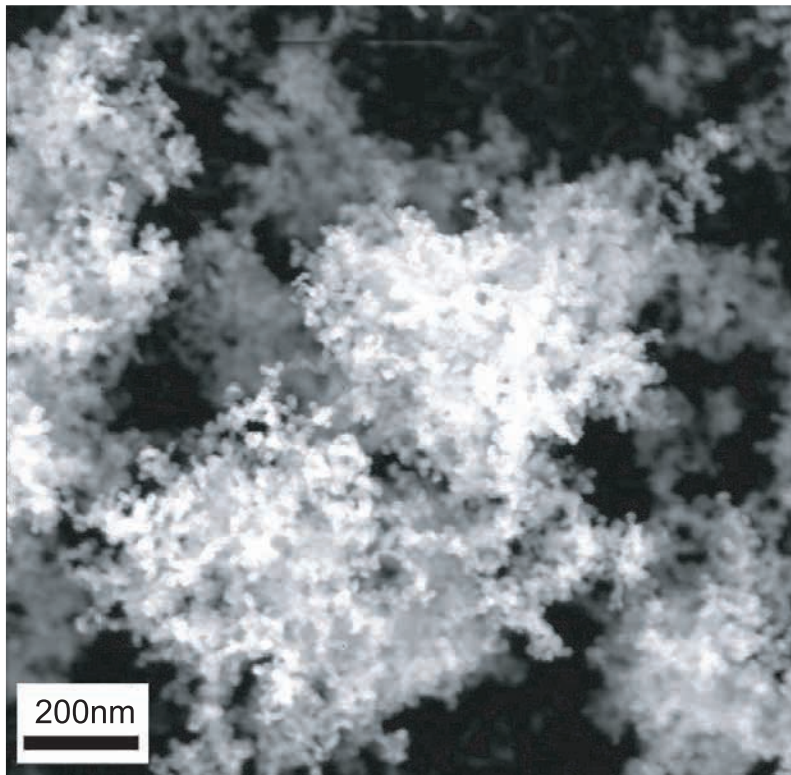


**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung des Reaktors zur Herstellung von Zinnoxid-Nanopartikeln: Die Partikel werden durch Sublimation in einem Rohröfen hergestellt. Stickstoff als Trägergas transportiert die so erzeugten Partikel dann in eine Aufladeeinheit, so dass sie anschließend, abhängig von ihrer Masse und Ladung in einem elektrischen Feld der Größe nach durch einen differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) sortiert werden können. In einem zweiten Rohröfen kann die Stöchiometrie der Partikel eingestellt werden, bevor sie dann in einer Depositionskammer auf ein Substrat abgeschieden werden.



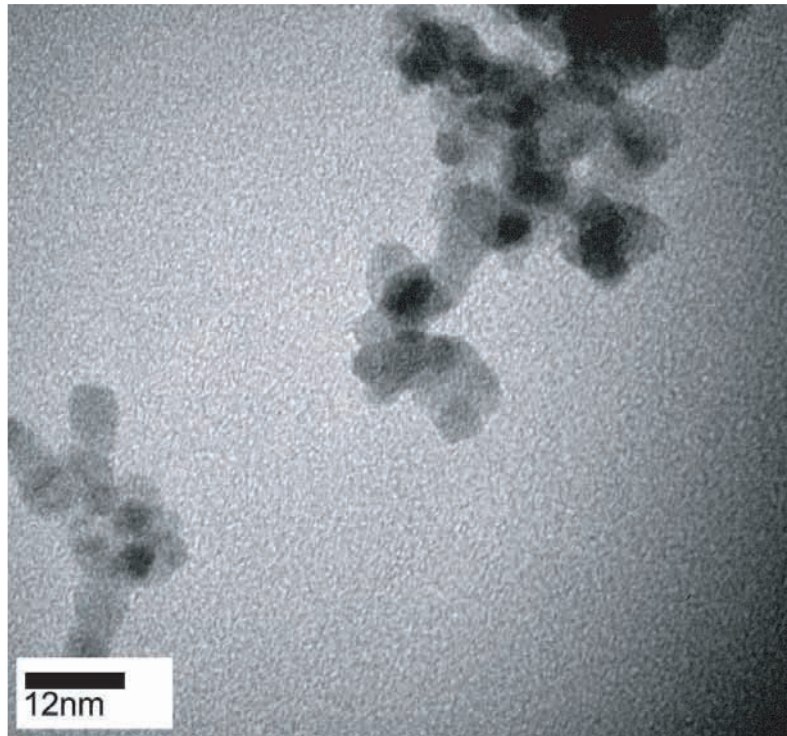
### 3.4 Strukturelle Eigenschaften von $\text{SnO}_x$ -Nanopartikeln

Abbildung 3.7 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{SnO}_x$ -Partikeln, die auf ein Substrat abgeschieden wurden. Die Primärpartikel sind dabei sphärisch und zeigen eine enge Partikelgrößenverteilung. Die schmale Verteilung der Partikelgrößen wurde durch Einsatz des DMA erreicht. Einzelne Partikel bilden lose Agglomerate.



**Abbildung 3.7:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) von  $\text{SnO}_x$ -Nanopartikel, die auf ein Substrat abgeschieden worden sind. Das Bild zeigt lose Agglomerate von sphärischen Primärpartikeln.

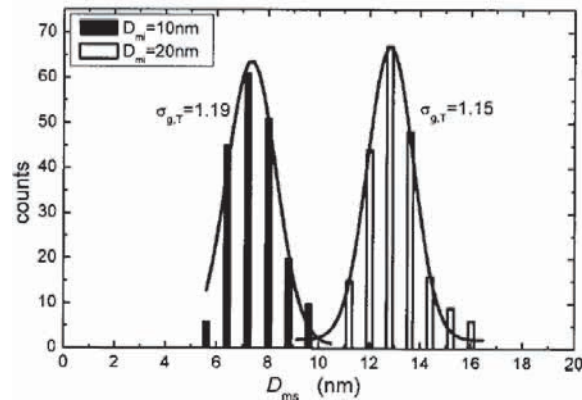
In Abbildung 3.8 ist ein weiteres rasterelektronenmikroskopisches Bild von  $\text{SnO}_x$ -Partikeln auf einem Substrat gezeigt. Hier ist die Belegungsdichte der Partikel geringer als in der vorherigen Abbildung. Es ist wiederum ersichtlich, dass die Primärpartikel nur leicht miteinander verbunden sind. Die Oberflächen der einzelnen Partikel sind dabei an den Kontaktstellen noch gut zu erkennen. Dies bedeutet, dass die vibronischen und elektronischen Eigenschaften der Partikel gut durch die Größe der Primärpartikel beschrieben werden können, da die Partikel keine großen, ausgedehnten kristalli-



**Abbildung 3.8:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) von  $\text{SnO}_x$ -Nanopartikel, die auf ein Substrat abgeschieden worden sind. Das Bild zeigt lose Agglomerate von sphärischen Primärpartikeln. Die einzelnen Partikel sind aber noch nicht so stark versintert, dass sie als ausgedehnte, kristalline Strukturen betrachtet werden müssen. Da die Ränder der einzelnen Primärpartikel noch zu erkennen sind, ist der Partikeldurchmesser die bestimmende Größe für alle vibronischen und elektronischen Eigenschaften.

nen Strukturen bilden. Auch in der Abbildung 3.8 ist die schmalbandige Partikelgrößenverteilung zu erkennen.

Ein Histogramm zur Partikelgrößenverteilung, wie es aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) gewonnen werden kann, ist in Abbildung 3.9 zu sehen. Diese Abbildung stammt aus der Arbeit von Kennedy et al. [Kennedy2003]. Dargestellt ist für zwei mittlere Partikeldurchmesser  $d = 10\text{nm}$  und  $d = 20\text{nm}$  ein Histogramm über die Häufigkeit der Partikel mit einer bestimmten Größe  $d$ . Man erkennt eine sehr schmale Verteilungsfunktion mit Breiten von  $\sigma = 1,19$  bzw.  $\sigma = 1,15$ . Diese schmalen Verteilungen sind auf den Einsatz des DMA zurückzuführen.



**Abbildung 3.9:** Größenhistogramm von zwei verschiedenen Partikelensembles. Die Partikelgrößen wurden aus einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme (TEM) gewonnen [Kennedy2003]. Im Vergleich zu den mittleren Größen  $d_{mi}$  von  $10\text{nm}$  bzw.  $20\text{nm}$ , die über den DMA bestimmt wurden, zeigt das Histogramm kleinere Partikel. Ferner zeigt sich eine sehr schmale Partikelgrößenverteilung, die auf den Einsatz des DMA zurückgeführt werden kann.

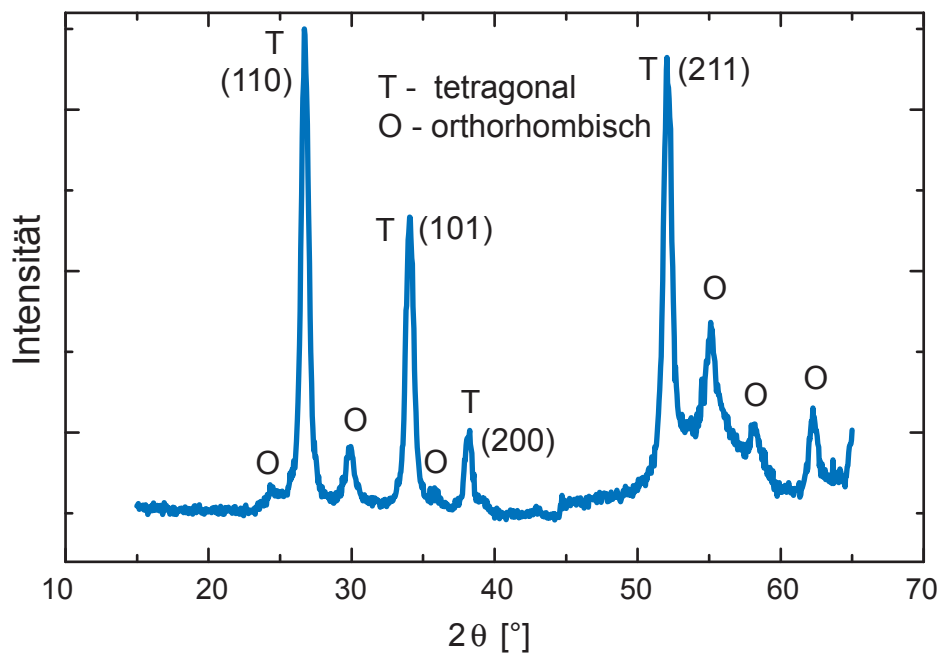
Abbildung 3.10 zeigt ein Röntgendiffraktogramm von  $\text{SnO}_{1,5}$  Nanopartikeln mit einem Durchmesser von  $d = 20\text{nm}$ . Die Stöchiometrie wurde dabei mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie bestimmt [Meier2006a]. Für die Analyse der Raman-Daten ist die Kenntnis der Gitterkonstante der Partikel von großer Bedeutung. Hierüber gibt die Auswertung der Röntgenbeugung Aufschluss.

Die beobachteten Röntgenreflexe (Abbildung 3.10) wurden mit Hilfe der Bragg-Bedingung ausgewertet. Bei den untersuchten Partikeln dominiert die tetragonale Phase mit Gitterkonstanten von  $a = 4,746 \text{ \AA}$  und  $c = 3,189 \text{ \AA}$ . Dies bedeutet einen nur sehr geringen Unterschied zum volumenartigen  $\text{SnO}_2$ , das Gitterkonstanten von  $a = 4,737 \text{ \AA}$  und  $c = 3,186 \text{ \AA}$  [Hellwege1982] aufweist. Trotz des verringerten Sauer-

stoffgehalts ist damit das Volumen der Einheitszelle im Vergleich zu  $\text{SnO}_2$  nur sehr gering vergrößert. Der Unterschied beläuft sich auf ungefähr 0,4%. Neben der tetragonalen Phase sind im Röntgendiffraktogramm noch Reflexe der orthorhombischen Phase zu erkennen. Ein geringer Anteil von orthorhombischen Kristallen ist also in den Nanopartikeln vorhanden.

Die gewonnenen Ergebnisse werden gut bestätigt durch die Arbeiten von Zhang et al. [Zhang2003] an  $\text{SnO}_2$ -Nanopartikeln, die durch eine Sol-Gel-Methode hergestellt wurden. Obwohl bei ihnen die Oxidation noch höher war, zeigt sich auch die rutile (d.h. tetragonale) Phase als bestimmend und eine Vergrößerung der Einheitszelle.

Für die Analyse von Ramanspektren ist demnach als Ausgangspunkt die Phononendispersion von  $\text{SnO}_2$  eine geeignete Wahl.



**Abbildung 3.10:** Röntgendiffraktogramm von Zinnoxid-Nanopartikeln ( $\text{SnO}_x$ ) mit einem Durchmesser von  $d = 20\text{nm}$  und einer Stöchiometrie von  $x = 1,5$ . Zu erkennen sind verschiedene Reflexe der dominierenden tetragonalen Phase. Weiterhin ist aber auch die orthorhombische Phase zu erkennen.

# Kapitel 4

## Raman–Spektroskopie

### 4.1 Der Raman–Effekt

Der Raman–Effekt ist ein Effekt der inelastischen Lichtstreuung. Für die Entdeckung dieses Effekts wurde Chandrasekhara Venkata Raman 1930 der Nobelpreis für Physik verliehen.

Lichtstreuungen treten immer dann auf, wenn Licht auf optische Inhomogenitäten trifft. Solange diese Inhomogenitäten rein örtlich sind, beobachtet man elastische Lichtstreuung, die, je nach Größe dieser Inhomogenitäten, Tyndall–, Rayleigh– oder Mie–Streuung genannt werden. Sind die optischen Inhomogenitäten dagegen zeitlich variabel, so entstehen im gestreuten Licht Seitenbänder. Dies beobachtet man bei der Raman–Streuung sowie bei der Brillouin–Streuung [Kuzmany].

Die Ramanstreuung beruht auf der zeitlichen Änderung der Polarisierbarkeit  $\alpha$  bzw. der Suszeptibilität  $\chi$ . Ist  $\chi$  konstant, so wird durch das Anregungslicht  $E = E_0 \cos \omega t$  mit der Frequenz  $\omega$  im Material eine Polarisation der Form

$$P = \epsilon_0 \chi_0 \cdot E_0 \cdot \cos \omega t \quad (4.1)$$

erzeugt. Das gestreute Licht hat somit dieselbe Frequenz wie das einfallende Licht (Rayleigh–, Tyndall–, Mie–Streuung).

Wird dagegen die Suszeptibilität  $\chi$  beispielsweise durch Schwingungen der Atomabstände mit der Frequenz  $\Omega$  in einem Molekül oder Kristall zeitlich variiert, so ergibt sich für die Polarisierbarkeit  $P$ :

$$\begin{aligned} P &= \epsilon_0 \left( \chi_0 + \frac{\partial \chi}{\partial x} x_0 \cos \Omega t \right) \cdot E_0 \cdot \cos \omega t \\ &= \epsilon_0 \chi_0 E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_0 E_0 \frac{\partial \chi}{\partial x} x_0 [\cos[(\omega + \Omega)t] + \cos[(\omega - \Omega)t]]. \end{aligned} \quad (4.2)$$

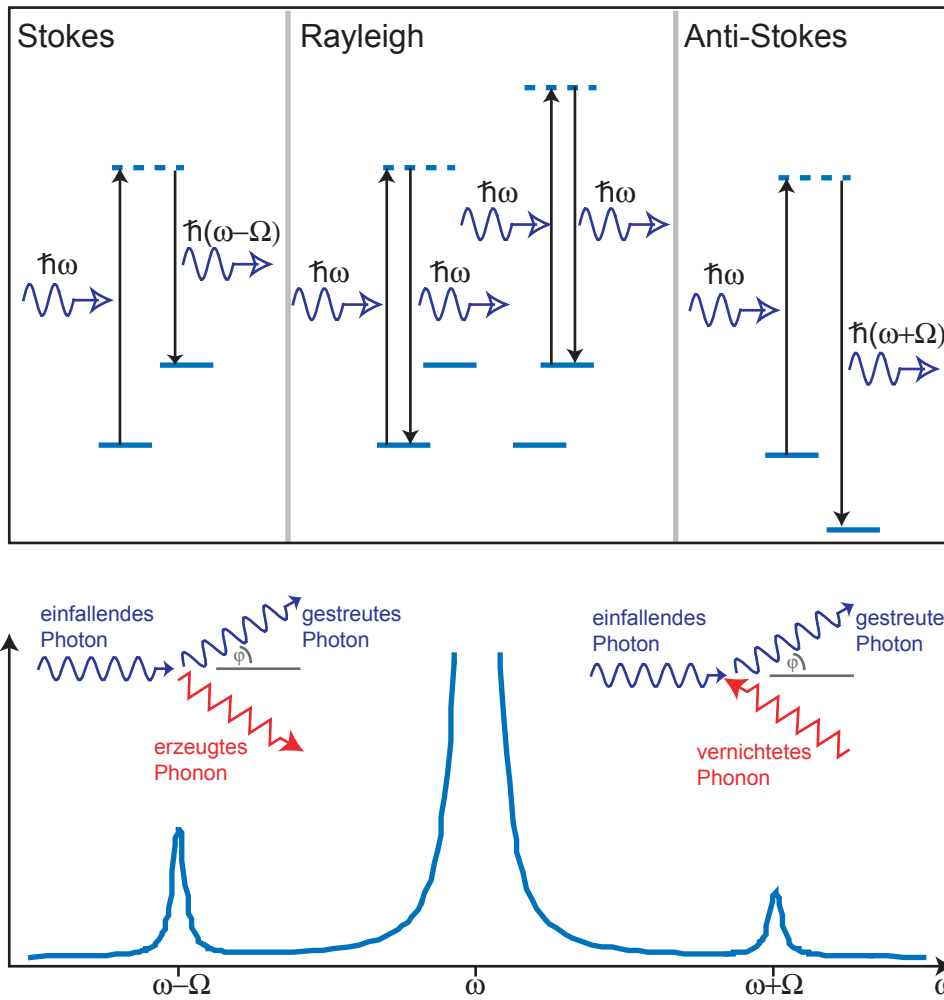
Es entstehen Seitenbänder neben der Rayleigh-Streuung mit den Frequenzen  $\omega - \Omega$  und  $\omega + \Omega$ . Da die Frequenz  $\Omega$ , die durch die zeitliche Variation der Suszeptibilität  $\chi$  entsteht, im Allgemeinen vergleichsweise klein ist, sind die Seitenbänder energetisch dicht an der Rayleighlinie. Dies erschwert die Beobachtung dieser Seitenbänder, da die Intensitäten im Vergleich zur Rayleighlinie um Größenordnungen kleiner sind. Zur Beobachtung dieser Linien sind also erhöhte Anforderungen an die Spektroskopie gestellt.

Die Variation von  $\chi$  mit der Zeit kann durch verschiedene Prozesse ausgelöst werden. Zum einen verursachen Gitterschwingungen (Phononen) zeitliche Inhomogenitäten, zum anderen können sie aber auch durch andere Dichteschwankungen wie z.B. durch Spinwellen oder elektronische Anregungen entstehen.

In dieser Arbeit wird die Ramanspektroskopie eingesetzt, um Aussagen über die Phononen in den Silizium-Nanopartikeln und  $\text{SnO}_x$ -Nanopartikeln zu treffen. Phononen sind insbesondere auch von Bedeutung für die Photolumineszenz, da sie bei einem indirekten Halbleiter wie Silizium bei strahlender Rekombination für die Impulserhaltung sorgen. Ein genaues Verständnis über die phononischen Eigenschaften ist demnach notwendig.

Die oben skizzierte klassische Betrachtung der Raman-Spektroskopie erklärt zwar die Existenz der Ramanlinien, vermittelt aber einen falschen Eindruck über die zu beobachtenden Intensitäten. Aus der klassischen Herleitung folgt, dass die Intensitäten der beiden frequenzverschobenen Linien mit den Frequenzen  $\omega - \Omega$  und  $\omega + \Omega$  gleich hoch sind. Dies ist allerdings nicht korrekt und kann nur quantenmechanisch verstanden werden.

Die energetische Verschiebung der Streustrahlung bedeutet quantenmechanisch, dass Elementaranregungen im Medium erzeugt (Stokes) oder vernichtet (Anti-Stokes) werden. Abbildung 4.1 zeigt diese Prozesse schematisch. Ein einfallendes Photon mit der Energie  $\hbar\omega$  regt in der Probe ein Elektron in einen virtuellen Zwischenzustand an. Erfolgt die Abregung aus diesem Zwischenzustand wieder in den Ausgangszustand, so hat das emittierte Photon wieder die gleiche Energie  $\hbar\omega$ , die Streuung ist also elastisch (Rayleigh-Streuung). Rekombiniert das angeregte Elektron dagegen in einen Zustand, der energetisch höher liegt als der Ausgangszustand, so wird durch die überschüssige Energie eine Elementaranregung im Medium (z.B. ein Phonon) erzeugt. Das emittierte Photon hat dann eine um die Energie der Elementaranregung verringerte Energie (Stokes-Streuung). Analog kann auch der Zustand, in den das angeregte Elektron rekombiniert, energetisch tiefer liegen als der Ausgangszustand, so dass das emittierte Photon mehr Energie besitzt als das absorbierte. Diese Energiedifferenz wird durch die Vernichtung einer Elementaranregung (z.B. durch Absorption eines Phonons) kom-



**Abbildung 4.1:** Darstellung der Stokes- und Anti-Stokes Ramanstreuung. Bei der Stokesschen Ramanstreuung wird das einfallende Photon unter Emission eines Phonons gestreut, bei der Antistokesschen Ramanstreuung unter Absorption eines Phonons.



pensiert (Anti-Stokes-Streuung).

Bei diesen Streuprozessen muss sowohl die Energieerhaltung, als auch die Quasiimpulserhaltung gelten:

$$\hbar\omega_i - \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega = 0 \quad (4.3)$$

$$\vec{k}_i - \vec{k}_s \pm \vec{q} + \vec{G} = 0 \quad (4.4)$$

Hierbei bezeichnet  $\hbar\omega_i$  die Energie des einfallenden Photons,  $\hbar\omega_s$  die Energie des gestreuten Photons und  $\hbar\Omega$  die Energie des erzeugten oder vernichteten Phonons. Analoge Bezeichnungen gelten für die reziproken Wellenvektoren  $\vec{k}$ . Der Vektor  $\vec{G}$  ist der reziproke Gittervektor.

Phononen können innerhalb der Brillouin-Zone  $k$ -Werte von bis zu  $k = \left| \frac{\vec{G}}{2} \right| = \pi/a$  annehmen, während Photonen eine Wellenzahl von  $k = 2\pi/\lambda$  besitzen. Da  $\lambda$  aber nun ungefähr 1000mal so groß ist wie die Gitterkonstante  $a$  (für  $\lambda \approx 500\text{nm}$ ), haben Photonen also  $k$ -Werte, die nur 1/500 der Größe der Brillouin-Zone sind. Der maximale Impulsübertrag auf ein einfallendes Photon findet bei Rückstreuung statt. Dann ist der Impulsübertrag, getragen durch ein Phonon, gerade  $q_{\max} = k_i + k_s \approx 2k_i$ . Streuung von Licht an Phononen findet demnach ausschließlich im Zentrum der Brillouin-Zone statt. Bei der Ramanstreuung werden demnach Informationen über die Phononen am  $\Gamma$ -Punkt gewonnen.

Anders verhält es sich bei Streuprozessen, an denen das Photon und zwei Phononen beteiligt sind. Hierbei können auch Phononen partizipieren, die einen von Null verschiedenen Impuls besitzen. Es muss aber weiterhin die Quasiimpulserhaltung gelten:

$$\vec{k}_i - \vec{k}_s \pm \vec{q}_1 \pm \vec{q}_2 + \vec{G} = 0. \quad (4.5)$$

Über ein Auftreten eines Zwei-Phononen-Streuprozesses entscheidet damit die phononische Zustandsdichte.

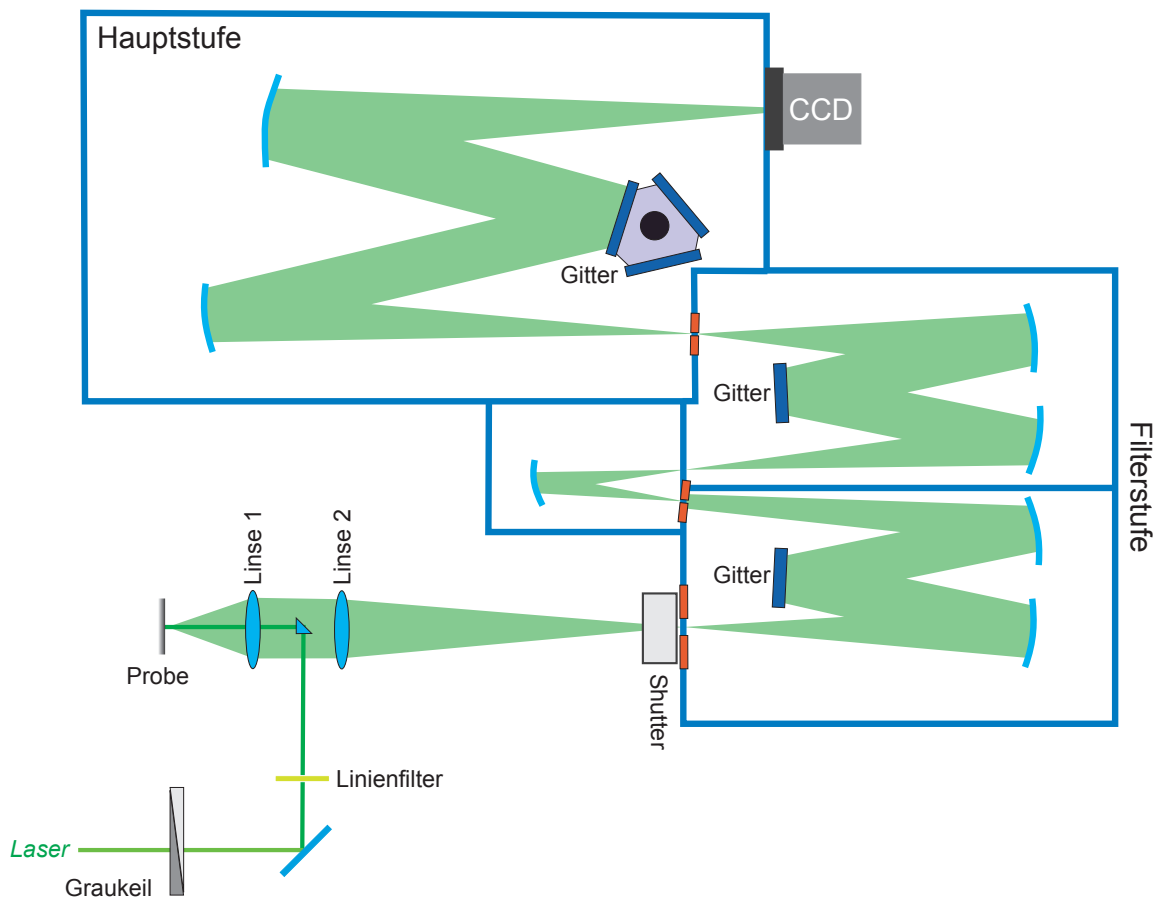
Das Verhältnis der Streuintensitäten zwischen Antistokes- und Stokes-Linien  $\Phi_a/\Phi_s$  lässt sich mit zeitabhängiger Störungsrechnung berechnen. Nach [Kuzmany] ergibt sich:

$$\frac{\Phi_a}{\Phi_s} = \left( \frac{\omega + \Omega}{\omega - \Omega} \right)^4 \exp \left( - \frac{\hbar\Omega}{k_B T} \right). \quad (4.6)$$

## 4.2 Experimentelle Messmethode

Abbildung 4.2 zeigt schematisch den verwendeten Messaufbau zur Ramanspektroskopie. Als Anregungslaser wird ein  $\text{Ar}^+$ -Ionenlaser benutzt, der auf eine Wellenlänge von





**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung des Raman-Messplatzes: Das Licht des Anregungslasers (Argon-Ionen-Laser) passiert einen Graukeil und einen Linienfilter, der die im Laserlicht enthaltenen Plasmalinien herausfiltert, und wird dann über ein  $90^\circ$ -Prisma mit Linse 1 auf die Probe fokussiert. Das gestreute Licht wird von Linse 1 aufgesammelt und kollimiert am Prisma vorbeigeleitet, bis es dann durch Linse 2 auf den Eintrittsspalt des Raman-Spektrometers fokussiert wird. Es durchläuft dann eine Filterstufe und gelangt anschließend in die Hauptstufe des Spektrometers, wo es spektral zerlegt und mit Hilfe einer CCD-Kamera analysiert wird.

$\lambda = 514,5\text{nm}$  eingestellt ist. Der Laserstrahl passiert einen Graukeil, mit dem die Laserleistung feinjustiert werden kann, gefolgt von einem Linienfilter, das die restlichen Plasmalinen des Lasers herausfiltert, und trifft dann auf ein  $90^\circ$ -Prisma. Das Prisma reflektiert den Laserstrahl auf Linse 1 (vergl. Abbildung 4.2), die das Anregungslicht auf die Probe fokussiert. Die Siliziumpartikel befinden sich dabei in Pulverform im Fokus des Lasers. Das gestreute Licht wird von Linse 1 aufgesammelt und kollimiert am Prisma vorbeigeleitet. Linse 2 fokussiert dann das Licht auf das verwendete Ramanspektrometer. Beim verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein Gitterspektrometer mit einer Brennweite  $f$  von  $f = 550\text{mm}$  und einer thermoelektrisch gekühlten CCD-Kamera als Detektor. Das verwendete Spektrometer besitzt eine Filterstufe, in der zwei Gitter subtraktiv gegeneinander geschaltet sind. Eine Filterstufe wird benötigt, da die zu messenden Ramanlinien nur sehr wenige Millielektronenvolt von der Laserlinie verschoben sind, diese aber gleichzeitig mehrere Größenordnungen ( $\approx 10^8$ ) geringere Intensitäten als die Laserlinie aufweisen. Es ist damit erforderlich, einen schmalbandigen Filter mit hoher Flankensteilheit zu haben, um die Frequenz der Laserlinie zu unterdrücken, gleichzeitig aber nah benachbarte Frequenzen durchzulassen.

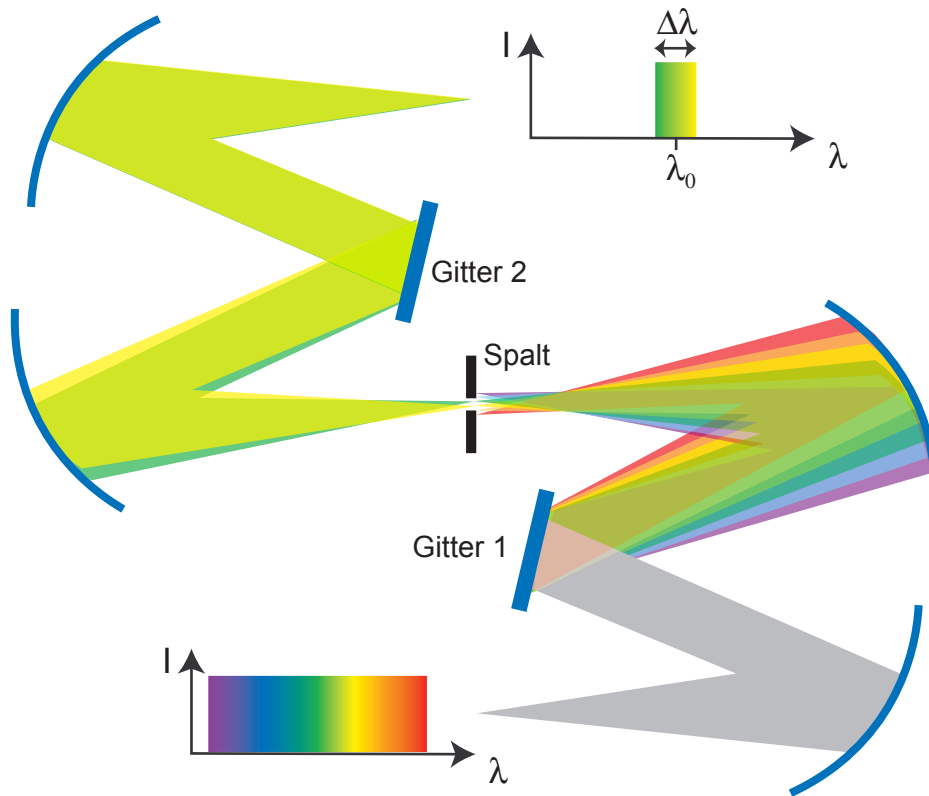
Ein Notchfilter eignet sich ebenfalls für diese Aufgabe. Er besteht aus einer alternierenden Schichtenfolge von zwei Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$  und Schichtdicken  $d_1$  und  $d_2$ . Durch Interferenzerscheinungen kommt es zu einer maximalen Reflexion für eine Wellenlänge  $\lambda_0 = 4n_1d_1 = 4n_2d_2$ . Je nach Kontrast der Brechungsindizes und der Anzahl der alternierenden Schichten kann die Güte des Filters eingestellt werden. Ein Nachteil eines Notchfilters ist es, dass er nur für einen Wellenlänge funktioniert.

Im benutzen Ramanspektrometer funktioniert die Filterstufe anders. Sie besteht aus zwei Gittern, die subtraktiv hintereinander geschaltet sind. Die Gitter bewegen sich dabei korreliert, wobei das eine Gitter in 1.Ordnung benutzt wird, das zweite Gitter in -1.Ordnung (vergleiche Abbildung 4.2).

Die prinzipielle Funktion der Filterstufe ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Weißes Licht tritt in die Filterstufe ein, wird von einem Hohlspiegel auf das Gitter 1 kollimiert reflektiert. Das Gitter beugt das Licht und schickt es auf einen zweiten Hohlspiegel, der die einzelnen Wellenlängen, räumlich getrennt vor einem Spalt fokussiert. Durch Drehen von Gitter 1 kann die Zentralwellenlänge  $\lambda_0$ , die den Spalt passiert, ausgewählt werden. Die Breite des Spaltes bestimmt das Wellenlängenintervall  $\Delta\lambda$ , das den Spalt passieren kann. Auf diese Weise kann man einstellen, dass das gestreute Laserlicht gerade nicht mehr durch den Spalt kann, Wellenlängen, die größer sind als die Wellenlänge des Laserlichts (bei Stokes-Verschiebung), jedoch durchge-

lassen werden. Das Licht, das nun den Spalt passiert, könnte nun in einem weiteren Gitterspektrometer spektral analysiert werden. Das Problem ist allerdings, dass die Wellenlängen schon jetzt räumlich getrennt sind. Um dies aufzuheben, läuft das Licht erneut durch eine Gitterstufe, dessen Gitter auf die gleiche Wellenlänge eingestellt ist wie das erste Gitter, das das Licht nun aber in -1.Ordnung beugt. Es ist also so, als würde das Licht in der ersten Gitterstufe rückwärts laufen. Dadurch wird der örtliche Versatz der verschiedenen Wellenlängen wieder aufgehoben und in einem Punkt fokussiert. Da der Spalt aber nur einen Wellenlängenbereich durchgelassen hat, ist die erzeugte Punktlichtquelle nun nicht mehr das volle Spektrum, das in die Filterstufe eingelassen wurde, sondern nur noch einen Wellenlängenbereich der Breite  $\Delta\lambda$  um die Zentralwellenlänge  $\lambda_0$ .

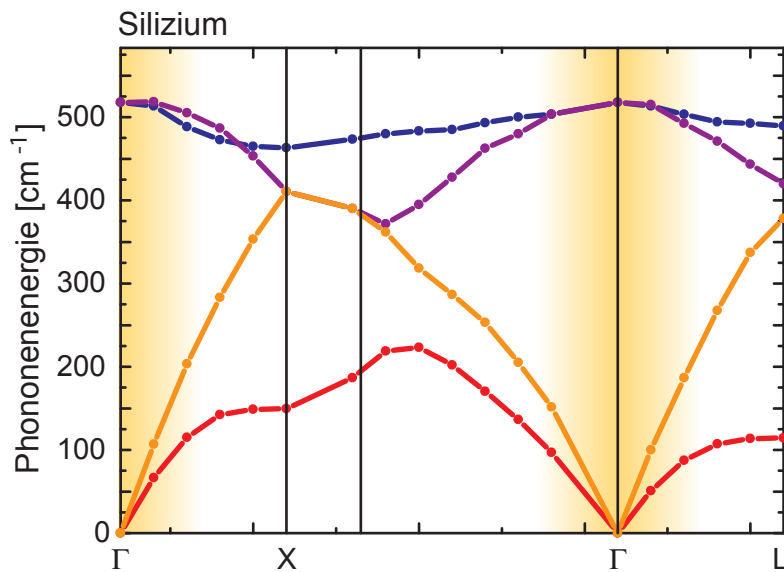


**Abbildung 4.3:** Prinzip der Filterstufe im Ramanspektrometer: Trifft das Licht einer breitbandigen Lichtquelle in das Spektrometer ein, so wird es zunächst durch Gitter 1 spektral zerlegt und auf einen Spalt abgebildet. Dabei bestimmen die Stellung des Gitters und die Spaltbreite, welches Wellenlängenintervall der Breite  $\Delta\lambda$  und der Zentralwellenlänge  $\lambda_0$  den Spalt passieren kann. Die einzelnen Wellenlängen sind nun aber räumlich getrennt. Dies wird durch Gitter 2 wieder aufgehoben, da es das Licht in der entgegengesetzten Ordnung wie Gitter 1 beugt. Somit kann das spektral zerlegte Licht wieder in einem Punkt fokussiert werden.

### 4.3 Ramanspektroskopie an Si-Nanopartikeln

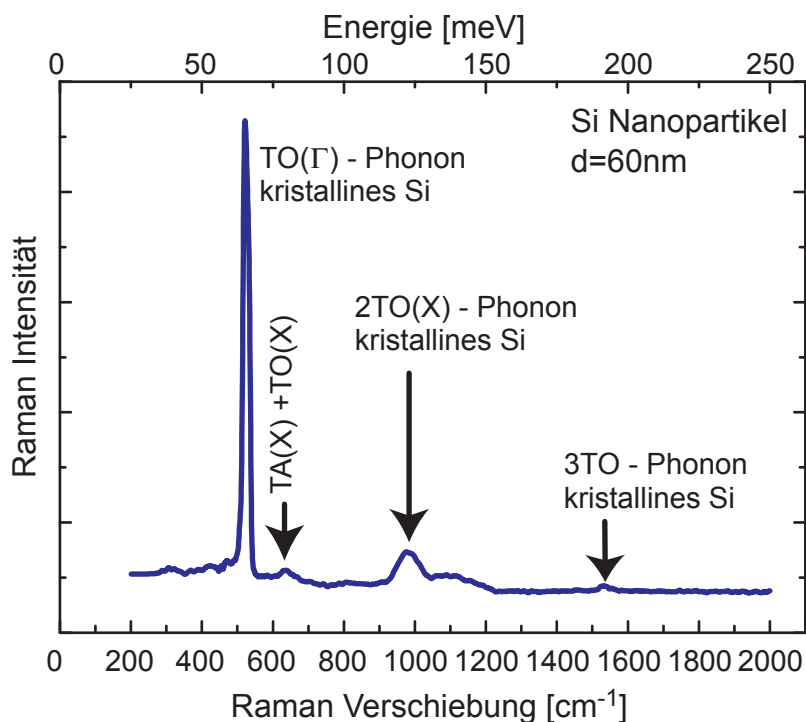
Seit der Entdeckung von Canham [Canham1990] im Jahre 1990, dass hochporöses Silizium verstärkte Photolumineszenz im Vergleich zum Volumenmaterial zeigt, hat das Interesse an Silizium als optisch aktives Material immens zugenommen. Die Forschungsaktivitäten konzentrieren sich dabei zum einen auf die Entwicklung neuer optischer Bauteile aus nanostrukturiertem Silizium [Walters2005], zum anderen aber auch auf das Verständnis der physikalischen Prozesse, die die Lumineszenz hervorrufen [Pavesi2000, Garoufalis2001, Ledoux2000]. Da es sich bei Silizium um einen indirekten Halbleiter handelt, sind für einen Photolumineszenzprozess Phononen von großer Bedeutung. Die Eigenschaften dieser Phononen werden wiederum aber durch die nanoskopischen Dimensionen der untersuchten Partikel beeinflusst, was in der Literatur durch das Modell des phononischen Einflusses beschrieben wird [Mishra2002, Richter1981, Campbell1986].

Im Folgenden werden die Eigenschaften von Phononen in Silizium-Nanopartikeln im Größenbereich von  $d = 3,5 - 60\text{nm}$  genau untersucht. Ramanstreuungsprozesse erster Ordnung geben dabei Aufschluss über Phononen am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone, Streuungsprozesse höherer Ordnung gewähren darüberhinaus Einblick in die Physik der Phononen außerhalb des Zentrums der Brillouin-Zone.



**Abbildung 4.4:** Phononendispersion von Silizium nach G. Dolling [Dolling1963]. Die experimentellen Punkte in der Abbildung wurden durch Neutronenstreuung bestimmt.

Abbildung 4.4 zeigt die Phononendispersion von Silizium nach Dolling et al. [Dolling1963]. Für die Ramanstreuung in erster Ordnung gilt dabei die  $\Delta k = 0$  Auswahlregel, es kommen demnach nur Phononen am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone in Betracht. Da die räumliche Ausdehnung der Nanopartikel auf wenige Nanometer beschränkt ist, wird der Impuls der Phononen  $\hbar k_{\text{Phonon}}$  unscharf ( $\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar/2$ ). Je kleiner die Partikel demnach sind, desto größer wird das Intervall im  $k$ -Raum um den  $\Gamma$ -Punkt, aus dem Phononen am Raman-Streuprozess teilnehmen können. Dieser Bereich ist schematisch in Abbildung 4.4 gelb eingezeichnet.

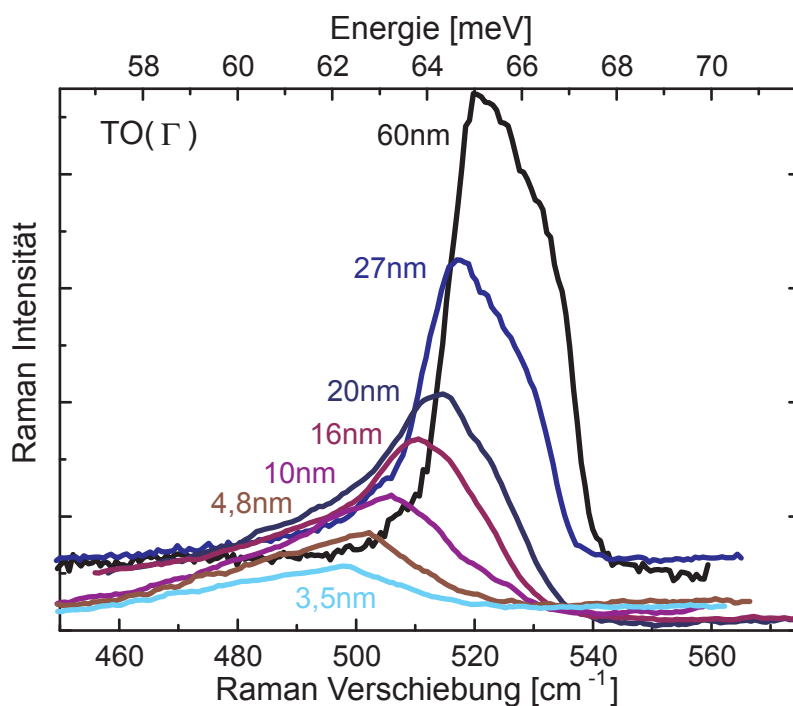


**Abbildung 4.5:** Raman Spektrum von Silizium-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von  $d = 60\text{nm}$ . Man erkennt sowohl den Ramanstreuprozess erster Ordnung als auch Streuprozesse höherer Ordnung. Das Ramanspektrum ist vergleichbar mit dem Ramanspektrum vom Volumenmaterial.

Abbildung 4.5 zeigt ein Ramanspektrum von Silizium-Nanopartikeln mit einer Größe von  $d = 60\text{nm}$ . Die Partikel wurden dabei in Pulverform untersucht. Zu erkennen sind der Ramanstreuprozess erster Ordnung bei  $\bar{\nu} = 520\text{cm}^{-1}$  des transversal-optischen Phonons (TO) am  $\Gamma$ -Punkt sowie verschiedene Ramanprozesse höherer Ordnung. Hierbei ist deutlich die Streuung mit zwei Phononen am X-Punkt (2TO(X)) erkennbar und sogar ein Streuprozess dritter Ordnung (3TO). Große Unter-

de zu einem Ramanspektrum vom Volumenmaterial (bulk) sind nicht zu erkennen. Änderungen im Spektrum werden erst für kleinere Partikeldurchmesser  $d$  deutlich.

Analysiert man beispielsweise die Ramanstreuung erster Ordnung mit den TO-Phononen am  $\Gamma$ -Punkt für verschiedene Partikeldurchmesser  $d$ , so wird der quantenmechanische Einschluss der Phononenwellenfunktion deutlich. Abbildung 4.6 zeigt Ramanspektren im energetischen Bereich der TO( $\Gamma$ )-Phononen für Partikeldurchmesser zwischen  $d = 3,5\text{nm}$  und  $d = 60\text{nm}$ . Es fällt auf, dass mit abnehmender Partikelgröße  $d$  die Energie der Resonanz zu kleineren Energien hin verschiebt. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Maxima ab, die Resonanzen werden breiter. Die asymmetrische Linienform, wie sie in Abbildung 4.6 zu sehen ist, ist eine Folge der Partikelgrößenverteilung.



**Abbildung 4.6:** Ramanstreuung erster Ordnung mit dem TO-Phonon am  $\Gamma$ -Punkt. Deutlich zu erkennen ist eine energetische Rotverschiebung des Streumaximums mit abnehmender Partikelgröße. Diese Verschiebung ist ein Resultat des räumlichen Einschlusses der Phononen auf die Größe der Nanopartikel (phonon confinement).

Die energetische Verschiebung der Ramanstreuung erster Ordnung als Funktion der Partikelgröße  $d$  kann verstanden werden durch das Modell des phononischen Einschlusses (phonon confinement). Da die Phononen räumlich auf die Größe des Nano-

partikels beschränkt sind, wird die quantenmechanische Wellenfunktion  $\Psi$  der Phononen des Volumenmaterials ergänzt durch eine einhüllende Enveloppenwellenfunktion  $\chi$ , so dass für die Phononen im Nanopartikel gilt:

$$\Psi_{\text{NP}} = \Psi \cdot \chi. \quad (4.7)$$

Dies führt dazu, dass die Phononen, die durch ein solches Wellenpaket beschrieben werden, auch durch viele verschiedene  $k$ -Werte beschrieben werden. Die Auswahlregel für den optischen Streuprozess  $\Delta k = 0$  wird demnach relaxiert.

Für die optischen Phononen am  $\Gamma$ -Punkt bedeutet dies, dass auch Phononen mit höheren  $k$ -Werten am optischen Streuprozess teilnehmen können. Da die Dispersion (vergleiche Abbildung 4.4) vom  $\Gamma$ -Punkt aus energetisch abfällt, ist qualitativ verständlich, dass die Raman-Resonanzen erster Ordnung mit kleiner werdenden Partikeln zu kleineren Energien verschoben.

Eine genauere Analyse dieser Frequenzverschiebung liefert das Modell des phononischen Einschlusses (phonon confinement) [Campbell1986], das die Aufweichung der  $k$ -Werte berücksichtigt. Die Intensität der Ramanlinie wird dabei beschrieben durch ein gewichtetes Integral über die erste Brillouin-Zone, bei dem die Beiträge in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes deutlich stärker gewichtet werden als die Beiträge vom Rand der Brillouin-Zone. Angenommen wird hierbei eine lorentzförmige Resonanz der Streuintensität mit einer Halbwertsbreite  $\Gamma_0$ , die der Halbwertsbreite der Ramanlinie des Volumenmaterials von Silizium mit  $\Gamma_0 = 4\text{cm}^{-1}$  entspricht. In erster Näherung wird die erste Brillouinzone kugelförmig approximiert und über alle möglichen Phononenfrequenzen  $\omega(q)$  integriert. Die stärkere Gewichtung der  $k$ -Werte nahe des  $\Gamma$ -Punktes erfolgt über eine Gaußfunktion [Campbell1986]. Für die Streuintensität  $I$  als Funktion der Frequenz  $\omega$  ergibt sich demnach:

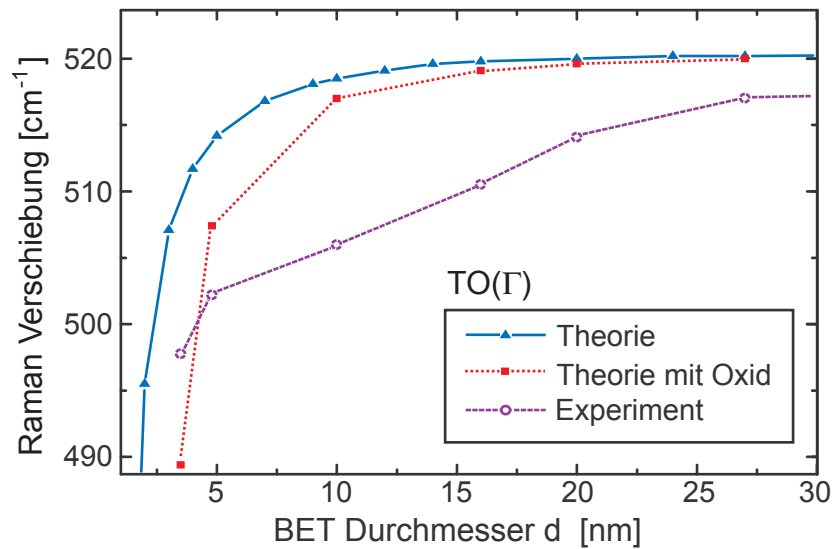
$$I(\omega) = I_0 \int_{BZ} \frac{\exp(-q^2 d^2 / 4a^2)}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^3 q = I_0 \int_0^1 4\pi q^2 \frac{\exp(-q^2 d^2 / 4a^2)}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} dq. \quad (4.8)$$

$\omega(q)$  ist hierbei die Phononendispersion,  $a$  die Gitterkonstante von Silizium und  $\Gamma_0$  die Halbwertsbreite der Ramanlinie von volumenartigem Silizium.

Mit Hilfe von Gleichung 4.8 ist es nun möglich, die Streuintensitäten  $I(\omega)$  für verschiedene Partikeldurchmesser  $d$  zu berechnen. Damit lässt sich auch die energetische Verschiebung der Ramanlinie erster Ordnung als Funktion der Partikeldurchmesser  $d$  beobachten. Diese Ergebnisse sind zusammen mit den experimentellen Befunden in Abbildung 4.7 dargestellt.

Abbildung 4.7 zeigt die Position der  $TO(\Gamma)$ -Linie als Funktion der Partikelgröße  $d$  (BET-Durchmesser) sowohl für die experimentellen Resultate, als auch für die theoretischen Berechnungen nach dem Modell des phononischen Einschlusses. Es ist deutlich





**Abbildung 4.7:** Raman-Verschiebung der  $TO(\Gamma)$ -Phononen als Funktion des Partikeldurchmessers  $d$ . Die beobachtete Verschiebung ist dabei größer als die Verschiebung nach dem Modell des phononischen Einschlusses. Auch eine Berücksichtigung der Oxidhülle, die die Nanopartikel umgibt, ändert nicht viel an der Diskrepanz zwischen dem Modell und der Messung.

zu erkennen, dass es zwischen Experiment und Theorie einen großen Unterschied gibt. Während die Theorie für Partikel mit einem Durchmesser von  $d = 27\text{nm}$  praktisch keinen Unterschied in der Position der Ramanlinie zum Volumenmaterial zeigt, gibt es bei der experimentellen Messung bereits eine deutliche energetische Verschiebung der Resonanz. Der Unterschied zwischen Theorie und Experiment vergrößert sich noch weiter mit abnehmender Partikelgröße, bis er dann für Partikelgrößen  $d \leq 7 - 10\text{nm}$  wieder kleiner wird.

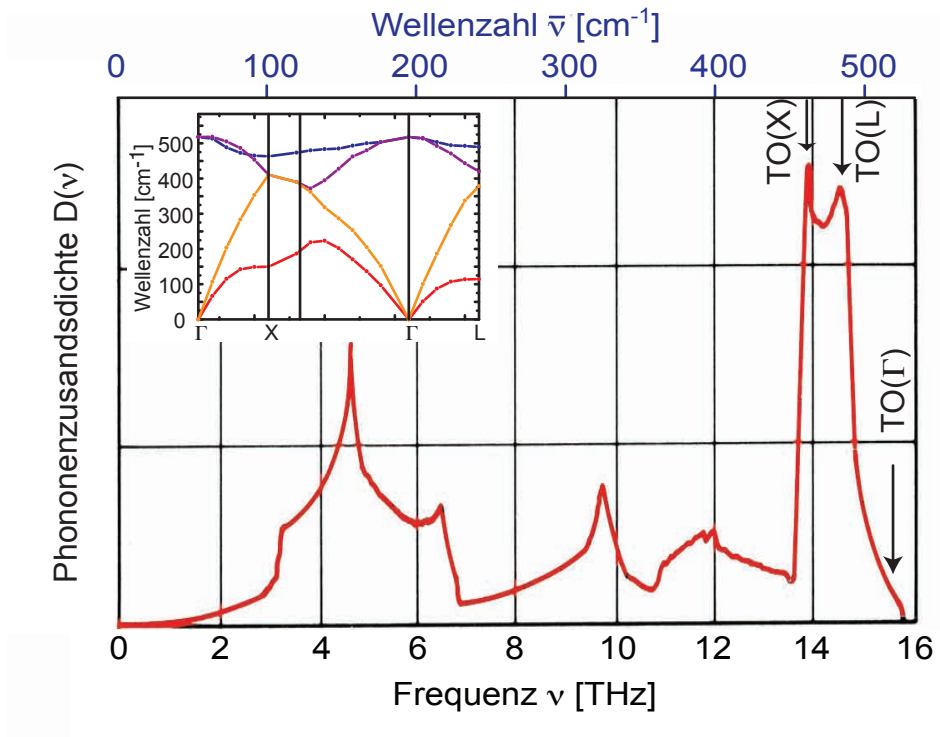
Da die Partikel aus einem Kern aus Silizium bestehen, der von einer Oxidhülle umgeben ist (vergleiche Kapitel 3.2), ist es zweckmäßig, die Dicke der Oxidhülle von der Partikelgröße abzuziehen. Die Ergebnisse, die unter Berücksichtigung der Oxidhülle erhalten wurden, sind ebenfalls in Abbildung 4.7 dargestellt. Hierbei wurde eine typische Oxiddicke von  $d_{ox} = 1\text{nm}$  verwendet. Die Graphen zeigen deutlich, dass die Berücksichtigung der Oxidhülle nicht ausreicht, um die Diskrepanz zwischen den experimentell erhaltenen Werten und den theoretisch berechneten Werten zu kompensieren.

Unter Verwendung der logarithmischen Normalverteilung  $f(d)$ , die angibt, wieviele Partikel einer bestimmten Größe in einer Probe vorhanden sind, wurde die Intensität der Ramanstreuung berechnet. Die Intensität  $I(\omega)$  ergibt sich demnach, analog zu Gleichung 4.8, zu:

$$I(\omega) = I_0 \int_{d=0}^{d=\infty} f(d) \delta d \int_{BZ} \frac{\exp(-q^2 d^2 / 4a^2)}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^3 q. \quad (4.9)$$

Auch eine Berücksichtigung der Partikelgrößenverteilung (vergleiche Kapitel 3.2) liefert keinen maßgeblichen Unterschied zu den berechneten Spektren, die nur eine Partikelgröße  $d$  benutzen. Selbst breite Verteilungen mit  $\sigma = 1,5$  zeigen keinen wesentlichen Unterschied zu monodispersen Proben, was auch ein wichtiges Ergebnis für die Interpretation von Phononen in Nanopartikel darstellt. [Meier2006a].

Da die hier untersuchten Partikel sich nicht signifikant in den strukturellen Eigenschaften von Partikeln unterscheiden, die in anderen Arbeiten untersucht wurden [Mishra2002], ist eine mögliche Schlussfolgerung, dass die Partikeldurchmesser  $d$ , die hier mit Hilfe der BET-Methode ermittelt worden sind, nicht die relevante Größe widerspiegeln, die für den phononischen Einfluss verantwortlich ist. Die BET-Methode misst nämlich die Partikelgröße über die Adsorption von Stickstoff durch die Partikeloberfläche. Auch wenn diese Methode nicht geeignet scheint, die relevanten Größen für Ramanmessungen zu bestimmen, ist sie dennoch für viele andere Messungen ein gutes Maß.



**Abbildung 4.8:** Zustandsdichte  $D(\nu)$  der Phononen nach [Weber1977]. Maximale Zustandsdichten ergeben sich für die TO(X)- und TO(L)-Phononen bei  $\bar{\nu} \approx 458 \text{ cm}^{-1}$  ( $13,7 \text{ THz}$ ) und  $\bar{\nu} \approx 481 \text{ cm}^{-1}$  ( $14,4 \text{ THz}$ ) [Hellwege1982]. Der Einsatz zeigt die Phonondispersion von Silizium.

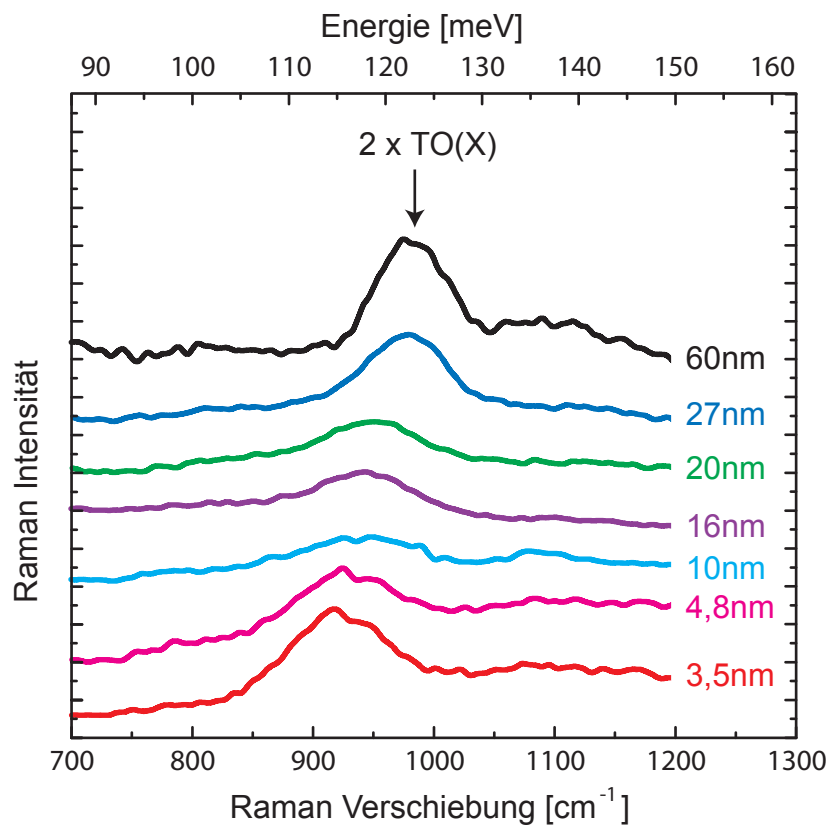
Für den Ramanstreuprozess zweiter Ordnung müssen zur Impulserhaltung zwei Phononen mit entgegengesetzten  $k$ -Werten am Streuprozess teilnehmen, um die Auswahlregel  $\Delta k = 0$  (näherungsweise) zu erfüllen. Die Auswahlregel muss wieder nur näherungsweise erfüllt werden, da die Phononen durch den räumlichen Einschluss immernoch einen unscharfen  $k$ -Vektor besitzen. Für den Streuprozess zweiter Ordnung kommen damit aber auch nicht nur Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone in Betracht, sondern alle Phononen. Entscheidend über die Stärke eines zwei Phononenprozesses mit Phononen einer bestimmten Energie ist die Zustandsdichte der Phononen (DOS) [Yu1996]. Abbildung 4.8 zeigt die phononische Zustandsdichte von Silizium [Weber1977] als Funktion der Wellenzahl  $\bar{\nu}$ . Man erkennt deutlich zwei Bereiche erhöhter Zustandsdichte um  $\bar{\nu} = 500\text{cm}^{-1}$ . Diese repräsentieren die transversal optischen Phononen am X-Punkt ( $\bar{\nu} \approx 458\text{cm}^{-1}$ ) und am L-Punkt ( $\bar{\nu} \approx 481\text{cm}^{-1}$ ) [Hellwege1982]. Ramanspektren zweiter Ordnung sollten demnach in diesem Spektralbereich (doppelte Frequenz) Resonanzen aufzeigen. Als Einsatz in Abbildung 4.8 ist die Phononendispersion von Silizium eingezeichnet. Dort, wo die Dispersionskurven flach verlaufen, finden sich erhöhte Phononenzustandsdichten. Da die Zustandsdichte für optische Phononen am  $\Gamma$ -Punkt gegen Null geht, liefern Ramanspektren zweiter Ordnung komplementäre Informationen zu den Ramanspektren erster Ordnung.

Die Spektroskopie der Ramanstreuung zweiter Ordnung hängt aufgrund von Symmetrieüberlegungen stark von der Streugeometrie ab. Da die untersuchten Partikel aber zufällig orientiert sind, spielt die Streugeometrie für die untersuchten Pulverproben keine Rolle. Bei jeder Geometrie finden sich Partikelorientierungen, dessen Anteile zur Ramanstreuung zweiter Ordnung beitragen.

Abbildung 4.9 zeigt die gemessenen Ramanspektren zweiter Ordnung für Silizium-Nanopartikel für verschiedene Partikeldurchmesser  $d$ . Deutlich zu erkennen ist die Ramanstreuung, an der zwei transversal optischen Phononen am X-Punkt (2TO(X)) beteiligt sind.

Die Ramanlinie der 2TO(X) Streuung verschiebt mit abnehmender Partikelgröße  $d$  hin zu kleineren Energien. Während das Maximum der Streuung bei Partikeln mit  $d = 60\text{nm}$  noch bei  $\bar{\nu} \approx 980\text{cm}^{-1}$  lag, zeigen Partikel mit  $d = 3,5\text{nm}$  eine maximale Streuintensität bei  $\bar{\nu} = 916\text{cm}^{-1}$ .

Abbildung 4.10 zeigt die beobachtete energetische Position der TO( $\Gamma$ )-Ramanlinie im Vergleich mit der 2TO(X)-Ramanlinie als Funktion des Partikeldurchmessers  $d$ . Zur besseren Vergleichbarkeit mit der Phononendispersion und der energetischen Verschiebung der TO( $\Gamma$ )-Resonanzen wurden die Energien der 2TO(X)-Resonanz in Abbildung 4.10 halbiert. Man erkennt deutlich, dass beide Phononenenergien ein sehr ähnliches Verhalten zeigen. Bei beiden Linien verschiebt sich die Position des Maxi-



**Abbildung 4.9:** Ramanspektren zweiter Ordnung für verschiedene Partikeldurchmesser  $d$ . Deutlich zu erkennen ist die Resonanz mit zwei  $TO(X)$ -Phononen, die mit abnehmender Partikelgröße  $d$  rotverschiebt.

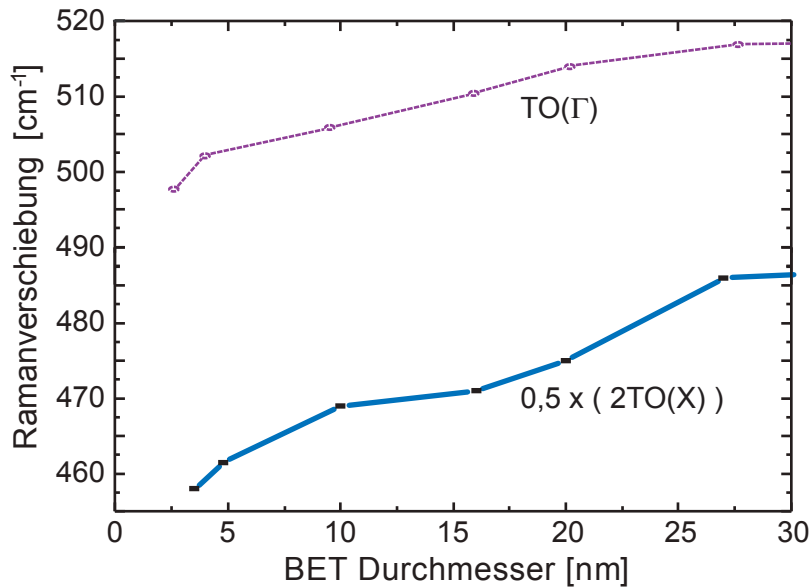
mums mit kleiner werdenden Partikeln zu geringeren Energien.

Nach dem für die Ramanstreuung erster Ordnung diskutierten Modell des phononischen Einschlusses ist die erhaltene Rotverschiebung für die Phononen am X-Punkt überraschend. Der optische Zweig der Phononen hat am X-Punkt ein energetisches Minimum. Führt man nun das Argument der Aufweichung der Wellenvektoren  $\underline{k}$  auf, die aufgrund der räumlichen Beschränkung der Phononenwellenfunktion auf die Größe des Nanopartikels entsteht, so müsste sich eigentlich die Position des Streumaximums 2TO(X) leicht blauverschieben, da die Dispersion vom X-Punkt aus gesehen in alle Richtungen energetisch zunimmt (vergleiche Abbildung 4.4). Der Einfluss dieser energiereicheren Phononen wird allerdings dadurch beschränkt, dass die Zustanddichte vom X-Punkt aus zu höheren Energien abfällt. In den Ramanspektren sollte demnach lediglich eine sehr schwache Blauverschiebung zu beobachten sein.

Das Modell des phononischen Einschlusses (phonon confinement) kann demnach nicht der einzige Effekt sein, der die Position der Ramanlinien beeinflusst. Mindestens ein weiterer Effekt, der eine Rotverschiebung verursacht und den Effekt des phononischen Einflusses überdeckt, muss dazu beitragen, dass sich die Ramanlinie zweiter Ordnung insgesamt doch zu niedrigeren Energien verschiebt.

Mögliche Ungenauigkeiten in der Größenbestimmung der Partikel würden hierbei zwar quantitative Änderungen bewirken, könnten aber nicht den qualitativen Verlauf der gewonnenen Ergebnissen verändern.

Die gewonnenen Resultate deuten demnach an, dass die interatomare Wechselwirkung in Silizium-Nanopartikel komplizierter ist, als sie das Modell des phononischen Einschlusses annimmt. Eine Aufweichung dieser Wechselwirkung (softening) könnte die Rotverschiebung der Phononen am X-Punkt und die erhöhte Rotverschiebung der Phononen am  $\Gamma$ -Punkt erklären. Neuere Rechnungen, die den BOLS (bond-order-length-strength) Korrelationsmechanismus [Fedorenko2004] verwenden, zeigen, dass die Aufweichung der optischen Phononen auch durch eine Energieabsenkung der Atome in den Oberflächenschichten verursacht werden [Sun2005] können. Es zeigt sich also, dass die Ramanstreuung in Partikeln ein sehr komplexes Gebiet ist, von dem ein Effekt der phononische Einschluss ist, weitere Effekte aber auch ihren Betrag zu den Ramanresonanzen tragen.



**Abbildung 4.10:** Vergleich der beobachteten Ramanverschiebung des  $\text{TO}(\Gamma)$ -Phonons als Funktion des Partikeldurchmessers mit der Ramanverschiebung des  $2\text{TO}(X)$ -Streuprozess. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Ramanverschiebung des  $2\text{TO}(X)$ -Streuprozesses halbiert.

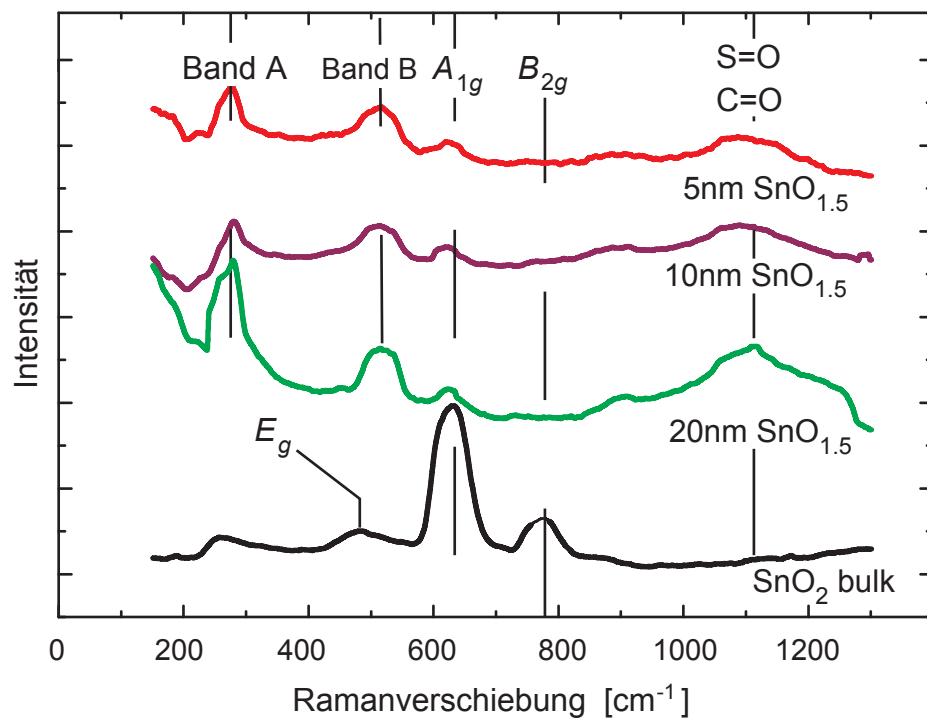
#### 4.4 Ramanspektroskopie an $\text{SnO}_{1,5}$ -Nanopartikeln

Volumenartiges Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) in der Rutilstruktur wurde bereits 1971 von Katiyar durch Ramanstreuung genau untersucht [Katiyar1971]. Dabei wurden folgende ramanaktive Moden des rutilen  $\text{SnO}_2$  gefunden: die  $E_g$ -Mode bei  $476 \text{ cm}^{-1}$ , die  $A_{1g}$ -Mode bei  $638 \text{ cm}^{-1}$ , die  $B_{2g}$ -Mode bei  $782 \text{ cm}^{-1}$  und die  $B_{1g}$ -Mode bei  $123 \text{ cm}^{-1}$ . Man vergleiche hierzu auch die Phononendispersion von  $\text{SnO}_2$  in Abbildung 4.14. Obwohl auch die  $B_{1g}$ -Mode ramanaktiv ist, ist sie in den meisten Fällen aufgrund ihrer sehr schwachen Intensität (drei Größenordnungen schwächer als die  $A_{1g}$ -Mode) nicht zu beobachten [Katiyar1971].

Die Ramanstreuung an nanoskopischem Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) wurde bereits in einer Reihe von Arbeiten diskutiert [Zuo1994, Yu1997a, Chen2004a]. Zuo et al. haben dabei neben den bekannten Streumaxima von volumenartigem Zinnoxid in ihren Messungen an nanoskopischem Zinnoxid zwei weitere Ramanstreuoresonanzen gefunden, die bei einer Ramanverschiebung von  $358 \text{ cm}^{-1}$  und  $572 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Sie bringen diese Maxima in Verbindung mit Oberflächenphononen [Zuo1994]. Auch die Ergebnisse von Yu et al. zeigen ähnliches. Sie beobachten in ihren Streuexperimenten zusätzliche Streumaxima bei  $358 \text{ cm}^{-1}$ ,  $574 \text{ cm}^{-1}$  und  $440 \text{ cm}^{-1}$  [Yu1997a]. Während sie die ersten beiden Maxi-

ma auch mit Oberflächenmoden in Verbindung bringen, schlagen sie für die Resonanz bei  $440\text{ cm}^{-1}$  vor, dass diese aufgrund von Sauerstofffehlstellen erscheinen könnte. Diese Fehlstellen könnten die für das Volumenmaterial ramanverbotene  $A_{2g}$ -Mode sichtbar machen, da sie die Symmetrie im System reduzieren. Scott [Scott1970] hat ein Modell von Matossi [Matossi1951] aufgegriffen und über Kraftkonstanten  $k$  für  $\text{SnO}_2$  die Frequenz der  $A_{2g}$ -Mode berechnet. Seine Berechnungen ergaben eine Energie von  $455\text{ cm}^{-1}$ , die im Rahmen des Modells von Matossi in guter Übereinstimmung mit der Messung von Yu [Yu1997a] ist und zeigt, dass Sauerstofffehlstellen verantwortlich sind für das Erscheinen dieser Linie.

Die Arbeit von Chen et al. aus dem Jahre 2004 [Chen2004a] über nanokristallines  $\text{SnO}_2$  gibt keinen Hinweis auf die zuvor erwähnten Streumaxima, sondern berichtet über eine Streuresonanz bei  $516,1\text{ cm}^{-1}$ , die zuvor nicht beobachtet worden ist. Diese Resonanz tritt nur bei den Partikeln auf, wenn sie direkt nach der Herstellung untersucht werden. Späteres Anlassen der Proben sorgt für ein Verschwinden dieses Maximums.



**Abbildung 4.11:** Ramanspektren von  $\text{SnO}_{1.5}$ -Nanopartikeln für Partikeldurchmesser von  $d = 5\text{ nm}$ ,  $d = 10\text{ nm}$  und  $d = 20\text{ nm}$ . Zum Vergleich ist auch das Ramanspektrum von volumenartigem  $\text{SnO}_2$  dargestellt.



Während die bisher diskutierten Arbeiten ausschließlich  $\text{SnO}_2$  untersucht haben, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Messungen an unterstöchiometrischem  $\text{SnO}_{1,5}$  durchgeführt. Die Partikel haben damit mit einem Sauerstoffgehalt von  $x = 1,5$ , im Vergleich zu den weiter oben diskutierten Arbeiten, eine erhöhte Konzentration von Fehlstellen. Die Ramanspektren der  $\text{SnO}_{1,5}$ -Partikel sollen im Folgenden näher diskutiert werden.

Abbildung 4.11 zeigt Ramanspektren für unterstöchiometrisches Zinnoxid mit einem Sauerstoffgehalt von  $x = 1,5$  für Partikel mit Durchmessern von  $d = 5\text{nm}$ ,  $d = 10\text{nm}$  und  $d = 20\text{nm}$ . Als Vergleich ist in dem Graphen zusätzlich das Ramanspektrum von volumenartigem  $\text{SnO}_2$  eingezeichnet.

In Abbildung 4.11 können leicht die Phononenmoden  $A_{1g}$ ,  $E_g$ , und  $B_{2g}$  aufgrund ihrer Position leicht identifiziert werden. Die  $E_g$ -Mode ist dabei nur im Ramanspektrum von volumenartigem (bulk)  $\text{SnO}_2$  vorhanden. Bei den Nanopartikeln werden ferner zwei weitere Bänder bei  $275\text{cm}^{-1}$  (Band A) und bei  $515\text{cm}^{-1}$  (Band B) beobachtet.

Während die  $A_{1g}$ - und  $B_{2g}$ -Moden leicht identifiziert werden können, ist dies für die Bänder A und B nicht so einfach. Band A ( $275\text{cm}^{-1}$ ) könnte einer stark verschobenen  $B_{1g}$ -Mode zugeordnet werden, Band B ( $515\text{cm}^{-1}$ ) mit der  $A_{2g}$ -Mode, die auch schon von Scott und Yu für nanoskopisches  $\text{SnO}_2$  gefunden wurde [Scott1970, Yu1997a]. Diese beiden Moden sind zwar im Volumenmaterial nur äußerst schwach bzw nicht ramanaktiv, könnten aber aufgrund der reduzierten Symmetrie aufgrund der Sauerstofffehlstellen in den Nanopartikeln ramanaktiv werden. Nach dem Modell von Matossi [Matossi1951] ist es jedoch nicht möglich, beide Schwingungsmoden zugleich der rutilen Gitterstruktur zuzuordnen. Damit wäre also entweder Band A oder Band B mit großer Wahrscheinlichkeit eine Schwingungsmode von Oberflächenzuständen, ähnlich wie sie von Zuo und Yu [Zuo1994, Yu1997a] für  $\text{SnO}_2$ -Partikel gefunden wurde.

Das Modell der Kraftkonstanten von Matossi liefert für die Rutilstruktur Gleichungen für jeden einzelnen Schwingungszustand. Im Folgenden soll dabei die Nomenklatur von Matossi übernommen werden, also  $\omega_1$  für die  $A_{1g}$ -Mode,  $\omega_2$  für die  $A_{2g}$ -Mode,  $\omega_3$  für die  $B_{1g}$ -Mode und  $\omega_4$  für die  $B_{2g}$ -Mode. Ferner wird folgende Substitution verwendet:

$$x := \frac{k''}{m} \quad (4.10)$$

$$y := \cos \psi \cdot \sin \psi, \quad (4.11)$$

Hierbei ist  $k''$  die Kraftkonstante der O-O Bindung und  $m$  die Masse eines Sauerstoffatoms.  $\Psi$  bezeichnet nach Matossi [Matossi1951] die Projektion des Bindungs-

winkels O–O–Sn in die (001)–Ebene (siehe Abbildung 4.12).

Damit ergeben sich für die Vibrationsmoden  $A_{1g}$  und  $B_{2g}$  nach [Matossi1951] folgende Gleichungen:

$$\omega_4^2 - \omega_1^2 = 16xy. \quad (4.12)$$

Im Folgenden soll nun der Ursprung der Bänder A und B näher untersucht werden. Um die Zuordnungen der einzelnen Moden einzugrenzen, soll zunächst der Fall betrachtet werden, dass Band A die  $B_{1g}$ –Schwingungsmode ist. Damit würde nach dem Modell von Matossi gelten:

$$\omega_3^2 = 4x(1 - 2y). \quad (4.13)$$

Zusammen mit Gleichung 4.12 ergibt sich damit ein Projektionswinkel  $\psi$  von  $\psi = 75,0^\circ$ .

Es wäre jedoch auch denkbar, Band B mit der  $A_{2g}$ –Mode zu identifizieren. Dies führt zu der Gleichung

$$\omega_2^2 = 4x(1 + 2y) \quad (4.14)$$

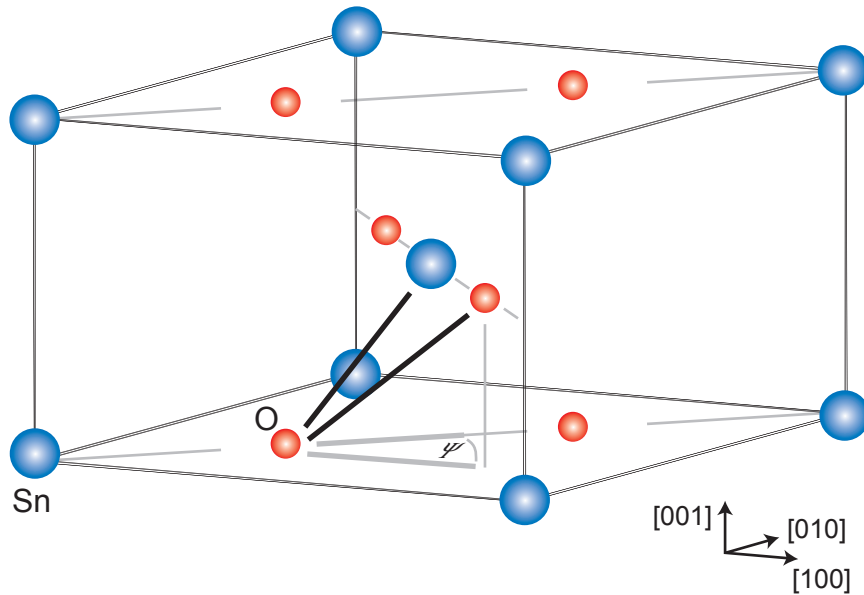
und zusammen mit Gleichung 4.12, zu einem Projektionswinkel von  $\psi = 78,3^\circ$ . Dieser unterscheidet sich von dem Projektionswinkel  $\psi$ , der unter der Annahme berechnet wurde, dass Band A die  $B_{1g}$ –Mode ist. Dies stellt einen Widerspruch dar und bedeutet, dass mindestens eine der beiden Zuordnungen falsch sein muss. Dass sich die beiden Winkel unterscheiden, ist auch nicht allzu verwunderlich, da das Gleichungssystem, bestehend aus drei Gleichungen mit den zwei Unbekannten  $x$  und  $y$ , überbestimmt ist.

Um die richtige Zuordnung zu erhalten, wird im Folgenden der Projektionswinkel  $\psi$  mit dem Projektionswinkel verglichen, der sich aus der Geometrie des  $\text{SnO}_2$  Kristalls ergibt.

Der Projektionswinkel  $\psi$  in Gleichung 4.11 ist nach Matossi [Matossi1951] definiert als der Projektionswinkel in der (001)–Ebene (vergleiche Abbildung 4.12) der O–O–Sn–Bindung. Für volumenartiges  $\text{SnO}_2$  kann der Winkel  $\psi$  einfach über die Geometrie des Gitters und der damit verbundenen Positionen des Zinnatoms und des Sauerstoffatoms berechnet werden. Die Zinnatome befindet sich an den Koordinaten  $(0, 0, 0)$  und  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , die Sauerstoffatome an den Koordinaten  $\pm(u, u, 0)$  und  $(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$ . Hierbei ist  $u = 0,307$  [Hellwege1982]. Damit ergibt sich folglich:

$$\psi = \arctan \frac{u}{\frac{1}{2} - u} = 57^\circ. \quad (4.15)$$

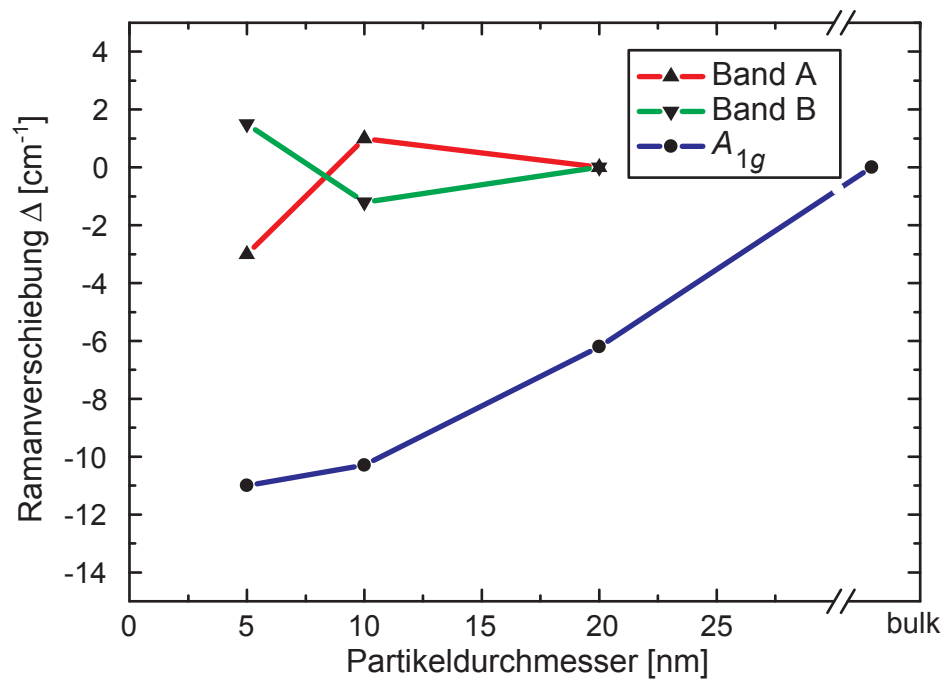
Nach den Ergebnissen aus der Röntgenbeugung, die zeigen, dass sich die Gitterkonstante bei den untersuchten Nanopartikeln nur sehr geringfügig vom Volumenmaterial



**Abbildung 4.12:** Einheitszelle des  $\text{SnO}_2$ . Die Zinnatome befinden sich an den Punkten  $(0,0,0)$  und  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , die Sauerstoffatome an den Positionen  $\pm(u, u, 0)$  und  $(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$ . Für volumenartiges  $\text{SnO}_2$  ist  $u = 0,307$ .  $\Psi$  ist der Projektionswinkel des Bindungswinkels  $\text{O}-\text{O}-\text{Sn}$  in die  $(001)$ -Ebene.

unterscheidet, ist es zweckmäßig anzunehmen, dass die Zuordnung der Ramanmoden, die zu einem Projektionswinkel  $\psi$  führen, der nahe an dem Winkel  $\psi$  des volumenartigen Zinnoxid liegt, richtig ist. Dies ist aber weder für  $\Psi = 75,0^\circ$  der Fall, noch für  $\Psi = 78,3^\circ$ . Die beiden beobachteten Bänder A und B bei  $275 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $515 \text{ cm}^{-1}$  sind damit höchstwahrscheinlich Streuresonanzen von Oberflächenphononen.

Im Folgenden soll näher untersucht werden, in wie weit der bei Silizium beobachtete Effekt des phononischen Einschlusses auch bei Zinnoxid beobachtet werden kann. Hierzu zeigt Abbildung 4.13 die relativen Energieverschiebungen der  $A_{1g}$ -Mode, des Energiebandes A und des Bandes B (Oberflächenphononen) in Abhängigkeit der Partikeldurchmesser  $d$ . Klar zu erkennen ist eine deutliche Größenabhängigkeit der Streuresonanz der  $A_{1g}$ -Mode. Die übrigen dargestellten Linien schieben nicht oder nur weniger als es die Auflösung der Messungen hergibt. Wie bei Silizium auch können diese Ergebnisse im Rahmen des Modells des phononischen Einschlusses näher analysiert werden [Richter1981, Campbell1986]. In diesem Modell werden die  $k$ -Werte der Phononen aufgeweicht, da durch den Einschluss der Phononen auf die Größe des Nanopartikels ein Mischen von  $k$ -Werten stattfindet. Für die Phononen am  $\Gamma$ -Punkt, die für die Ramanstreuung erster Ordnung von Bedeutung sind, bedeutet dies, dass sie



**Abbildung 4.13:** *Abhängigkeit der Ramanverschiebung als Funktion des Partikeldurchmessers. Dargestellt sind die Änderungen der Ramanverschiebungen für die A<sub>1g</sub>-Mode und für die Bänder A und B.*

den Charakter von Phononen annehmen, die etwas vom  $\Gamma$ -Punkt entfernt sind. Die energetische Verschiebung der Ramanresonanzen als Funktion der Partikelgröße wird nach diesem Modell folglich durch die Phononendispersion bestimmt. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten unterstöchiometrischen  $\text{SnO}_{1,5}$  Nanopartikel ist leider in der Literatur keine Dispersion vorhanden. Die Dispersionskurven liegen lediglich für  $\text{SnO}_2$  vor und sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Sie stammen aus Berechnungen von Katiyar et al. [Katiyar1971].

Für die  $A_{1g}$ -Mode findet sich ein Phononenast mit einer negativen Steigung in  $[100]$ -Richtung, wohingegen der Phononenast in  $[001]$ -Richtung sehr flach verläuft. Dies stimmt qualitativ gut mit der experimentell gefundenen Rotverschiebung der  $A_{1g}$ -Linie überein.

Die Moden der Bänder A und B, die mit Oberflächenphononen identifiziert wurden, schieben nicht als Funktion der Partikelgröße  $d$ . Eine Überprüfung dieses Verhaltens könnte nur durch theoretische Simulationen von unterstöchiometrischen  $\text{SnO}_{1,5}$ -Partikeln geschehen, die bisher in der Literatur nicht zu finden sind.

Durch die Experimente der Ramanspektroskopie an unterstöchiometrischem  $\text{SnO}_{1,5}$  konnte zwischen Phononenmoden im Partikelvolumen und zwischen Oberflächenmoden unterschieden werden. Während die Oberflächenmoden als Funktion der Partikelgröße  $d$  energetisch nicht verschieben, zeigt die  $A_{1g}$ -Mode eine Rotverschiebung mit abnehmender Partikelgröße  $d$ . Dies kann zum Teil durch den phononischen Einschlusseffekt erklärt werden.

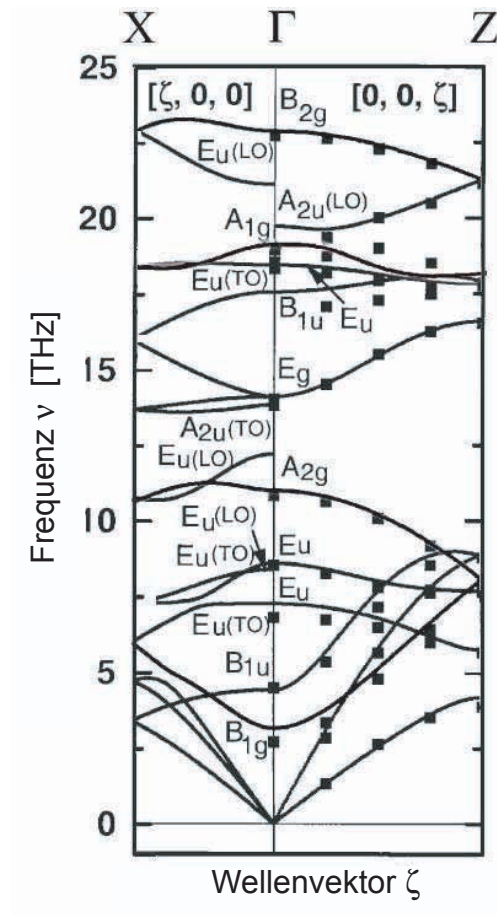


Abbildung 4.14: Phononendispersion von SnO<sub>2</sub> nach Katiyar et al.

# Kapitel 5

## Photolumineszenz–Spektroskopie

### 5.1 Einleitung

Im folgenden Kapitel sollen die Photolumineszenzeigenschaften von Silizium- und Zinnoxid–Nanopartikeln näher untersucht werden.

Silizium ist heutzutage der wichtigste Halbleiter überhaupt. Trotzdem war Silizium aufgrund seiner indirekten Bandlücke von wenig Interesse für optoelektronische Anwendungen. Dies hat sich für nanoskopisches Silizium seit der Entdeckung von Canham [Canham1990] stark verändert, der gezeigt hat, dass poröses Silizium eine effiziente Lichtemission im sichtbaren Spektralbereich und im nahen Infrarot zeigt. Seitdem hat Silizium als optisch aktives Material neues Interesse, sowohl in der Grundlagenforschung, als auch in der industriellen Anwendung hervorgerufen. Um ein genaues Verständnis über die Prozesse zu erlangen, die zu dieser, im Vergleich zum Volumenmaterial, verstärkten Lumineszenz führen, wurden viele Untersuchungen durchgeführt. Trotzdem fehlt bisher immernoch ein vollständiges und geschlossenes Bild der exzitonen Struktur in Silizium–Nanopartikeln. Besonders von Interesse ist hierbei auch die Feinstruktur der Exzitonen und die Bildung der sogenannten „dunklen Exzitonen“ und deren Einfluss auf die Photolumineszenzeigenschaften.

Oxidische Halbleiter wie ZnO und  $\text{SnO}_x$  haben in der letzten Zeit erhöhte Aufmerksamkeit gewonnen. Sie können als effektive optische Materialien dienen, die Licht im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich (UV–VIS) emittieren. Nanostrukturierte Materialien wie Nanopartikel sind dabei von besonderem Interesse, da sie als phosphorisierende Beschichtungen dienen können. Für diese Anwendungen können die Defektbänder, die durch Sauerstofffehlstellen entstehen, ausgenutzt werden, um ultraviolettes Licht in grünes (bei ZnO) oder rotes (bei  $\text{SnO}_x$ ) zu konvertieren. Im Vergleich zu organischen phosphorisierenden Materialien zeigen oxidische Halbleiter dabei eine erhöhte Langzeitstabilität. In dieser Arbeit wird daher die Lumineszenz von unterstöchiometrischen Zinnoxid mit Sauerstoffanteilen  $x$  von  $1,5 \leq x \leq 1,7$  näher als

Funktion der Partikelgröße  $d$  untersucht.

## 5.2 Mikro–Photolumineszenz Aufbau

Der Mikrophotolumineszenz–Messplatz besteht aus verschiedenen Anregungsquellen, einem konfokalen Mikroskop, einem optischen Kryostaten und ein Spektrometersystem mit verschiedenen Detektoren.

Abbildung 5.1 zeigt schematisch das verwendete Mikro–Photolumineszenz System.

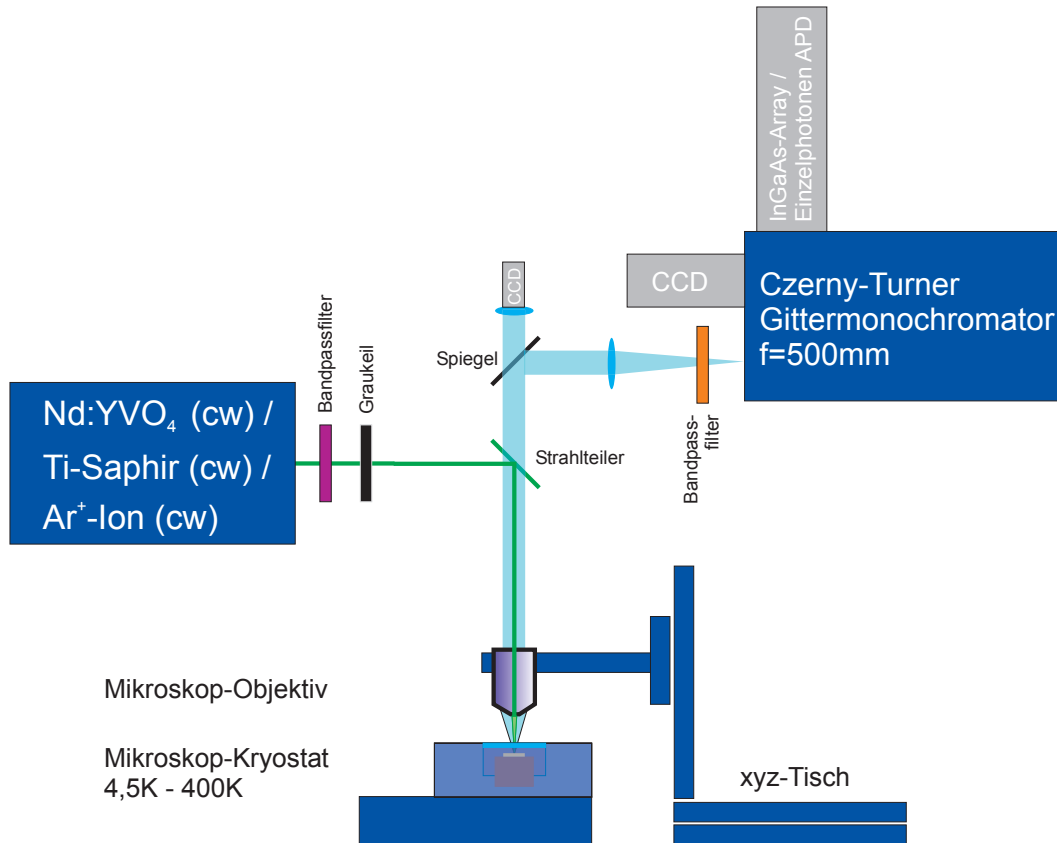
Die Probe wird auf den Kühlfinger eines optischen Mikroskop–Kryostaten geklebt. Der Kryostat der Firma *Janis* ist ein sogenannter *Continuous–Flow* Kryostat, durch den kontinuierlich flüssiges Helium strömt. In Verbindung mit einer eingebauten elektrischen Heizung und einem PID–Temperatursteuerelement können auf diese Weise Temperaturen im Bereich zwischen  $T = 4,5\text{K}$  und  $T = 400\text{K}$  eingestellt werden. Um tiefe Temperaturen zu erzeugen, ist es notwendig, dass der Probenraum evakuiert ist. Dies geschieht mit einer angeschlossenen Turbomolekularpumpe. Wichtig für die Messungen der Mikrophotolumineszenz ist außerdem, dass sich die Probe beim Aufwärmen und Abkühlen möglichst wenig bewegt, damit stets nur der gewünschte Ort der Probe im Brennpunkt des Mikroskops bleibt. Dies wird bei dem verwendeten Kryostatsystem dadurch erreicht, dass es einen zentralen Wärmetauscher besitzt. Damit bewegt sich die Probe bei Temperaturänderungen nicht unter dem Mikroskopobjektiv, solange sie zentral auf den Kühlfinger geklebt wurde.

Die Probe kann durch verschiedene Laser angeregt werden. Alle zur Verfügung stehenden Laser sind kontinuierlich strahlende Lasersysteme. Für die zeitaufgelösten Messungen, auf die in einem der folgenden Kapitel eingegangen werden soll, muss der Laserstrahl zusätzlich moduliert werden.

Als Anregungslaser stehen folgende Laser zur Verfügung:

- ein Neodym–Vanadat–Laser ( $\text{Nd:YVO}_4$ ) mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 532\text{nm}$  (*Verdi V6* von *Coherent*). Die Leistung dieses Lasers kann zwischen  $P = 10\text{mW}$  und  $P = 6,5\text{W}$  eingestellt werden. Er kann direkt zur Anregung der Probe verwendet werden oder als Pumplaser für den Titan–Saphir–Laser benutzt werden.
- ein Titan–Saphir–Laser von *Tekhnoscan*. Die Emissionswellenlänge dieses Lasers kann zwischen  $\lambda = 750\text{nm}$  und  $\lambda = 1100\text{nm}$  eingestellt werden. Er wird dabei durch den Neodym–Vanadat–Laser optisch gepumpt. Die Ausgangsleistung  $P$  ist wellenlängenabhängig. Seine maximale Ausgangsleistung hat er bei  $\lambda = 750\text{nm}$  mit  $P \approx 1\text{W}$ . Ferner steht für diesen Laser ein nichtlinear optischer Kristall zur Verfügung, der innerhalb der Laserkavität eingesetzt werden kann





**Abbildung 5.1:** Schematischer Aufbau des Mikro-Photolumineszenz-Messplatzes: Der Laserstrahl wird über einen Strahlteiler auf das Mikroskopobjektiv gelenkt, das den Laserstrahl auf die Probe fokussiert. Die Probe befindet sich in einem Kryostaten. Das Licht von der Probe wird wieder durch das Mikroskopobjektiv aufgesammelt und gelangt durch den Strahlteiler entweder auf eine CCD-Kamera, die die Oberfläche der Probe abbildet, oder über einen Spiegel zum Spektrometer.

und eine höhere Ordnung der Laserfrequenz erzeugt. Damit können Ausgangswellenlängen zwischen  $\lambda = 380\text{nm}$  und  $\lambda = 420\text{nm}$  mit maximalen Intensitäten von  $P \approx 40\text{mW}$  erzeugt werden.

- ein  $Ar^+$ -Ionenlaser (*Innova Sabre* von *Coherent*). Dieser Laser hat mehrere diskrete Laserlinien. Verwendet wurden hauptsächlich die Linien mit den Wellenlängen  $\lambda = 514,5\text{nm}$ ,  $\lambda = 488\text{nm}$  und  $\lambda = 351\text{nm}$ . Die Leistungen dieser Linien liegen alle drei in Bereichen über  $P = 1\text{W}$ .

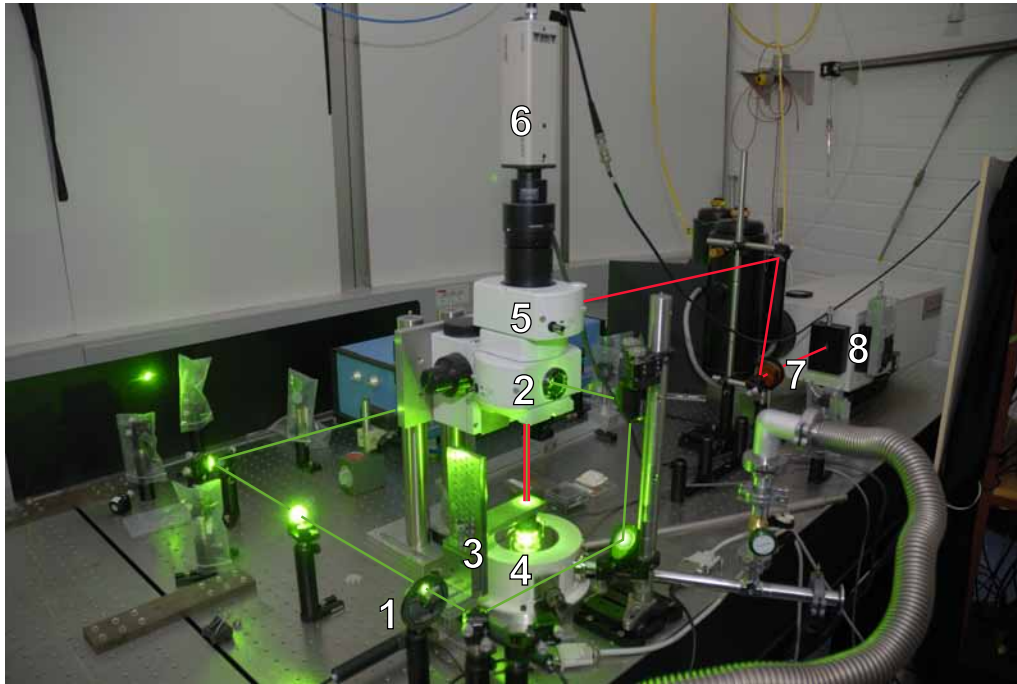
Das Anregungslaserlicht tritt aus dem Laser aus (vergleiche Abbildung 5.1) und wird auf dem optischen Tisch über verschiedene Umlenkspiegel zum Mikroskop geleitet. Dabei durchstrahlt der Laser sowohl einen Bandpassfilter, als auch einen Graukeil.

Der Bandpassfilter wird an jeden verwendeten Laser angepasst. Bei der Verwendung des Neodym–Vanadat–Lasers muss dafür gesorgt werden, dass nur das Licht mit  $\lambda = 532\text{nm}$  die Probe erreicht. Aus diesem Laser treten allerdings noch in sehr geringen Intensitäten Licht mit  $\lambda = 1064\text{nm}$  und  $\lambda = 808\text{nm}$  aus, die bei den sehr empfindlichen optischen Messungen schon das Spektrum überstrahlen würden. Diese Erscheinungen treten auch dann auf, wenn der Nd–YVO<sub>4</sub>-Laser als Pumplaser für den Titan–Saphir–Laser benutzt wird. Die Wellenlänge von  $\lambda = 1064\text{nm}$  ist die erste Laserordnung,  $\lambda = 808\text{nm}$  stammt von den Laserdioden, die den Nd:YVO<sub>4</sub>-Kristall optisch pumpen. Geeignete Bandpassfilter oder auch dielektrische Spiegel verhindern, dass Licht dieser unerwünschten Wellenlängen die Probe erreicht und somit vom Spektrometer detektiert wird. Bei der Verwendung des  $Ar^+$ -Ionenlasers sind die Bandpassfilter so anzupassen, dass nur eine der zahlreichen diskreten Emissionslinien des Lasers durchgelassen werden und die übrigen Plasmalinien unterdrückt werden.

Der anschließend im Strahlengang verwendete Graukeil dient zur weiteren Abschwächung der Laserintensität. Durch die Stellung dieses Keils kann dabei die Anregungsintensität sehr genau eingestellt werden.

Das Laserlicht (Abbildung 5.1) tritt in das Mikroskop ein und trifft dort auf einen Strahlteiler. Hierbei handelt es sich entweder um einen dielektrischen Spiegel, der unter  $\alpha = 45^\circ$  höchstreflektiv für  $\lambda = 532\text{nm}$  ist und sonst nahezu transparent ist, oder um eine Glasscheibe. Der dielektrische Spiegel kommt dann zum Einsatz, wenn der Neodym–Vanadat–Laser als Anregungsquelle benutzt wird, für alle anderen Anregungsquellen wird das Glasplättchen benutzt.

Der Laserstrahl wird durch den Strahlteiler auf das Mikroskop–Objektiv gelenkt. Hier stehen zwei Objektive (10x und 50x) mit großem Arbeitsabstand zu Verfügung. Der große Arbeitsabstand von 10–15mm ist erforderlich, da sich die Probe in dem Kryostaten unterhalb eines Fensters befindet, und somit der Abstand zwischen Probe



**Abbildung 5.2:** Foto des Mikro-Photolumineszenz Messplatzes: (1) rotierbarer Graukeil (2) Strahlteilereinheit (3) x-y-z-Tisch mit Mikroskopobjektiv (4) optischer Kryostat (5) Ablenkspiegeleinheit (6) CCD-Kamera zur Abbildung der Probenoberfläche (7) Kantenfilter (8) Spektrometer.

und Objektiv nicht zu klein gemacht werden kann. Ein zu kleiner Abstand der Probe zum Fenster des Kryostaten sorgt auch dafür, dass das Fenster durch Wärmeübertrag kalt wird und somit von außen beschlägt.

Der Laserstrahl wird nun von dem jeweils verwendeten Objektiv auf die Probe fokussiert. Dabei ergeben sich je nach Objektiv und Anregungslaser unterschiedlich große Durchmesser der Brennpunkte und damit auch unterschiedlich große Bereiche der Probe, die angeregt werden und spektral untersucht werden können. Für den Neodym–Vanadat–Laser mit einer relativen Beugungsmaßzahl  $M^2$  von  $M^2 = 1,1$  und einem Strahldurchmesser von  $D = 2,25\text{mm}$  ergeben sich nach der Formel [Eichler]

$$d = 1,27 \cdot f \cdot \lambda \cdot \frac{M^2}{D} \quad (5.1)$$

für die zwei zur Verfügung stehenden Objektive folgende Brennpunktdurchmesser  $d$ :

$$10\text{x-Objektiv mit } f=18\text{mm: } d = 5,9\mu\text{m}$$

und

$$50\text{x-Objektiv mit } f=3,6\text{mm: } d = 1,2\mu\text{m}.$$

Durch die Wahl der Objektive können folglich unterschiedlich große Bereiche auf der Probe angeregt werden. Die so angeregte Probe emittiert Licht (Photolumineszenz), welches durch dasselbe Mikroskopobjektiv wieder gesammelt und kollimiert wird (siehe Abbildung 5.1). Das so parallelisierte Lumineszenzlicht passiert danach den Strahlteiler und wird von einem metallischen Spiegel in Richtung Spektrometer reflektiert. Das Licht trifft auf eine Linse, die die zu analysierende Strahlung auf den Eingangsspalt des Gittermonochromators lenkt. Der Eingangsspalt hatte bei den durchgeführten Messungen eine Breite von  $b = 200\mu\text{m}$ . Bevor das Licht den Eintrittsspalt erreicht, passiert es noch einen Bandpassfilter, der verhindert, dass das Licht des Anregungslasers in das Spektrometer eintritt. Beim verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein abbildendes Spektrometer der Firma *Acton Research (Model 2500i)* mit einer Brennweite von  $f = 500\text{mm}$ . Es handelt sich hierbei um ein klassisches Czerny–Turner Spektrometer. Drei verschiedene Gitter stehen dabei zur Analyse des Lichts zur Verfügung: eines mit 600 Strichen pro Millimeter, eines mit 1200 Strichen pro Millimeter und ein drittes mit 1800 Strichen pro Millimeter. Als Detektoren sind eine stickstoffgekühlte CCD–Kamera und eine (In,Ga)As–Photodiodenzeile zur Verfügung. Für die zeitaufgelösten Messungen wurde zusätzlich ein Einzelphotonenzählwerk verwendet. Dabei handelt es sich um eine Silizium Avalanche–Photodiode der Firma *Perkin–Elmer*.

Zusätzlich bietet das aufgebaute Mikroskopsystem die Möglichkeit, die Oberfläche der Probe abzubilden. Dazu wird der metallische Spiegel aus dem Strahlengang herausgezogen und das von dem Mikroskopobjektiv kollimierte Licht auf den Chip einer CCD–Kamera abgebildet. So können unterschiedliche Stellen auf der Probe wiedergefunden werden und gesehen werden, welcher Bereich der Probe gerade vom Laser angeregt wird. Das Verfahren des Anregungspunktes auf der Probe geschieht durch Bewegen des Mikroskopobjektivs. Dieses wird durch einen x–y–Tisch, der von zwei Aktuatoren vom Computer aus gesteuert werden können, bewegt. Die Aktuatoren der Firma *Physik Instrumente (PI)* haben einen maximalen Verfahrweg von 16mm mit einer Auflösung von 100nm. Da das Mikroskopobjektiv relativ zum Laserstrahl bewegt wird, ist der maximale Verfahrweg allerdings durch den Durchmesser des Lasers bzw. den Durchmesser des Objektivs beschränkt. Eine Alternative wäre ein festes Objektiv und ein beweglicher Kryostat. Dieses würde aber aufgrund der Heliumzuführungen zu erhöhten Vibrationen und Drift führen.

Die Fokussierung der Probenoberfläche geschieht über eine Mikrometerschraube am x–y–z–Tisch, an dem das Mikroskopobjektiv befestigt ist.

Abbildung 5.2 zeigt ein Foto des Mikro–Photolumineszenz–Aufbaus. Auf dem abgebildeten Foto wurde in grün der Weg des Anregungslasers nachgezeichnet. In rot dargestellt ist die Ausbreitung des Photolumineszenzsignals. Man erkennt auf dem Foto der Abbildung 5.2 den verwendeten Graukeil (1), die Strahlteilereinheit (2), die das Laserlicht Richtung Mikroskopobjektiv lenkt, das an einen x–y–z–Tisch befestigte Mikroskopobjektiv (3) und den sich darunter befindlichen optischen Kryostaten mit eingebauter Probe (4). Ferner sieht man die Mikroskopeinheit, die den metallischen Spiegel enthält (5) und die CCD–Kamera, die bei herausgezogenem Spiegel die Probenoberfläche abbildet (6).

### 5.3 Zeitaufgelöste Photolumineszenz–Spektroskopie

Neben den spektralen Ergebnissen, die man mittels Photolumineszenzspektroskopie erhalten kann, können zeitliche Untersuchungen des Lumineszenzsignals weitere Aufschlüsse über wichtige physikalische Größen geben, die für das zu untersuchende System physikalisch relevant sind. Hierbei können in erster Linie Rückschlüsse auf relevante Zerfallsraten (strahlende oder nicht strahlende) der Probe und die damit verbundenen relevanten Zeitskalen und Lebenszeiten von beteiligten Energiezuständen gewonnen werden.

Um das zeitabhängige Photolumineszenzsignal der Probe zu untersuchen, ist es nötig, die Probe für eine Zeit  $\Delta t$  anzuregen und dabei das Ansteigen der Lumines-

zenzintensität während des Anregepulses und das anschließende Abfallen der Intensität nach dem Ende des Anregungspulses zu beobachten.

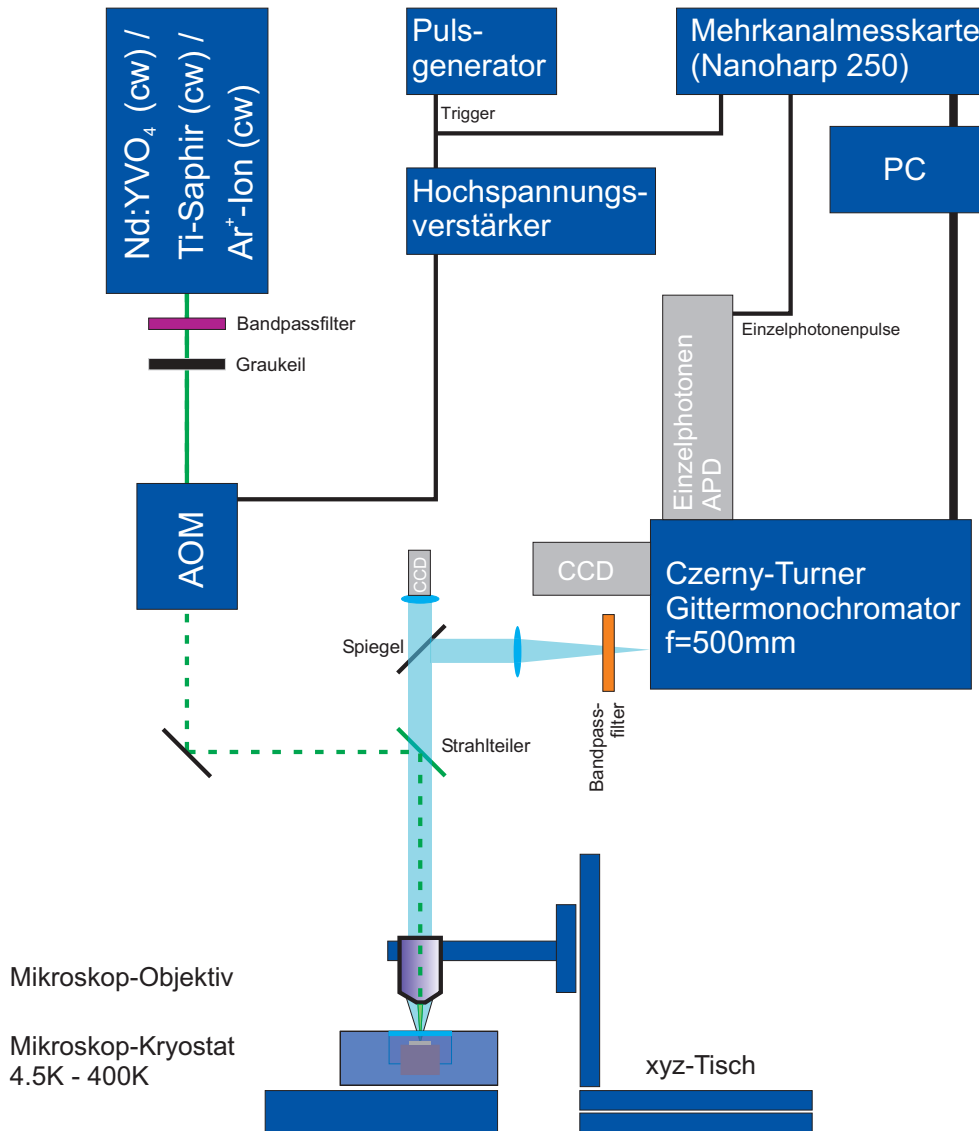
Prinzipiell wäre es hierbei denkbar, dass man die Intensität analog während einer gewissen Zeit vor und nach dem Anregepuls direkt misst und dabei das Ansteigen und Abfallen der Lumineszenz beobachtet. Dies funktioniert allerdings nur bei sehr starken Lumineszenzerscheinungen. Bei sehr schwachen Leuchterscheinungen der Probe, entweder weil die Probe selbst nur sehr schwach leuchtet, oder weil sie nicht stärker angeregt werden kann, gibt es bei dieser Vorgehensweise Probleme.

Treten bei einer Anregung nur wenige Photonen pro Sekunde aus der Probe aus, so macht sich die diskrete Quantisierung des Lichts bemerkbar und eine analoge Aufnahme der Intensität unmöglich.

In diesem Fall wird die Probe über mehrere Zyklen periodisch angeregt und mit Hilfe eines Detektors, der einzelne Photonen nachweisen kann, wird das zeitliche Intensitätsprofil rekonstruiert. Dabei wird zu jedem registrierten Photon die Zeit gemessen, die nach der Anregung vergangen ist und der Zähler des zu dieser Zeit gehörenden Zeitregisters um eins erhöht. Auf diese Weise lässt sich über viele Zyklen das Intensitätsprofil messen. Begrenzende Faktoren sind bei dieser Aufnahme der Daten lediglich die Zeitauflösung der Auswerteelektronik, die Geschwindigkeit und Effizienz des verwendeten Einzelphotonenzählwerkes und die Wiederholrate der Anregung.

Abbildung 5.3 zeigt schematisch den verwendeten Aufbau zur zeitaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie. Dieser Aufbau ähnelt sehr stark dem Aufbau der weiter oben beschriebenen klassischen Photolumineszenzspektroskopie, weist allerdings auch einige Besonderheiten und Unterschiede auf.

Da nur kontinuierlich strahlende Laser (cw) zur Verfügung stehen, muss die Intensität des Laserstrahls zeitlich moduliert werden. Hierzu wird in den Strahlengang ein akustooptischer Modulator (AOM) eingebaut. Dieser besteht aus einem Kristall, auf dessen Stirnfläche ein Piezoelement befestigt ist. Wird der Piezokristall zur Schwingung angeregt (bei dem verwendeten System schwingt der Piezo-Kristall mit einer Frequenz von  $f = 200\text{MHz}$ ), so werden Oberflächenwellen auf dem Fused Silica Kristall und damit eine örtliche Modulation des Brechungsindex  $n$  erzeugt. Die Oberflächenwellen laufen vom Piezo aus durch den optisch transparenten Kristall von einer Seite zur anderen. Um ein Echo der Schallwellen zu vermeiden, ist auf der anderen Seite ein Absorber aufgebracht. Durch die Schallwellen und der damit verbundenen örtlichen Modulation des Brechungsindex entsteht ein optisches Gitter, das den auftretenden Laserstrahl von seiner ursprünglichen Propagationsrichtung wegbeugt. Durch Ein- und Ausschalten der Schwingungen, die durch den Piezo-Kristall hervorgerufen werden, kann somit der Laserstrahl abwechselnd durchgelassen bzw. abgelenkt



**Abbildung 5.3:** Schematischer Aufbau des zeitaufgelösten Mikro-Photolumineszenz-Messplatzes: Der Anregungslaser wird durch einen akustooptischen Modulator (AOM) moduliert. Mittels der Mikroskopoptik wird das Anregungslicht auf die Probe, die sich im Kryostaten befindet, fokussiert. Das Lumineszenzlicht wird von demselben Objektiv gesammelt und durch das Mikroskop zum Spektrometer gelenkt. Dort wird es spektral zerlegt. Einzelne Photonen werden von der Avalanche Photodiode registriert und der Messkarte (Nanoharp 250) mitgeteilt. Diese wertet das zeitliche Eintreffen der Photonen in Bezug auf das Trigger-Signal aus und rekonstruiert das zeitliche Intensitätsprofil

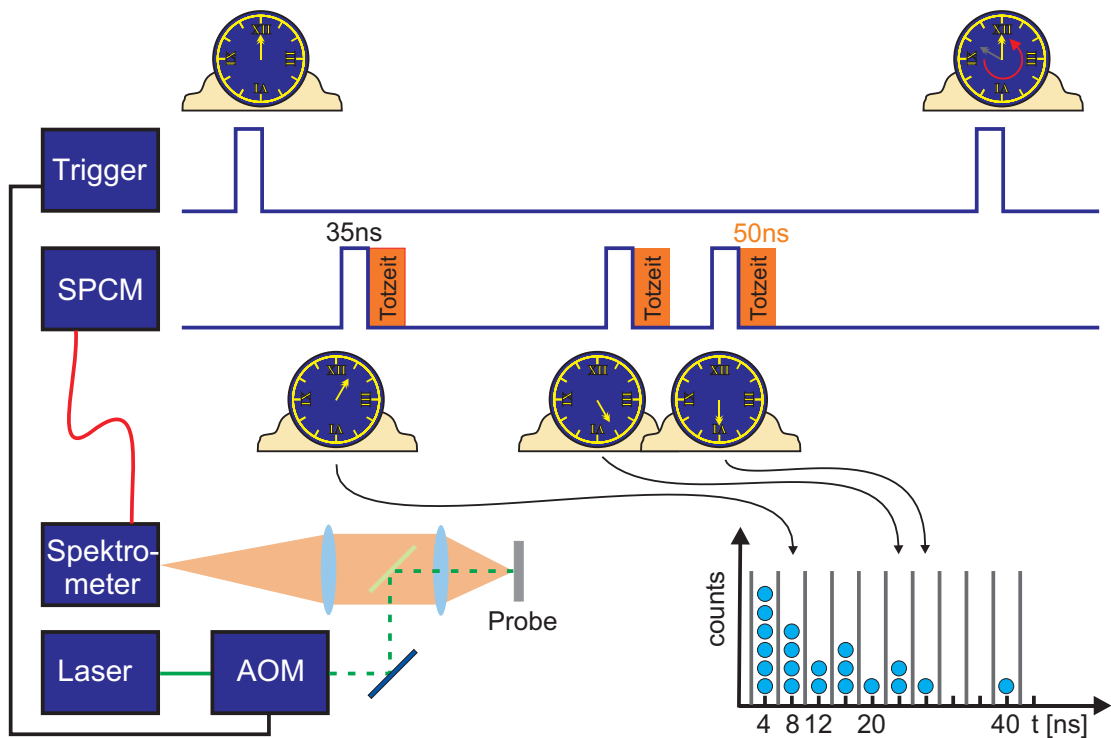
werden, so dass periodisch auftretende Pulse erzeugt werden. Der Piezo–Kristall wird getrieben von einer HF–Treibereinheit, die mit einer Frequenz von  $f = 200\text{MHz}$  arbeitet. Diese kann durch einen Trigger angesteuert werden. Das Triggersignal sorgt für das Ein– und Ausschalten der HF–Treibereinheit und somit indirekt für das Ablenken und Durchlassen des Laserstrahls. Über die Einstellungen des Triggers kann somit die Wiederholrate der Laserpulse und die Dauer der Pulse eingestellt werden. Hierbei sind aus physikalischen Gründen Grenzen für die Pulsdauer nach unten gegeben. Um ein effizientes Wegbeugen des Lasers zu garantieren, muss der Laser auf möglichst viele Gitterfurchen treffen. Die Anzahl der beleuchteten Gitterfurchen wird bestimmt durch den Strahldurchmesser des Lasers und der Dichte der Furchen, welche von der Periodizität des Brechungsindex abhängt. Je kleiner die Periodizität  $\lambda_S$  ist, desto mehr Furchen werden bei festem Strahldurchmesser getroffen. Hierbei gilt:

$$\lambda_S = \frac{c_S}{f}, \quad (5.2)$$

wobei  $c_S$  die Schallgeschwindigkeit im betrachteten Kristall ist und  $f$  die Frequenz des Piezokristalls. Diese Überlegungen lässt vermuten, dass eine möglichst große Wechselwirkungsfläche von dem Laserstrahl mit dem induzierten optischen Gitter am besten ist, der Strahldurchmesser folglich möglichst groß gehalten werden muss. Man muss allerdings auch bedenken, dass die Ein– und Ausschaltzeit der Pulse ebenfalls von der Größe der beleuchteten Fläche des AOM–Elementes abhängt. Beim Einschalten der Piezoschwingungen laufen die Oberflächenwellen mit der Geschwindigkeit  $c_S$  über die Oberfläche des transparenten Kristalls und durchlaufen den Laserstrahl. Die Zeit, die die Oberflächenwellen beim Einschalten brauchen, um den Laserstrahl mit dem Durchmesser  $D$  zu durchlaufen ist  $t = D/c_S$ . Diese Zeit bestimmt die Ein– und Ausschaltzeit des Akusto–Optischen–Modulators. Um Anstiegszeiten von wenigen 10ns zu erreichen, muss der Laserstrahl dabei auf eine Größe von ca.  $D = 75\mu\text{m}$  fokussiert werden. Diese Fokussierung erfordert die hohe Treiberfrequenz, um die Periodizität der Variation des Brechungsindex klein zu halten. Somit kann eine hohe Beugungseffektivität erreicht werden.

Das durch den AOM modulierte Laserlicht (siehe Abbildung 5.3) wird in das aufgebauete Photolumineszenzmikroskop eingekoppelt und über den Strahlteiler auf das Mikroskopobjektiv gelenkt. Dieses fokussiert das Licht auf die Probe, die sich im Kryostaten befindet. Das Lumineszenzlicht der periodisch angeregten Probe wird vom Mikroskopobjektiv gesammelt und kollimiert und anschließend über den metallischen Umlenkspiegel in das Spektrometer gelenkt. Das Spektrometer zerlegt das eintreffende Licht spektral. Die zeitliche Intensität einer am Spektrometer eingestellten Wellenlänge  $\lambda$  wird mittels einer Einzelphotonen Avalanche Photodiode registriert.





**Abbildung 5.4:** *Prinzipielles Messverfahren der zeitaufgelösten Photolumineszenz-Spektroskopie: Mit Hilfe eines akustooptischen Modulators wird ein gepulster Laserstrahl erzeugt, der auf die Probe fokussiert wird. Damit wird die Probe periodisch an- und abgeregt. Die emittierten Photonen der Probe werden auf das Spektrometer fokussiert und spektral analysiert. Das Spektrometer leitet somit Photonen bestimmter Energie zu einem Einzelphotonenzählwerk, das das Eintreffen einzelner Photonen registrieren kann und der Messelektronik mitteilt. Die Messelektronik ermittelt dann die Zeit, die nach dem Triggerpuls vergangen ist und erhöht den Zählwert des zu dieser Zeit entsprechenden Registers. Erfolgt erneut ein Triggerpuls, wird die interne Uhr wieder auf null gesetzt. Auf diese Weise lässt sich das zeitliche Intensitätsprofil der von der Probe emittierten Strahlung rekonstruieren.*

Eine Avalanche Photodiode ist eine p–n–Diode mit einer angelegten Spannung in Sperrrichtung, die in der Nähe der Durchbruchspannung der Diode liegt. Auf diese Weise können Ladungsträger, die durch Absorption von Photonen in der Verarmungszone entstehen, einen Lawineneffekt auslösen: Die Elektronen und Löcher werden auf Grund des starken elektrischen Feldes stark beschleunigt und setzen durch Stoßionisation weitere Ladungsträger frei. Auf diese Weise kann bereits ein einzelnes Photon eine Lawine von Ladungsträgern in der Größe von  $10^8$  freisetzen. Nach der Auslösung der Ladungslawine muss die Lawine wieder gestoppt werden. Dies kann aktiv oder passiv geschehen. In den meisten Fällen wird dies durch Absenken der Sperrspannung erreicht, die von einem Transistor gesteuert wird. In der Zeit, in der die Ladungslawine freigesetzt ist, ist der Detektor blind.

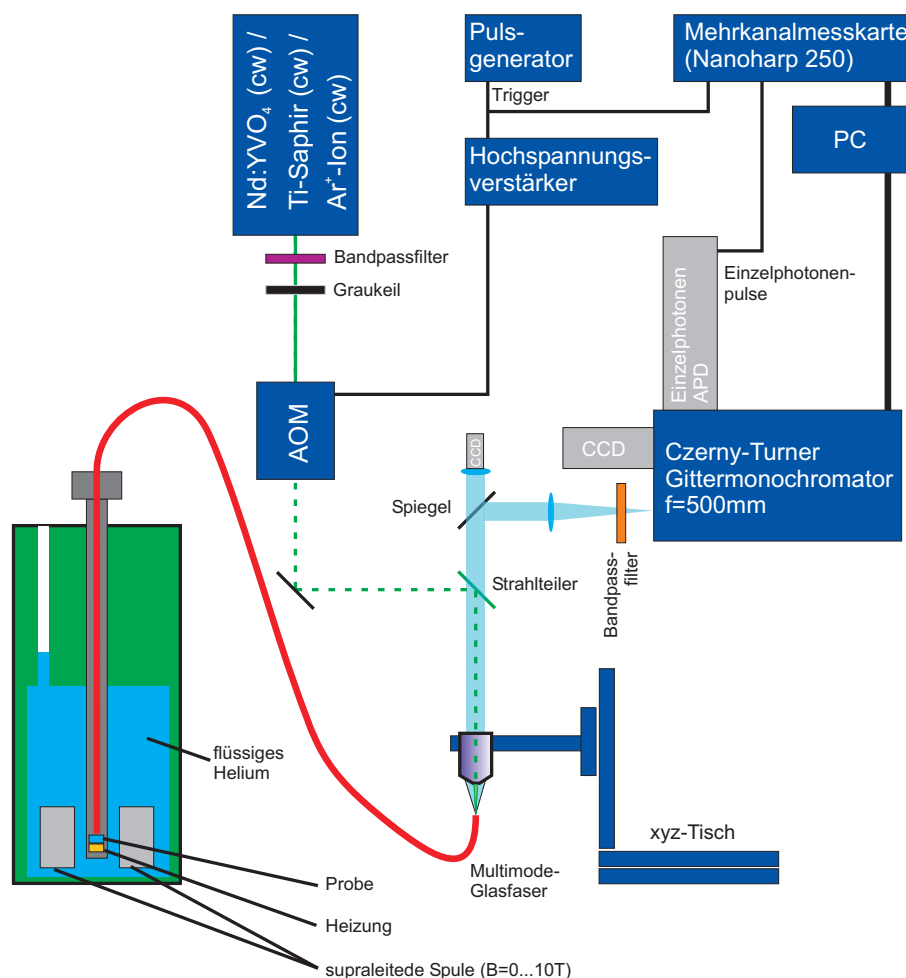
Die verwendete Einzelphotonen Avalanche Photodiode ist eine gekühlte Silizium APD der Firma *Perkin–Elmer*. Es handelt sich hierbei um das Modell *SPCM–AQR–14–FC*. Diese APD ist in der Lage, einzelne Photonen zu detektieren. Jedesmal, wenn ein Photon eine Ladungslawine auslöst, wird von der Elektronik des Einzelphotonenzählwerkes (SPCM) ein 35ns langer TTL–Puls der Amplitude 2,5V abgegeben, der von der Messkarte *Nanoharp 250* registriert wird. Nach der Registrierung eines einzelnen Photons und dem abgegebenen TTL–Puls ist die Diode noch weitere 50ns blind. Das Zählwerk hat eine maximale Quantenausbeute von 65% bei  $\lambda = 650\text{nm}$ . Die Dunkelzählrate beläuft sich auf weniger als 100 counts pro Sekunde.

Abbildung 5.3 zeigt das prinzipielle Messverfahren der zeitaufgelösten Spektroskopie. Ein Trigger steuert die gewünschte Wiederholrate, mit der die Probe durch den Laser periodisch angeregt werden soll und die gewünschte Pulslänge. Dieses Triggersignal wird sowohl dem Akkusto Optischen Modulator (AOM) zur Verfügung gestellt, der den kontinuierlichen Laserstrahl nach dem Verhalten des Triggers moduliert, als auch der Messkarte *Nanoharp 250*, die mit den Signalen des Einzelphotonenzählwerkes und dem Triggersignal das zeitliche Lumineszenzsignal rekonstruiert. Die verwendete Messkarte *Nanoharp 250* hat eine eingebaute Uhr, die jeweils beim Eintreffen eines Triggerpulses (aufsteigender Ast oder fallender Ast) auf  $t = 0$  zurückgesetzt wird. Ferner bekommt die Messkarte TTL–Eingangspulse vom Einzelphotonenzählwerk (SPCM). Diese Pulse haben eine Dauer von 35ns und eine Spannungsamplitude von  $U = 2,5\text{V}$ . Die Messkarte misst nun jeweils die Zeit, die während des Triggersignals bis zum TTL–Signal des Photonenzählwerkes vergangen ist und erhöht die Anzahl der registrierten Photonen in dem zu dieser Ankunftszeit gehörenden Register. Die Messkarte verfügt dabei über  $2^{18} = 262144$  Zeitregister, die einen minimalen zeitlichen Abstand von  $\Delta t = 4\text{ns}$  besitzen. Damit ist es möglich, bis zu einer Millisekunde mit einer zeitlichen Auflösung von 4ns zu messen. Durch Herabsetzen des Auflösungsvermögens der

Messkarte sind auch Messzeitintervalle von bis zu zwei Sekunden möglich.

Die verwendete Messkarte (*Nanoharp 250* von *PicoQuant*) ist dabei in der Lage, mehrere Photonenergebnisse pro Messperiode zu registrieren. Dies vermindert die benötigte Messzeit, insbesondere dann, wenn die Zerfallsraten klein sind und lange Periodendauern zwischen den Anregerpulsen herrschen. Über die zeitliche Korrelation der Impulse, die von der Avalanche Photodiode kommen, und dem Triggersignal kann über mehrere Anregungszyklen das Eintreffen einzelner Photonen gezählt und damit das zeitliche Intensitätsverhalten der Probe rekonstruiert werden.

## 5.4 Magneto-Photolumineszenz Spektroskopie



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung des Messaufbaus für zeitaufgelöste Magneto-Photolumineszenz Messungen

Die im vorherigen Kapitel beschriebene zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie kann mit einer Probe im Magnetfeld durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wird die Probe in einen Probenstab eingebaut, der in einen Kryostaten mit einer supraleitenden Spule eingelassen wird (vergleiche Abbildung 5.5). Der Probenstab ist evakuiert und anschließend mit wenig gasförmigem Helium geflutet. Das gasförmige Helium im Probenstab sorgt für eine thermische Ankopplung der Probe an das den Probenstab umgebende Helium. Je nach gewünschter Proben­temperatur wird demnach unterschiedlich viel Kontaktgas in den Probenstab eingelassen. Zusätzlich befindet sich im Probenstab unterhalb der Probe eine Temperatursensor und eine Heizung, mit der die Probe geheizt werden kann. Auf diese Weise können Temperaturen von  $T = 4\text{K}$  bis  $T = 300\text{K}$  eingestellt werden.

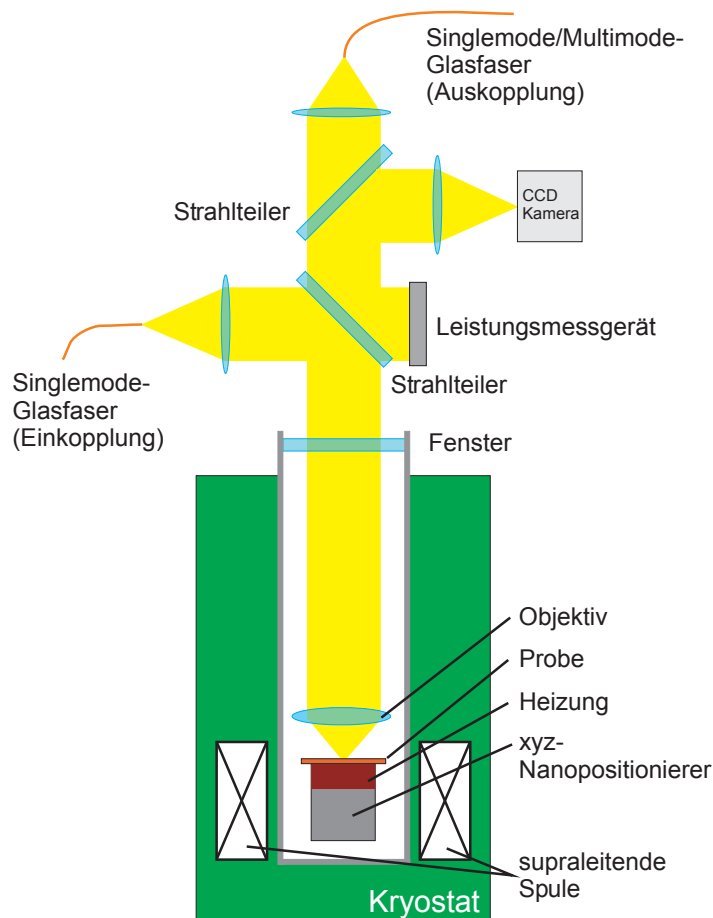
Der Probenstab befindet sich in einem Kryostaten mit einer supraleitenden Spule. Mit dieser Spule können magnetische Flussdichten von bis zu  $B = 10\text{T}$  erzeugt werden.

Abbildung 5.5 zeigt schematisch den Aufbau für die zeitaufgelösten Magneto-PL-Messungen. Er unterscheidet sich nicht wesentlich von den Mikro-PL-Messungen, mit dem einzigen Unterschied, dass sich unter dem Objektiv des Mikroskops nun nicht mehr die Probe, sondern eine  $600\mu\text{m}$  dicke Multimodefaser befindet. Die Multimodefaser wurde deshalb gewählt, um Verluste durch Ein- und Auskoppeln von Licht in die Faser zu minimieren. Die zeitaufgelösten Messungen erfordern ein Mindestmaß an Signalintensität — dies wird durch eine Multimodefaser begünstigt. Das vom AOM zeitlich modulierte Laserlicht wird durch das Mikroskopobjektiv auf die Glasfaser fokussiert. Das Licht läuft dann durch die Faser bis zur Probe, die sich im Probenstab am anderen Ende der Glasfaser befindet, und regt die Probe an. Durch dieselbe Glasfaser wird dann das Lumineszenzlicht wieder aufgesammelt. Dieses tritt divergent aus dem Ende der Faser aus und wird dann vom Mikroskopobjektiv kollimiert und über Umlenkspiegel zum Spektrometer geleitet (vergl. Abbildung 5.5).

Auf diese Weise lässt sich die zeitliche Dynamik der Photolumineszenz im Magnetfeld von bis zu  $B = 10\text{T}$  und bei Temperaturen zwischen  $T = 4\text{K}$  und  $T = 300\text{K}$  studieren.

Ein weiteres System, das zur Untersuchung der Photolumineszenz im Magnetfeld Verwendung fand, ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Hierbei handelt es sich um ein System, mit dem auch Mikro-Photolumineszenz Messungen im Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen möglich sind.

Bei dem in Abbildung 5.6 dargestellten Messaufbau wird das Laserlicht zunächst in eine Singlemodefaser eingekoppelt. Das in die Singlemodefaser eingekoppelte Licht verlässt die Faser am Einkoppelpport des Mikroskopkopfes wieder divergent und wird von einer Linse kollimiert. Um eine möglichst gute Kollimation des Laserlichts hinter



**Abbildung 5.6:** Schematische Darstellung des Mikro-Photolumineszenz-Aufbaus für Messungen im Magnetfeld: Das Anregungslicht des Lasers wird über eine Singlemode-Glasfaser dem Mikroskop zugeführt. Das Licht verlässt die Faser divergent und wird von einer Linse kollimiert. Anschließend wird der kollimierte Strahl durch einen Strahlteiler auf die Objektivlinse gelenkt, die den Laser auf die Probe fokussiert. Die Probe befindet sich auf einem xyz-Nanopositionierer, umgeben von einer supraleitenden Spule. Das von der Probe emittierte Licht wird von der Objektivlinse aufgefangen und passiert den ersten Strahlteiler. Ein Teil des Lichts wird dann vom zweiten, oberen Strahlteiler auf eine CCD-Kamera reflektiert, der Hauptteil des Lichts propagiert aber weiter nach oben und wird mit einer Linse auf die Kollimationsfaser fokussiert. Diese Faser leitet das Lumineszenzlicht dann weiter zum Spektrometer.

der Linse zu erhalten, muss der Durchmesser der Anregungsfaser möglichst klein sein. Daher wird eine Singelmodefaser als Anregungsfaser verwendet. Das kollimierte Laserlicht trifft auf einen Strahlteiler, der das Anregungslicht durch ein Fenster in den evakuierten und mit etwas He–Gas gefluteten Probenstab lenkt. Im Probenstab trifft der Laser auf eine Linse, die das Anregungslicht auf einen Kreis mit einem minimalen Durchmesser von ca.  $1\mu\text{m}$  fokussiert. Die Probe befindet sich im Probenstab auf einem Nanopositionierer der Firma *Attocube Systems*. Dieser ermöglicht es, die Probe in x– und y–Richtung nanometergenau zu bewegen sowie das Fokussieren des Laserstrahls auf die Probe. Der Probenstab ist in der Höhe der Probe von einer supraleitenden Spule umgeben, sodass am Probenort magnetische Flussdichten  $B$  von bis zu  $B = 10\text{T}$  erzeugt werden können. Die Probentemperatur wird wiederum durch eine Si–Diode gemessen. Eine eingebaute Heizung macht es möglich, die Probe bis  $T = 300\text{K}$  zu heizen. Das von der Probe emittierte Lumineszenzlicht wird von der Objektivlinse wieder aufgesammelt und kollimiert. Es passiert dann das Fenster des Probenstabs, den Strahlteiler und trifft dann auf einen zweiten Strahlteiler. Ungefähr zehn Prozent des Lichts wird von diesem Strahlteiler reflektiert und auf eine CCD–Kamera gelenkt, die dann die Probenoberfläche auf einem Kontrollbildschirm darstellen kann. Die restlichen 90 Prozent des Lichts passieren den Strahlteiler und werden, je nach gewünschter Ortsauflösung, auf eine Singlemode– oder auf eine Multimodeglasfaser fokussiert, die das Licht dann bis zum Spektrometer leitet.

Das hier dargestellte System machte es folglich möglich, Mikro–Photolumineszenz Messungen mit einer Ortsauflösung von ca.  $1\mu\text{m}$  im Magnetfeld durchzuführen. Ferner ist eine in–situ Kontrolle der Anregungsintensität möglich, da sich hinter dem Strahlteiler für die Laserstrahleinkopplung zusätzlich eine Photodiode befindet. Diese wurde zur Kontrolle der Stabilität der Anregungsleistung bei Messungen verwendet, bei denen die absoluten Intensitäten der Photolumineszenz im Magnetfeld ausgewertet werden sollten.

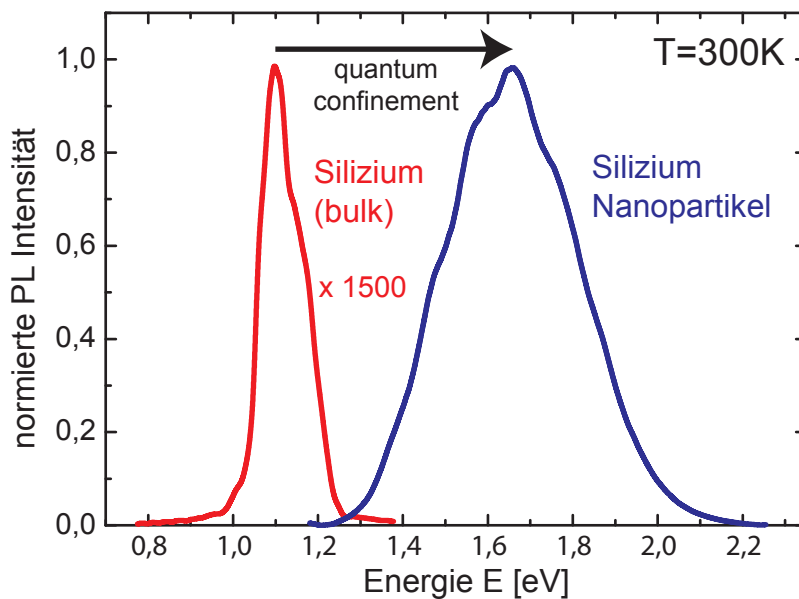
## 5.5 Photolumineszenzspektroskopie an Si–Nanopartikeln

### 5.5.1 Photolumineszenz von Silizium als Funktion der Größe und der Temperatur

Silizium als Volumenmaterial hat bei Zimmertemperatur eine Bandlücke von  $E_g = 1,12\text{eV}$ . Photolumineszenzerscheinungen sollten bei Silizium demnach im Infraroten stattfinden. Aufgrund der indirekten Bandlücke von Silizium ist diese Photolumineszenz allerdings sehr schwach, da optische Übergänge durch geeignete Phononen

assistiert werden müssen.

Abbildung 5.7 zeigt das Photolumineszenzspektrum von Silizium als Volumenmaterial (bulk) und von Silizium-Nanopartikeln. Die beiden Spektren sind unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen worden, die angezeigte Intensitäten wurden in Abbildung 5.7 normiert. Die Photolumineszenzintensität vom Volumenmaterial ist viel schwächer als die von den Nanopartikeln. Das Volumenmaterial wurde mit einem Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser ( $\lambda = 532\text{nm}$ ) mit einer Leistung von  $P = 800\text{mW}$  angeregt und mit einer (In,Ga)As-Photodiodenzeile als Detektor aufgenommen (Integrationszeit 10s). Das Spektrum der Silizium-Nanopartikel dagegen wurde bei einer Anregungsleistung von lediglich  $P = 10\text{mW}$  mit einer CCD-Kamera aufgenommen (Integrationszeit 1s). Neben der deutlich erhöhten Intensität der Photolumineszenz bei den Nanopartikeln im Vergleich zum Volumenmaterial zeigt sich ferner eine deutliche Verschiebung des Maximums zu höheren Energien. Außerdem ist das Spektrum der Nanopartikel deutlich breiter als das des Volumensiliziums (siehe Abbildung 5.7).



**Abbildung 5.7:** Vergleich eines Photolumineszenzspektrums von Silizium-Volumenmaterial (bulk) und Silizium-Nanopartikeln. Dargestellt ist die normierte Intensität über der Emissionsenergie. Zwischen dem Bulk-Silizium und den Nanopartikeln ist ein deutlicher Effekt des quantenmechanischen Einschlusses der Wellenfunktionen zu erkennen (quantum confinement).

Dass es sich bei der Photolumineszenz von Silizium-Nanopartikeln um einen Größeneffekt

handelt, wird durch die Graphen in Abbildung 5.8 bestätigt. Die Abbildung zeigt verschieden (normierte) Photolumineszenzspektren von Silizium–Nanopartikeln mit unterschiedlichen BET–Durchmessern [Brunauer1938]. Man erkennt deutlich, dass die Maxima der Photolumineszenzspektren mit kleiner werdenden Partikelgrößen zu höheren Energien verschieben. Dies ist ein klarer Hinweis auf quantenmechanische Einschlusseffekte und zeigt zugleich, dass der Ursprung der Photolumineszenz bei Silizium–Nanopartikeln durch Band–Band–Rekombination vonstatten geht und nicht durch Lumineszenz über eingeschlossene Defekte oder Störstellen. Wird der mittlere Durchmesser  $d$  der Partikel nur um 1,1nm verringert, so ergibt dies schon eine Verschiebung des Lumineszenzmaximums von  $\Delta\lambda = 120\text{nm}$ . Ein Zusammenhang zwischen der Partikelgröße  $d$  und der Emissionswellenlänge  $\lambda$  wurde zuerst von Delerue [Delerue1993] et al. veröffentlicht. Nach dem Model von Delerue kann die Energie der Photolumineszenz nach der Formel

$$E_{\text{PL}} = E_0 + \frac{3,73\text{eV}}{d[\text{nm}]^{1,39}} \quad (5.3)$$

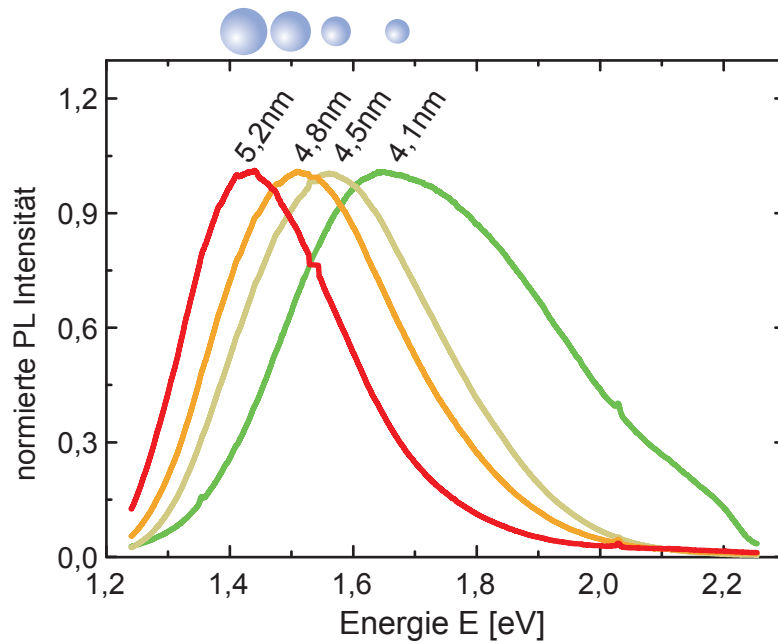
berechnet werden.

Aus den Daten in Abbildung 5.8 ist zusätzlich zu erkennen, dass die Spektren mit einer Halbwertsbreite von bis zu  $\text{FWHM} \approx 430\text{meV}$  sehr breit sind. Dies liegt daran, dass es sich bei den untersuchten Proben um Ensembleproben handelt. Die Durchmesser der Partikel gehorchen dabei einer logarithmischen Normalverteilung (vergleiche Kapitel 3.2). Unterschiedlich große Partikel in den Ensembles liefern demnach Beiträge zum Photolumineszenzspektrum bei unterschiedlichen Wellenlängen.

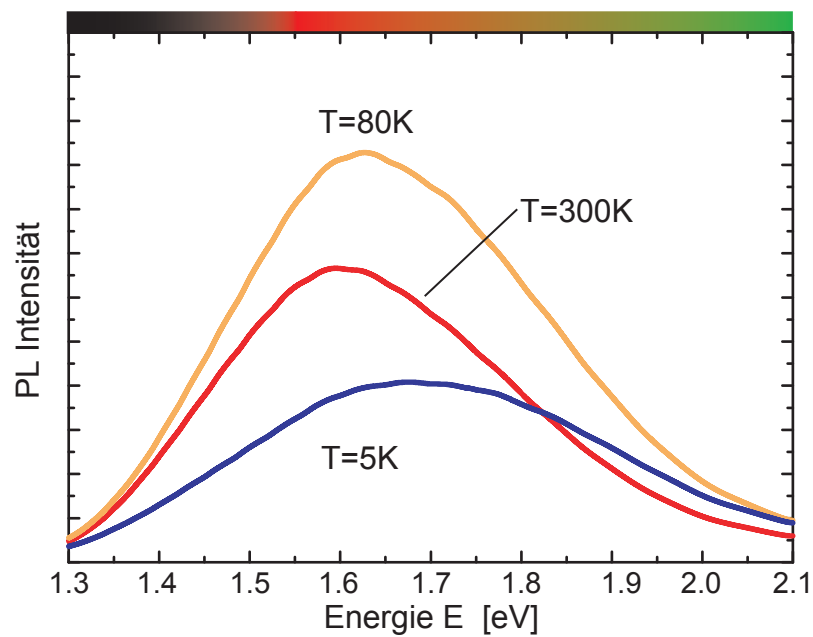
Abbildung 5.9 zeigt für drei verschiedenen Temperaturen  $T$  die Photolumineszenzspektren von einer Silizium–Nanopartikel Probe. Man erkennt, dass sowohl die Intensität der Lumineszenz von der Temperatur  $T$  abhängt, als auch die Position des Photolumineszenzmaximums. Die Position des Maximums verhält sich monoton: sie verschiebt mit abnehmender Temperatur  $T$  zu höheren Emissionsenergien  $E$ , was mit der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke zusammenhängt. Die Intensität dagegen ist für  $T = 80\text{K}$  größer als für  $T = 4\text{K}$  und  $T = 300\text{K}$ . Sie zeigt ein nichtmonotones Verhalten, das in der graphischen Auftragung in Abbildung 5.10 genauer analysiert wird [Luettjohann2007].

Die Intensität der Photolumineszenz als Funktion der Temperatur  $T$  zeigt bei Silizium–Nanopartikeln ein sehr interessantes Verhalten. Wie in Abbildung 5.10 dargestellt, nimmt die Intensität von  $T = 300\text{K}$  hin zu  $T = 80\text{K}$  zunächst zu, fällt dann aber mit weiter sinkender Temperatur  $T$  wieder stark ab. Die Intensität zeigt dabei ihr Maximum bei  $T \approx 80\text{K}$  und verschwindet für  $T \rightarrow 0\text{K}$  nicht.

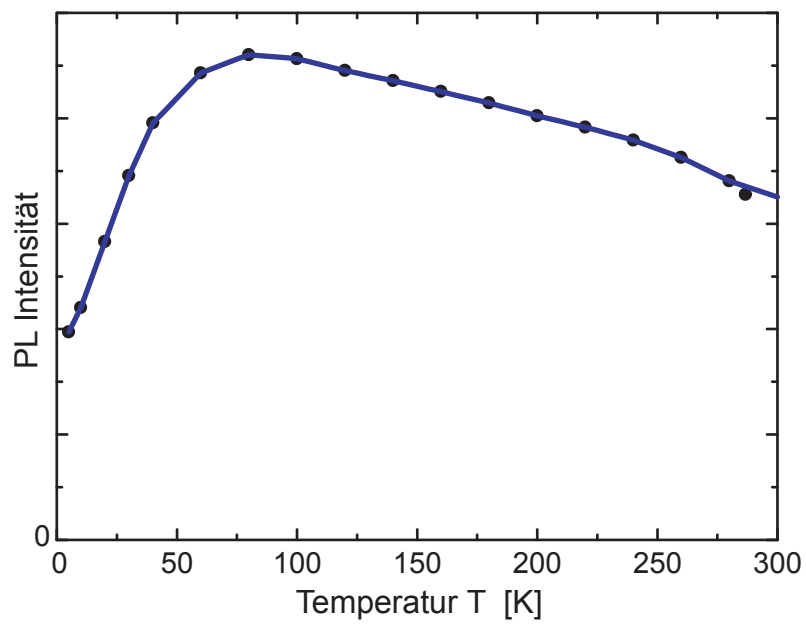




**Abbildung 5.8:** Photolumineszenzspektren von verschiedenen Proben von Silizium-Nanopartikeln mit jeweils unterschiedlichen mittleren Durchmessern  $d$ . Mit kleiner werdenden Partikeldurchmessern verschieben die Spektren hin zu größeren Photolumineszenzenergien, was mit dem quantenmechanischen Einschluss der Wellenfunktionen erklärt werden kann (quantum confinement).



**Abbildung 5.9:** Photolumineszenzspektren von Si-Nanopartikeln ( $d_{BET} = 4,5 \text{ nm}$ ) bei drei verschiedenen Temperaturen. Man erkennt, dass sowohl die Intensität, als auch die energetische Position der Photolumineszenz von der Temperatur  $T$  beeinflusst werden.



**Abbildung 5.10:** Intensität der Photolumineszenz als Funktion der Temperatur. Mit abnehmender Temperatur  $T$  steigt die PL-Intensität zunächst an, bis sie ihr Maximum bei  $T = 80\text{K}$  erreicht, fällt dann aber mit weiter abnehmender Temperatur wieder stark ab.

Dieses nichtmonotone Verhalten steht im Gegensatz zu anderen niedrigdimensionalen Systemen wie CdSe-, ZnSe/ZnS- oder Indiumarsenid-Quantenpunkten (vergleiche hierzu Arbeiten von [J.Kim1999, Y.Kim2003, Ru2003]), bei denen ein monotoner Anstieg der Photolumineszenzintensität mit abnehmender Temperatur  $T$  beobachtet wird.

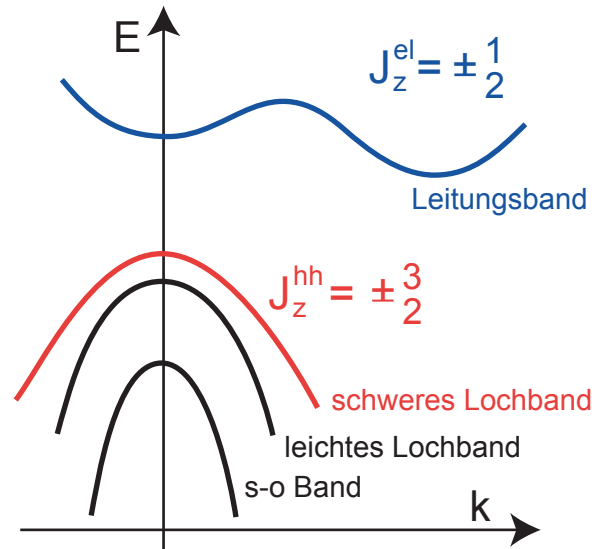
### 5.5.2 Die exzitonische Feinstruktur von Silizium

Um das anomale Verhalten der Lumineszenzintensität bei Silizium-Nanopartikeln zu verstehen, muss man die exzitonische Feinstruktur der Partikel betrachten. Dieser Ansatz wurde zuerst von Calcott et al. [Calcott1993] vorgeschlagen und von einer Reihe von anderen Gruppen benutzt [Brongersma2000, Kwack2003, Orii2003, Suemoto1994, Canzzanelli1999]. Die Annahme bei diesen Arbeiten war stets, dass sich der exzitonische Zustand in den Partikeln aufgrund von Austauschwechselwirkung aufspaltet in einen Singulett- und einen Triplett-Zustand mit unterschiedlichen Rekombinationszeiten  $R_S$  und  $R_T$ . Solange der energetisch niedriger liegende Zustand dabei eine geringere Rekombinationsrate  $R$  aufweist, kann das Modell das beobachtete Intensitätsverhalten erklären. Diese Arbeiten berücksichtigen allerdings nicht den Bahndrehimpuls der Exzitonen.

Der Gesamtdrehimpuls  $J$  der Elektronen bzw. der Löcher ergibt sich bei Silizium mit Hilfe der  $L$ - $S$ -Kopplung [Lipari1977, Trees1953] aus dem Bahndrehimpuls der Elektron bzw. der Löcher und dem jeweiligen Spin.

Abbildung 5.11 zeigt schematisch die elektronische Bandstruktur von Silizium-Nanopartikeln. Das elektronische Leitungsband hat einen Bahndrehimpuls  $L$  von  $L_e = 0$ , das Band der schweren Löcher (hh) hat einen Bahndrehimpuls von  $L_{hh} = 1$ . Die Entartung von leichten und schweren Löchern am  $\Gamma$ -Punkt ist in Nanopartikeln aufgehoben. Diese Aufhebung resultiert aus dem quantenmechanischen Einschluss. Da die Quantisierungsenergie mit dem Inversen der effektiven Masse  $1/m^*$  skaliert, haben die schweren und leichten Löcher am  $\Gamma$ -Punkt unterschiedliche Energien. Eine grobe Abschätzung mit Hilfe eines unendlich hohen Rechteckpotenzials und den effektiven Massen für schwere und leichte Löcher von Silizium ergibt eine Energiedifferenz von ungefähr  $\Delta E \approx 200\text{meV}$ . Hinzu kommt das dritte lochartige Band (s-o-Band), das auch schon im Volumenhalbleiter durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung abgespalten ist. In Silizium-Nanopartikeln sind für die Exzitonen damit nur die schweren Löcher und die Elektronen relevant.

Exzitonen in den Silizium-Nanopartikeln werden demnach aus Elektronen mit Spin  $S_e = 1/2$  und Bahndrehimpuls  $L_e = 0$  und schweren Löchern mit  $S_{hh} = 1/2$  und



**Abbildung 5.11:** Schematische Darstellung der elektronischen Bandstruktur bei Silizium-Nanopartikeln. Aufgrund des quantenmechanischen Einschlusses ist das schwere Lochband separiert vom leichten Lochband.

Bahndrehimpuls  $L_{hh} = 1$  gebildet. Mit der L-S-Kopplung ergibt sich demnach für den Gesamtdrehimpuls der Elektronen  $J_{el} = 1/2$ , was einer  $z$ -Komponente von  $J_{el}^z = \pm 1/2$  entspricht. Für den Gesamtdrehimpuls der schweren Löcher ergibt sich  $J_{hh} = 3/2$  mit den  $z$ -Komponenten von  $J_{hh}^z = \pm 3/2$ . Die leichten Löcher weisen  $z$ -Komponenten von  $J_{lh}^z = \pm 1/2$  auf. Es gibt demnach vier verschiedene Möglichkeiten, aus einem Elektron und einem schweren Loch ein Exziton zu bilden. Diese Möglichkeiten sind in Tabelle 5.1 aufgezeigt. Unter den vier verschiedenen Kombinationen befinden sich zwei Exzitonen mit Gesamtdrehimpuls  $|J_{exz}^z| = 2$  und zwei Exzitonen mit Gesamtdrehimpuls  $|J_{exz}^z| = 1$ . Die Zustände mit  $J_{exz}^z = \pm 1$  können unter Aussenden eines Photons, das ebenfalls  $J = \pm 1$  hat, strahlend zerfallen. Daher wird der Zustand mit  $J_{exz}^z = \pm 1$  als heller Zustand bezeichnet. Zerfällt der Zustand mit  $J_{exz}^z = \pm 2$ , reicht für die Drehimpulserhaltung die Emission eines Photons mit  $J = \pm 1$  nicht aus. Dieser Zustand wird daher als dunkel bezeichnet. Die exzitonischen Zustände spalten damit auf in einen energetisch tiefer liegenden dunklen Zustand ( $J_{exz}^z = \pm 2$ ) und einen energetisch höher liegenden, hellen Zustand ( $J_{exz}^z = \pm 1$ ) [Reboredo2000, Bayer2002]. Die Existenz dieser hellen und dunklen Feinstrukturzustände wurde bereits von Diener et al. [Diener1999] durch Ein- und Zweiphotonenabsorption bestätigt. Bei diesen Experimenten wurde die Photolumineszenz von Silizium-Nanopartikeln resonant durch

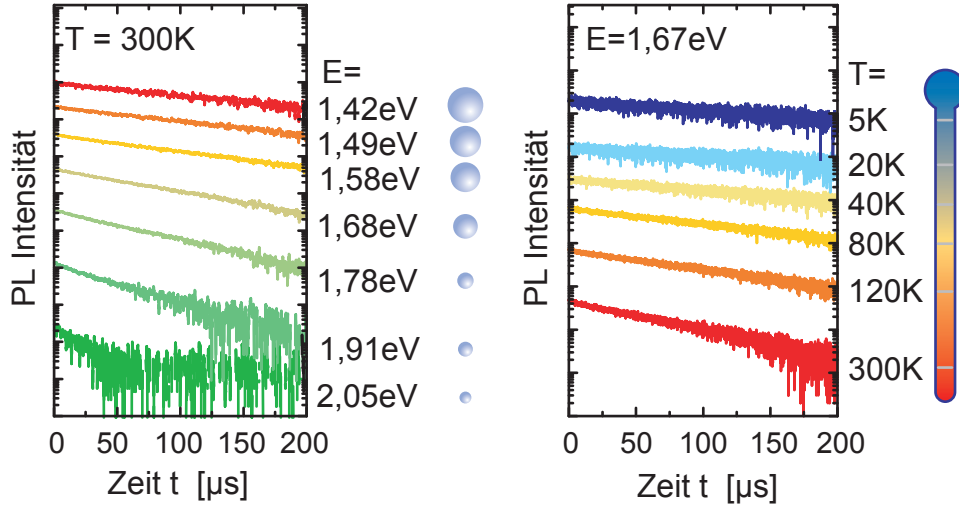
Photonen der Energie  $E$  bzw. durch je zwei Photonen der Energie  $E/2$  angeregt. Die zwei Photonen mit einer Gesamtenergie von  $2 \cdot E/2$  können nur Exzitonen mit Gesamtdrehimpuls  $J_{exz}^z = \pm 2$  erzeugen, da jedes Photon  $J = \pm 1$  trägt.

Elektron	Loch	Exziton		
$ \uparrow\rangle$	$ \uparrow\rangle$	$ \uparrow\uparrow\rangle$	$J_{exz}^z = +2$	(dunkles Exziton)
$ \downarrow\rangle$	$ \downarrow\rangle$	$ \downarrow\downarrow\rangle$	$J_{exz}^z = -2$	(dunkles Exziton)
$ \uparrow\rangle$	$ \downarrow\rangle$	$ \uparrow\downarrow\rangle$	$J_{exz}^z = -1$	(helles Exziton)
$ \downarrow\rangle$	$ \uparrow\rangle$	$ \downarrow\uparrow\rangle$	$J_{exz}^z = +1$	(helles Exziton)

**Tabelle 5.1:** Mögliche Bildung von Exzitonen in Silizium–Nanopartikeln. Über die Drehimpulse der Elektronen und der schweren Löcher ergeben sich die Gesamtdrehimpulse  $J$  der Exzitonen. Es existieren zwei helle Exzitonen und zwei dunkle exzitonische Zustände.

Abbildung 5.12 zeigt links den zeitlichen Zerfall der Photolumineszenz für eine feste Temperatur von  $T = 300\text{K}$  für verschiedene Emissionsenergien. Da verschiedene Emissionsenergien zu verschiedenen großen Partikeln gehören, kann aus dieser Auftragung die Zerfallszeit als Funktion der Partikelgröße  $d$  bestimmt werden. Man erkennt, dass bei einer Temperatur von  $T = 300\text{K}$  die Lumineszenz von größeren Partikeln eine größere Zerfallszeit aufweisen als bei kleineren Partikeln. Rechts in Abbildung 5.12 ist der zeitliche Zerfall der Lumineszenz in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  bei fester Emissionsenergie  $E$  dargestellt. Die Zerfallszeit nimmt mit fallender Temperatur  $T$  zu. Die Abbildung macht deutlich, dass die Zerfallszeit eine Funktion von Temperatur und Emissionsenergie oder Partikelgröße ist. Da die Zerfallszeit maßgeblich mitbeeinflusst wird von den Lebensdauern der beteiligten Exzitonenniveaus, kann eine genauere Analyse zum Verständnis der Feinstruktur der Exzitonen beitragen.

Abbildung 5.13 zeigt die Zerfallszeit  $\tau$  der Photolumineszenz für eine feste Emissionsenergie  $E = 1,67\text{eV}$  als Funktion der Temperatur  $T$ . Für tiefe Temperaturen hat die Zerfallszeit Werte von  $\tau \approx 200\mu\text{s}$ . Mit zunehmender Temperatur  $T$  nimmt sie monoton ab, bis sie dann bei Zimmertemperatur Werte im Bereich von  $\tau = 90\mu\text{s}$  annimmt. Diese Zerfallszeiten sind Größenordnungen höher als die, die bei direkten



**Abbildung 5.12:** (Links) Zeitlicher Zerfall der Photolumineszenz bei konstanter Temperatur für verschiedene Emissionsenergien und damit verschiedene Partikelgrößen. (Rechts) Zeitlicher Zerfall für eine konstante Emissionsenergie von  $E = 1,67\text{eV}$  bei verschiedenen Temperaturen

Halbleitern beobachtet werden [Adler1996]. Bei direkten Halbleitern werden typischerweise Zerfallszeiten von wenigen Nanosekunden beobachtet. Die vergleichsweise langen Zerfallszeiten bei Silizium-Nanopartikeln haben eine wichtige Konsequenz für die thermische Besetzung der Exzitonenniveaus, auf die später noch genauer eingegangen wird.

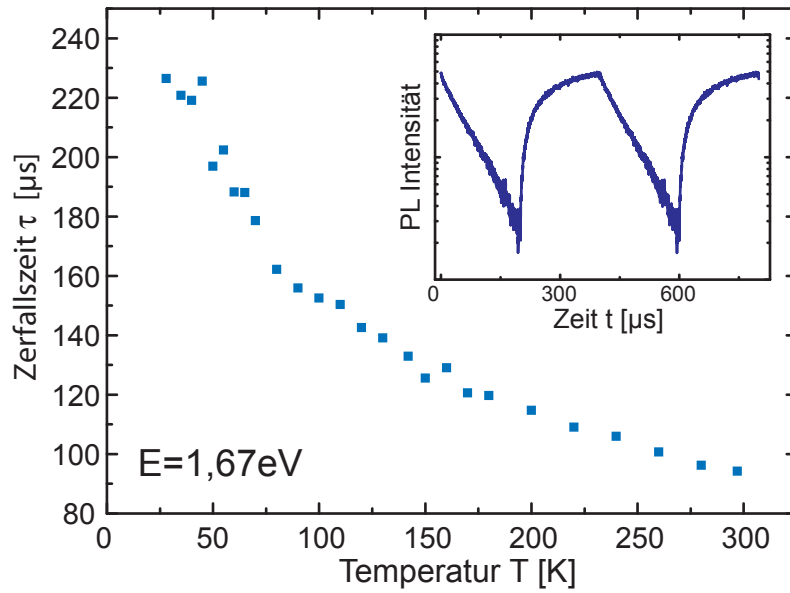
Aus der temperaturabhängigen Zerfallszeit  $\tau(T)$  kann die temperaturabhängige Rekombinationsrate  $R_{\text{PL}}(T)$  berechnet werden. Sie ist einfach das Inverse der Zerfallszeit  $\tau$  und setzt sich zusammen aus der strahlenden Rekombinationsrate  $R_{\text{R}}$  und der nichtstrahlenden Rekombinationsrate  $R_{\text{NR}}$

$$R_{\text{PL}} = \frac{1}{\tau} = R_{\text{R}} + R_{\text{NR}}. \quad (5.4)$$

Um die strahlende Rekombinationsrate  $R_{\text{R}}$  von der nichtstrahlenden Rekombinationsrate  $R_{\text{NR}}$  trennen zu können, kann die gemessene Abhängigkeit der Intensität der Photolumineszenz als Funktion der Temperatur  $T$  verwendet werden. Für diese Abhängigkeit gilt nämlich [Brongersma2000]:

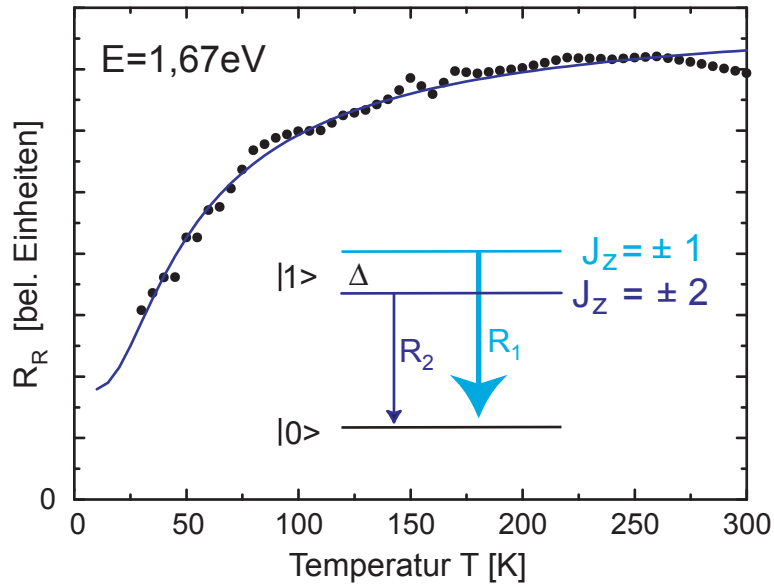
$$I(T) \propto \eta = \frac{R_{\text{R}}}{R_{\text{R}} + R_{\text{NR}}}. \quad (5.5)$$

Die Intensität der Photolumineszenz ist proportional zur Quantenausbeute  $\eta$ , die dem



**Abbildung 5.13:** Zerfallszeit  $\tau$  der Photolumineszenz als Funktion der Temperatur  $T$  für eine konstante Emissionsenergie von  $E = 1,67\text{eV}$ . Die Zerfallszeit fällt mit steigender Temperatur  $T$  monoton ab und beinhaltet strahlende sowie nichtstrahlende Rekombinationsprozesse. Der Graph oben rechts zeigt die zeitliche Intensität der Lumineszenz bei modulierter Laseranregung.





**Abbildung 5.14:** Strahlende Rekombinationsrate  $R_R$  als Funktion der Temperatur  $T$ . Bei tiefen Temperaturen  $T$  wird die strahlende Rekombinationsrate  $R_R$  durch den unteren Zustand mit  $J_z = \pm 2$  bestimmt. Mit zunehmender Temperatur  $T$  wird dann zunehmend auch der obere Zustand mit  $J_z = \pm 1$  besetzt, der eine erhöhte Rekombinationsrate  $R_1$  aufweist. Beide Feinstrukturniveaus sind durch eine Energie  $\Delta$  voneinander getrennt.

Verhältnis aus strahlender Rekombination zur Gesamtrekombination entspricht. Multipliziert man also die Funktion  $I(T)$  mit der gemessenen Rekombinationsrate  $R_{\text{PL}}(T)$ , so bekommt man eine Abhängigkeit, die proportional zur strahlenden Rekombinationsrate  $R_{\text{R}}$  ist [Brongersma2000]. Die so erhaltene Abhängigkeit ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Mit zunehmender Temperatur  $T$  steigt die strahlende Rekombinationsrate  $R_{\text{R}}$  an.

Abbildung 5.14 zeigt zusätzlich schematisch die exzitonische Feinstruktur in Silizium–Nanopartikeln. Das helle Exzitonenniveau mit  $J_z = \pm 1$  und das dunkle Exzitonenniveau mit  $J_z = \pm 2$  sind um eine Energie  $\Delta$  voneinander getrennt. Beide Niveaus sind zweifach entartet und besitzen unterschiedliche Rekombinationsraten  $R_1$  und  $R_2$ . Das dunkle Niveau liegt dabei energetisch tiefer als das helle Niveau [Reboredo2000].

Der Grund dafür, dass die strahlende Rekombination mit der Temperatur zunimmt, liegt also daran, dass mit zunehmender Temperatur  $T$  die Besetzung des oberen, hellen Niveaus zunimmt.

Die Rekombinationsrate  $R_{\text{R}}$  kann unter Berücksichtigung der Entartungen der beiden beteiligten Zustände als gewichteter Mittelwert aus den Rekombinationsraten  $R_1$  und  $R_2$  berechnet werden. Dazu wird die Besetzung der Niveaus mittels einer Boltzmannstatistik beschrieben [Brongersma2000, Califano2005]. Damit ergibt sich für die strahlende Rekombinationsrate  $R_{\text{R}}$ :

$$R_{\text{R}} = \frac{2R_2 + 2R_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta}{k_b T}\right)}{2 + 2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta}{k_b T}\right)}. \quad (5.6)$$

Passt man die Parameter in Gleichung 5.6 mit Hilfe der Daten aus Abbildung 5.14 an, so erhält man das Verhältnis der beiden Rekombinationsraten  $R_1/R_2$  sowie die Größe der energetischen Lücke zwischen den beiden Feinstruktur-niveaus. Die Auswertung der Daten ergibt eine Energielücke  $\Delta$  von  $\Delta = 5,8\text{meV}$  und ein Verhältnis der beiden Rekombinationsraten von  $R_1/R_2 = 8$  [Luettjohann2007].

Die energetische Aufspaltung  $\Delta$  wird maßgeblich bestimmt durch die kurzreichweitige Austauschwechselwirkung, die durch die Wahrscheinlichkeit bestimmt wird, das Elektron und das Loch an derselben Position zu finden [Bayer2002].

$$\Delta \approx E_{ex} = E_{ex}^{bulk} \cdot \pi a_B^3 \cdot \int d^3r \left| \Psi_{exc}(\vec{r}_e = \vec{r}_h) \right|. \quad (5.7)$$

Hierbei bezeichnet  $E_{ex}^{bulk}$  die Austauschenergie beim Volumenmaterial,  $\Psi_{exc}$  die Wellenfunktion des eingeschlossenen Exzitons und  $a_B$  den Bohr'schen Radius. Die erhaltene Energielücke von  $\Delta = 5,8\text{meV}$  ist dabei in guter Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen [Feng2003].

Das erhaltene Verhältnis von  $R_1/R_2$  ist außergewöhnlich klein, wenn man sich die Gesamtdrehimpulse der beteiligten Exzitonen und die optischen Auswahlregeln vor Augen führt. Das „dunkle“ Exziton mit  $J^z = \pm 2$  sollte aufgrund von Drehimpulserhaltung keinerlei Lumineszenz zeigen. Damit wäre  $R_2=0$  und das Verhältnis von  $R_1/R_2$  unendlich hoch.

Die Tatsache, dass beide Rekombinationsraten von gleicher Größenordnung sind, hängt mit dem indirekten Charakter der Bandlücke von Silizium zusammen. Optische Übergänge in Silizium erfordern die Teilnahme eines zusätzlichen Phonons am Übergangsprozess, um die Erhaltung des *linearen* Impulses zu gewährleisten. Es handelt sich hierbei demnach um einen Prozess zweiter Ordnung. Zusätzlich muss auch der *Drehimpuls* beim Übergangsprozess erhalten bleiben.

Für die hellen Exzitonen mit  $J^z = \pm 1$  bedeutet dies, dass der optische Übergang nur unter Emission oder Absorption eines Phonons geschehen kann, das die lineare Impulserhaltung gewährt. Da der Drehimpuls vom Photon übernommen wird, müssen also Phononen mit Gesamtdrehimpuls von  $J = 0$  teilnehmen.

Beim Übergang des dunklen Exzitons mit  $J^z = \pm 2$  muss der Gesamtdrehimpuls auf das Photon und auf das Phonon, welches ebenfalls für die Erhaltung des linearen Impulses sorgt, verteilt werden.

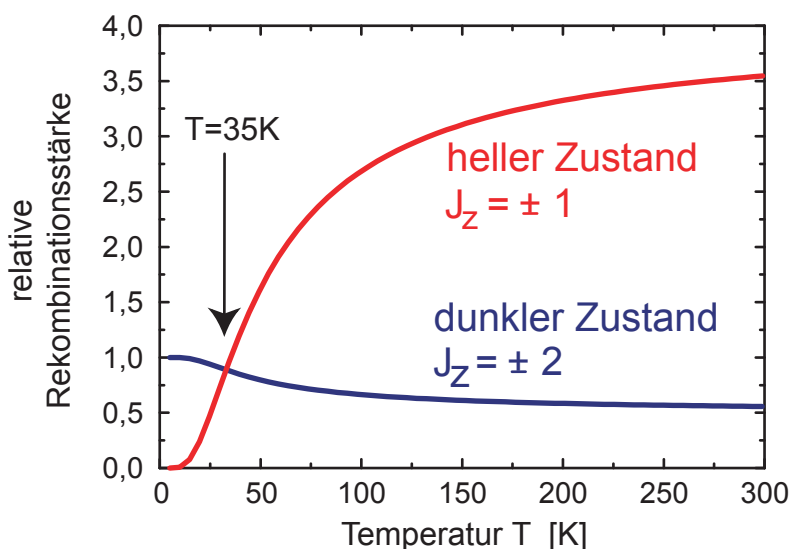
Wie auch schon von Efros et al. [Efros1996] und Nirmal et al. [Nirmal1995] für CdSe-Nanopartikel vorgeschlagen, müssen also für die Erhaltung des Drehimpulses Phononen beteiligt sein. Beide Übergänge, sowohl der des hellen Exzitions, als auch der des dunklen Exzitons, benötigen somit schon wegen der Erhaltung des linearen Impulses die Teilnahme von Phononen. Dies erklärt, warum die beiden Rekombinationsraten des hellen und des dunklen exzitonischen Zustandes von der gleichen Größenordnung sind.

Das erläuterte Modell kann folglich die Intensität als Funktion der Temperatur  $T$  erklären. Während bei Systemen wie CdSe-, ZnS- oder InAs-Quantenpunkten eine monotone Zunahme der Lumineszenzintensität  $I$  mit abnehmender Temperatur  $T$  zu beobachten ist, zeigen Si-Nanopartikel ein nichtmonotones Verhalten.

Wird die Temperatur kleiner, so fällt die Intensität ab einer Temperatur von  $T = 80\text{K}$  wieder ab, da die Besetzung des schwächer leuchtenden Niveaus, das energetisch niedriger liegt, zunimmt. Daraus resultiert das anomale Temperaturverhalten in der Lumineszenz bei Silizium-Nanopartikeln. Die dennoch endlich große Rekombinationsrate aus dem unteren Niveau erklärt auch, dass die Intensität für  $T \rightarrow 0$  nicht ganz verschwindet.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Beobachtung, dass dieses nichtmonotone Temperaturverhalten bei Silizium-Nanopartikeln beobachtet wird, bei anderen halbleit-

tenden Quantenpunkten aber, wie selbstorganisierten (In,Ga)As–Quantenpunkten, in denen auch eine solche Feinstrukturaufspaltung der exzitonischen Niveaus erwartet wird [Bayer2002], ein monotonen Verhalten der Intensität als Funktion der Temperatur bekannt ist. Dies liegt daran, dass diese direkten Halbleitersysteme exzitonische Lebensdauern haben, die Größenordnungen kleiner sind, als die Lebensdauern bei Silizium–Nanopartikeln [Adler1996]. Bei diesen Systemen mit direkter Bandlücke kann ein thermisches Gleichgewicht gar nicht erreicht werden. Bei den Silizium–Partikeln sind die Lebenszeiten jedoch so groß, dass das System genügend Zeit hat, sich durch Spin–Streuprozesse zu thermalisieren. Damit ist auch nur für solche Systeme die Boltzmannartige Besetzung der Exzitonenzustände zweckmäßig.



**Abbildung 5.15:** Relative Rekombinationsstärke des dunklen und des hellen Zustandes. Unterhalb von  $T = 35\text{K}$  dominiert die Emission von Photonen aus dem dunklen Zustand, oberhalb von  $T = 35\text{K}$  die Emission aus dem hellen Zustand.

Zur Interpretation aller hier aufgeführten Ergebnisse sei der Hinweis erlaubt, dass es sich bei den isolierten Nanopartikeln, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind, um ein ideales System handelt, um die exzitonische Feinstruktur zu untersuchen. Andere Systeme, wie sie beispielsweise in [Brongersma2000] und [Calcott1993] beschrieben werden, werden maßgeblich von der Unordnung in diesen Systemen mitbestimmt. Diese Unordnung führt dabei zu einem gestreckten exponentiellen Abfall der Lumineszenz ( $I(t) = I_0 \cdot \exp[-(t/\tau)^\beta]$ ), was die Bestimmung der Zerfallszeiten  $\tau$

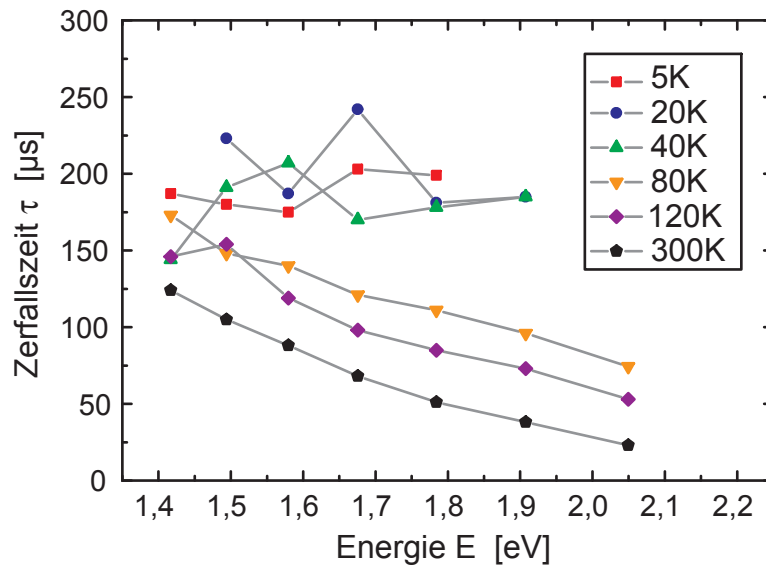
aufgrund der Unsicherheit im Streckungsexponenten  $\beta$  erschwert und unsicher macht. Die in dieser Arbeit untersuchten Partikel zeigen dagegen einen einfachen exponentiellen Zerfall der Lumineszenz mit der Zeit.

Mittels des oben beschriebenen Modells für die thermische Besetzung der Exzitonfeinstrukturniveaus und der damit verbundenen gewichteten Rekombinationsrate, kann auch die gesamte Rekombinationsrate für jedes Niveau einzeln berechnet werden. Abbildung 5.15 zeigt die relative Rekombinationsstärke aus den beiden hellen Zuständen mit  $J_z = \pm 1$  und den beiden dunklen Zuständen mit  $J_z = \pm 2$ . Man erkennt, dass die Rekombination für Temperaturen unterhalb von  $T = 35\text{K}$  von optischen Übergängen aus den dunklen Zuständen dominiert wird, bei Temperaturen oberhalb von  $T = 35\text{K}$  aber mehr Photonen aus den hellen Zuständen emittiert werden. Durch Variation der Temperatur kann folglich der Charakter der Emission zwischen „dunkler Rekombination“ und „heller Rekombination“ eingestellt werden. Diese Einstellmöglichkeit zwischen den beiden unterschiedlichen Rekombinationsarten über die Temperatur enthält zugleich das beobachtete nichtmonotone Verhalten der Photolumineszenzintensität als Funktion der Temperatur. Wird die Temperatur verkleinert, so ist der „dunkle“ Zustand in der Emission dominant, so dass die Intensität der Photolumineszenz abgeschwächt ist.

Dieser unterschiedliche Charakter der Rekombination lässt sich ebenfalls bei der Abhängigkeit der Zerfallszeiten  $\tau$  als Funktion der Emissionsenergie  $E$  für verschiedene Temperaturen  $T$  beobachten. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.16 dargestellt.

Für höhere Temperaturen ( $80\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ ) zeigt die Zerfallszeit  $\tau$  eine klare Abhängigkeit von der Emissionsenergie  $E$ . Die Zerfallszeit  $\tau$  nimmt bei diesen Temperaturen mit steigender Energie  $E$  ab. Da die Emissionsenergie über  $E \approx E_0 + C/d^{1,39}$  mit der Partikelgröße zusammenhängt, zeigen also kleinere Partikel kleinere Zerfallszeiten. Dies kann damit erklärt werden, dass in kleineren Partikeln die Phonon–Elektron–Wechselwirkung erhöht ist, die invers mit dem Volumen der Nanopartikel skaliert [Kovalev1998]. Darüberhinaus ist ebenfalls der Überlapp der elektronischen und lochartigen Wellenfunktion im  $\vec{k}$ -Raum, der ebenfalls mit der Rekombinationsrate verknüpft ist, erhöht. Dieser Überlapp skaliert mit  $(1/L)^6$  und ist demnach auch für kleinere Partikel größer [Hybertsen1994].

Die Zerfallszeit  $\tau$  scheint jedoch bei niedrigeren Temperaturen  $T$  unbeeinflusst vom Partikeldurchmesser zu sein. Abbildung 5.16 zeigt für  $T \leq 40\text{K}$  einen nahezu konstanten Verlauf der Zerfallszeit  $\tau$  als Funktion der Emissionsenergie  $E$ . Bei diesen Temperaturen dominiert die Emission aus den dunklen exzitonischen Zuständen, da die Besetzung dieses energetisch niedrigeren Zustandes erhöht ist. In diesem Bereich



**Abbildung 5.16:** *Abhängigkeit der Zerfallszeit  $\tau$  von der Emissionsenergie  $E$  und damit auch von der Größe  $d$  der Partikel. Für höhere Temperaturen zeigt sich eine Abnahme der Zerfallszeit  $\tau$  mit steigender Emissionsenergie  $E$ , für tiefere Temperaturen  $T$  ist keine Abhängigkeit erkennbar.*

dominiert also der Lumineszenzcharakter der  $J_z = \pm 2$  Zustände. Dieses Verhalten ist zunächst nicht zu verstehen, da auch für den dunklen Zustand das Argument des Überlappintegrals und der erhöhten Phonon–Elektron–Wechselwirkung gelten muss, wie es zur Darlegung des Verhaltens vom hellen Zustand herangezogen wurde. Eine mögliche Erklärung dafür, dass die Abhängigkeit der Zerfallszeit  $\tau$  als Funktion der Partikelgröße  $d$  trotzdem vom Überlappintegral unbeeinflusst zu sein scheint, wäre eine nichtstrahlende Rekombinationsrate  $\tau_{NR}$ , die länger als  $\tau_1$  ist, aber kürzer als  $\tau_2$ . Damit würde die Zerfallszeit der Lumineszenz  $\tau_{PL}$  durch die nichtstrahlende Zerfallszeit  $\tau_{NR}$  maskiert. Das Verhalten  $\tau(E)$  in Abbildung 5.16 für tiefe Temperaturen  $T$  spiegelt demnach die nichtstrahlende Rekombinationszeit  $\tau_{NR}$  wider. Aus Abbildung 5.16 kann demnach auch die nichtstrahlende Rekombinationszeit zu  $\tau_{NR} \approx 200\mu s$  abgeschätzt werden.

Der in Abbildung 5.16 dargestellte Sachverhalt weist also auf die beiden verschiedenen Charaktere der Lumineszenz, die aus den beiden verschiedenartigen exzitonen Zuständen herrühren, hin, wobei der Charakter des dunklen Zustands durch die nichtstrahlende Rekombination verdeckt wird. Die Analyse der Abhängigkeit der Zerfallszeit  $\tau$  als Funktion der Emissionsenergie  $E$  bei verschiedenen Temperaturen  $T$  unterstützt folglich das eingeführte Modell.

### 5.5.3 Magneto–Photolumineszenz

Das Modell der dunklen und hellen Exzitonen kann zusätzlich durch magneto–optische Photolumineszenzspektroskopie überprüft werden. Zwar kann eine Feinstrukturaufspaltung, hervorgerufen durch den Zeemaneffekt, nicht bei Ensemble–Proben beobachtet werden, da die Spektren dieser Proben Halbwertsbreiten von  $\text{FWHM} \approx 430\text{meV}$  aufweisen und die erwarteten Effekte nur im Millielektronenvoltbereich liegen, dennoch ist eine indirekte Überprüfung des Modells auch an Ensemble Magneto–PL–Untersuchungen möglich.

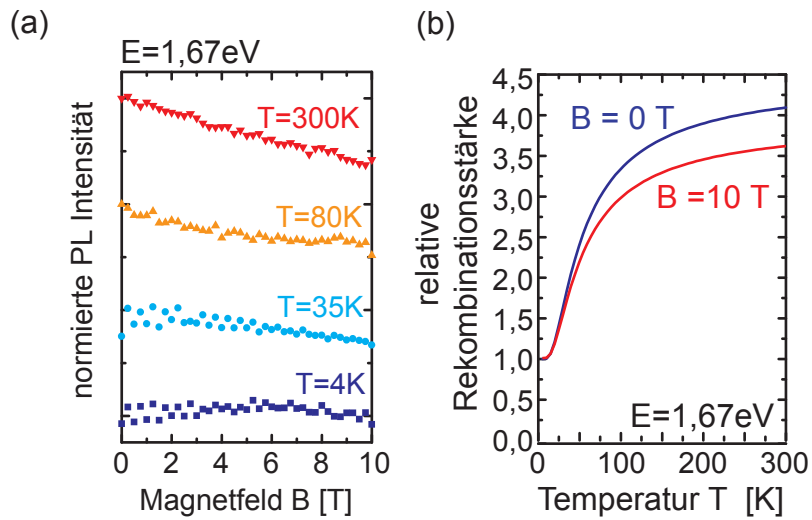
Ein äußeres Magnetfeld  $B$  führt nämlich zu einem Mischen der beteiligten Zustände  $|\pm 1\rangle$  und  $|\pm 2\rangle$ . Zum energetisch niedrigeren Zustand wird ein wenig des höheren Zustands hinzugemischt, so dass der so entstehende, energetisch niedrigere Zustand

$$N_j[(|+2\rangle \mp |-2\rangle) + i\beta_j(|+1\rangle \pm |-1\rangle)] \quad (5.8)$$

etwas vom hellen Charakter hinzugewinnt, und der energetisch höhere Zustand

$$N_j[(|+1\rangle \mp |-1\rangle) + i\beta_j(|+2\rangle \pm |-2\rangle)] \quad (5.9)$$

etwas vom dunklen Charakter des ursprünglichen tieferen Zustandes erhält [Bayer2002, Nomura1994, Jho2005]. Die optische Übergangsrate vom unteren Zustand ist damit



**Abbildung 5.17:** (a) Normierte Intensität der Photolumineszenz als Funktion eines äußeren Magnetfeldes  $B$  für verschiedene Temperaturen  $T$ . Der Übersichtlichkeit halber wurden die einzelnen Kurven gegeneinander verschoben. (b) Relative Rekombinationsstärke als Funktion der Temperatur  $T$  für  $B = 0 \text{ T}$  und für  $B = 10 \text{ T}$ .



leicht erhöht, während die optische Übergangsrate vom oberen Zustand leicht reduziert wird. Die Koeffizienten  $N_j$  und  $\beta_j$  sind komplizierte Funktionen des Magnetfeldes  $B$  [Bayer2002].

Die Abhängigkeit der normierten PL-Intensität als Funktion des Magnetfeldes  $B$  ist für verschiedene Temperaturen bei fester Emissionswellenlänge  $E$  in Abbildung 5.17(a) dargestellt. Passend zum Argument des Mischens der Zustände durch das Magnetfeld nimmt die Intensität der Photolumineszenz bei  $T = 300\text{K}$  mit wachsendem Magnetfeld  $B$  ab, da bei  $T = 300\text{K}$  der Charakter des oberen Exzitonenniveaus dominierend ist, und dieses Niveau nun durch das Mischen der Zustände leicht an Rekombinationsrate verliert. Hierzu passt auch die Beobachtung, dass die relative Abnahme der Intensität mit dem Magnetfeld  $B$  mit abnehmender Temperatur  $T$  schwächer wird. Bei  $T = 4\text{K}$  dominiert der dunkle Exzitonenzustand, der durch Einschalten des Magnetfeldes etwas höhere Rekombinationsraten erhalten sollte. Diese Beobachtung kann allerdings leider nicht so eindeutig gemacht werden, wie das Abfallen der Intensität bei höheren Temperaturen  $T$  beobachtet wird. Dies ist sicherlich zum Teil darauf zurückzuführen, dass die Messungen bei  $T = 4\text{K}$  die geringsten Intensitäten aufweisen, demnach am meisten verrauscht sind. Ein Ansteigen der Intensität als Funktion des Magnetfeldes ist bis  $B = 6\text{T}$  zu beobachten. Danach knickt der Verlauf der Intensität allerdings wieder ein. In der Auftragung von Abbildung 5.17(a) erkennt man für  $T = 4\text{K}$  über den gesamten Bereich des angelegten Magnetfeldes eher ein nahezu konstanten Verlauf der Intensität als Funktion des Magnetfeldes  $B$ .

Abbildung 5.17(b) zeigt den Einfluss des Magnetfeldes auf die Gesamtrekombinationsrate. Mit den Ergebnissen, die in Abbildung 5.17(a) dargestellt sind, ergibt sich, dass durch das Magnetfeld die Übergangsrate des hellen Zustands um ungefähr 10 Prozent abnimmt, die Übergangsrate des dunkle Zustands dagegen nur um einen geringen Wert angehoben wird [Luettjohann2007].

Zwar würde auch der Zeeman-Effekt zu einer Verringerung der Lumineszenzintensität mit steigendem Magnetfeld führen, aber diese Verringerung wäre im Vergleich zu den beobachteten Änderungen viel zu gering. Durch den Zeeman-Effekt werden die exzitonischen Zustände mit  $\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot J_z^{exz} \cdot B$  aufgespalten. Der Zustand mit  $J_z^{exz} = -2$  wird durch das Magnetfeld  $B$  zum energetisch niedrigsten Zustand und die energetische Differenz zu den anderen Zuständen nimmt mit steigendem Magnetfeld  $B$  zu. Besetzt man nun die vier aufgespaltenen Zustände mit einer Boltzmann-Verteilung, so ergibt sich eine Verringerung der Intensität. Einer Zeemanaufspaltung von ungefähr  $120\mu\text{eV}/\text{T}$  [Heckler1999,Diener2001] ergibt allerdings nur eine Änderung in der Intensität von ungefähr 0,1% bei  $T = 300\text{K}$ . Diese Abschätzung zeigt, dass das verwendete Modell des Mischens der Zustände durch das Magnetfeld, wie es auch

schon von Efros et al. [Efros1996] für CdSe verwendet wurde, gut geeignet ist, das Lumineszenzverhalten von Silizium–Nanopartikeln im Magnetfeld zu erklären.

#### 5.5.4 Quanteneffizienz von Silizium–Nanopartikeln

Wie in Kapitel 2.5 bereits gezeigt, lässt sich die Oszillatorstärke  $f(\omega)$  direkt aus der strahlenden Rekombinationszeit  $\tau_R$  berechnen:

$$f(\omega) = \frac{2\pi\epsilon_0 mc^3}{ne^2\omega^2} \cdot \frac{1}{\tau_R}. \quad (5.10)$$

Aus den Messungen der zeitaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie ist es möglich, die Zerfallszeit  $\tau_{PL}$  der Photolumineszenz als Funktion der Emissionsenergie  $E$  zu bestimmen (vgl. Abbildung 5.13). Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass sich  $\tau_{PL}$  zusammensetzt aus der strahlenden Zerfallszeit  $\tau_R$ , die für die Auswertung der Oszillatorstärke  $f$  benötigt wird, und der nichtstrahlenden Zerfallszeit  $\tau_{NR}$ . Eine genaue Analyse der Zerfallszeit  $\tau_{PL}$  als Funktion der Emissionsenergie  $E$  und der Temperatur  $T$  zeigt allerdings (vgl. Abbildung 5.13), dass die Zerfallszeit unterhalb  $T = 40\text{K}$  keine Abhängigkeit mehr von der Emissionsenergie  $E$  zeigt, da sie maßgeblich durch die nichtstrahlende Zerfallszeit bestimmt wird. Aus dieser Auswertung lässt sich demnach die nichtstrahlende Zerfallszeit zu  $\tau_{NR} = 200\mu\text{s}$  abschätzen. Damit kann aus den experimentell bestimmten Zerfallszeiten die strahlende Zerfallszeit  $\tau_R$  direkt bestimmt werden. Dies macht es möglich, die Oszillatorstärke  $f$  mit Hilfe von Gleichung 5.10 zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

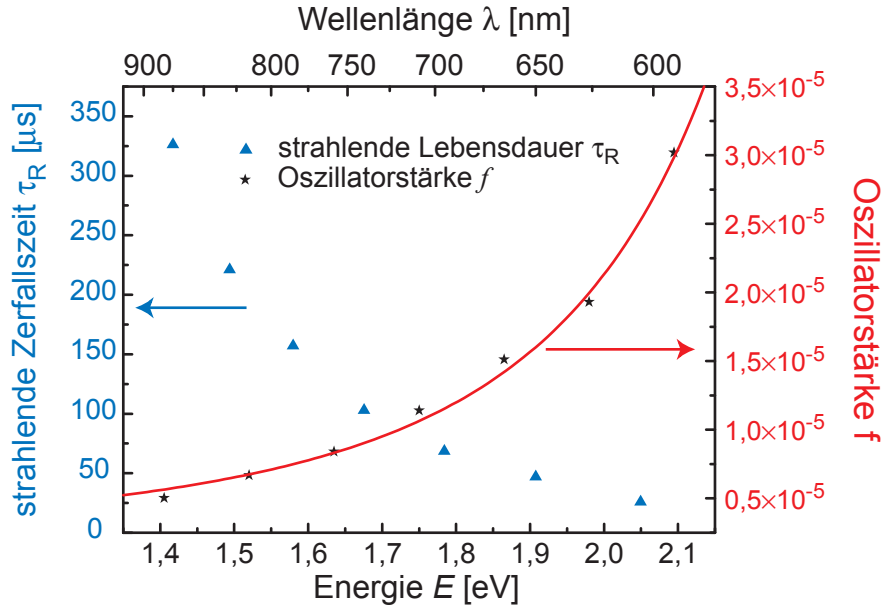
Abbildung 5.18 zeigt sowohl die strahlende Zerfallszeit  $\tau_R$  als auch die daraus berechnete Oszillatorstärke  $f$  als Funktion der Emissionsenergie  $E$ . Mit zunehmender Emissionsenergie nimmt die Oszillatorstärke  $f$  stark zu. Dies ist leicht einzusehen, da mit zunehmender Emissionsenergie  $E$ , d.h. mit abnehmender Partikelgröße  $d$ , sowohl die Phonon–Elektron Wechselwirkung als auch der Überlapp der Wellenfunktionen von Elektron und Loch im  $\vec{k}$ –Raum zunehmen.

Die Abhängigkeit der Oszillatorstärke  $f$  von der Emissionsenergie  $E$  kann im gesamten Verlauf gut durch eine Exponentialfunktion angenähert werden:

$$f(E[\text{eV}]) = 1,4 \cdot 10^{-5} + 5,95 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{E[\text{eV}]}{0,332}\right). \quad (5.11)$$

Mit Hilfe der Energieabhängigkeit der Emissions von der Partikelgröße [Delerue1993]

$$E_g[\text{eV}](d) = E_0[\text{eV}] + \frac{3,73}{d[\text{nm}]^{1,39}} \quad (5.12)$$



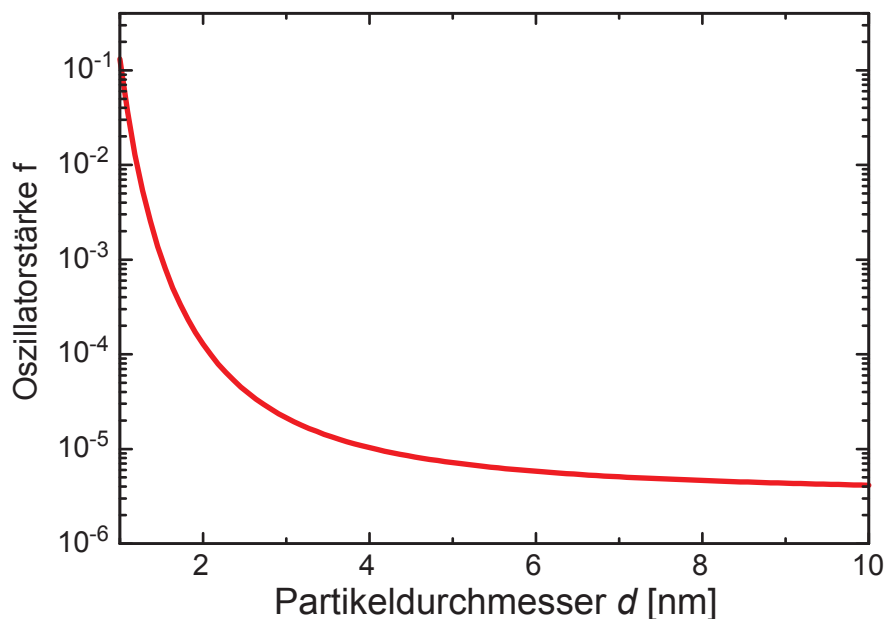
**Abbildung 5.18:** Strahlende Zerfallszeit  $\tau_R$  und Oszillatorstärke  $f$  als Funktion der Emissionsenergie  $E = \hbar\omega$ .

kann direkt die Abhängigkeit der Oszillatorstärke  $f$  von der Größe der Partikel  $d$  berechnet werden. Abbildung 5.19 zeigt die gewonnenen Ergebnisse. Mit abnehmender Partikelgröße  $d$  nimmt die Oszillatorstärke  $f$  exponentiell zu. Hierbei sollte allerdings beachtet werden, dass die Abhängigkeit für  $d < 2,5\text{nm}$  Abweichungen vom realen Verlauf zeigen kann. Dies liegt darin begründet, dass die Abhängigkeit der Emissionsenergie  $E(d)$  ebenfalls für sehr kleine Partikel versagt und für  $d \rightarrow 0$  sogar divergiert [Delerue1993]. Hinzu kommt die Tatsache, dass auch nur für Partikel mit  $d > 2,6\text{nm}$  Daten über die Zerfallszeiten gemessen werden konnten. Demzufolge sollte man bei der Betrachtung der gezeigten Daten für  $d < 2,5\text{nm}$  Vorsicht walten lassen.

Die Oszillatorstärke  $f$  ist, wie in Abbildung 5.19 zu sehen, für Partikel größer als  $2,5\text{nm}$  in der Größenordnung von  $10^{-4}$ . Quantenmechanisch verbotene Übergänge haben typischerweise Oszillatorstärken von  $f \leq 10^{-8}$ , während erlaubte Übergänge im Bereich von  $f \geq 10^{-2}$  sind. Silizium-Nanopartikel befinden sich demnach in einem mittleren Bereich [Meier2007].

Neben der Oszillatorstärke kann auch eine Abschätzung der Quanteneffizienz gemacht werden. Die Quanteneffizienz  $\eta$  berechnet sich aus der strahlenden Zerfallszeit  $\tau_R$  und aus der nichtstrahlenden Zerfallszeit  $\tau_{NR}$

$$\eta = \frac{\tau_R}{\tau_R + \tau_{NR}}. \quad (5.13)$$



**Abbildung 5.19:** Größenabhängigkeit der Oszillatorstärke  $f$  für Silizium-Nanopartikel.

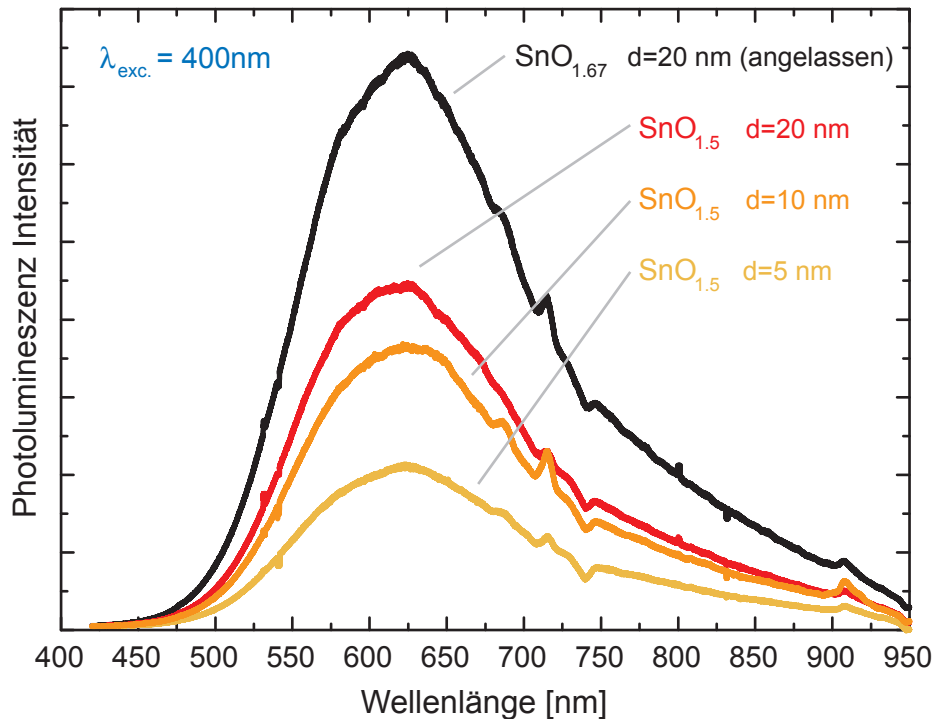
Wie bereits gezeigt wurde, lässt sich die nichtstrahlende Zerfallszeit innerhalb des untersuchten energetischen Bereichs auf  $\tau_{NR} = 200\mu\text{s}$  abschätzen. Damit ergeben sich für die Silizium-Nanopartikel Quanteneffizienzen  $\eta$  von bis zu  $\eta = 34\%$  und  $\eta = 86\%$  für die kleinsten Partikel. Ähnlich große Quanteneffizienzen wurden auch schon von anderen Gruppen berichtet [Jurbergs2006,Manglolini2005]. Dieses Ergebnis zeigt, dass hohe Quanteneffizienzen nicht unbedingt auch hohe Emissionsraten bedeutet. Ein System mit einer hohen Quanteneffizienz kann auch niedrige Emissionsraten besitzen, wenn es beispielsweise lange Zerfallszeiten hat und leicht in der Anregung gesättigt werden kann.

## 5.6 Photolumineszenzspektroskopie an $\text{SnO}_x$ -Nanopartikeln

Die Photolumineszenzeigenschaften von unterstöchiometrischem Zinnoxid-Nanopartikeln sollen im folgenden Kapitel näher betrachtet werden. Hierzu wurden die Partikel (vergleiche Kapitel 3.3) mit einem frequenzverdoppelten Titan-Saphir-Laser mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 400\text{nm}$  angeregt.

Abbildung 5.20 zeigt die Photolumineszenzspektren von  $\text{SnO}_{1,5}$ -Partikeln mit Durchmessern von  $d = 5\text{nm}$ ,  $d = 10\text{nm}$  und  $d = 20\text{nm}$ . Zusätzlich ist das Photolumineszenzspektrum von  $20\text{nm}$  großen  $\text{SnO}_{1,7}$ -Partikeln gezeigt. Die Sauerstoffkonzentra-

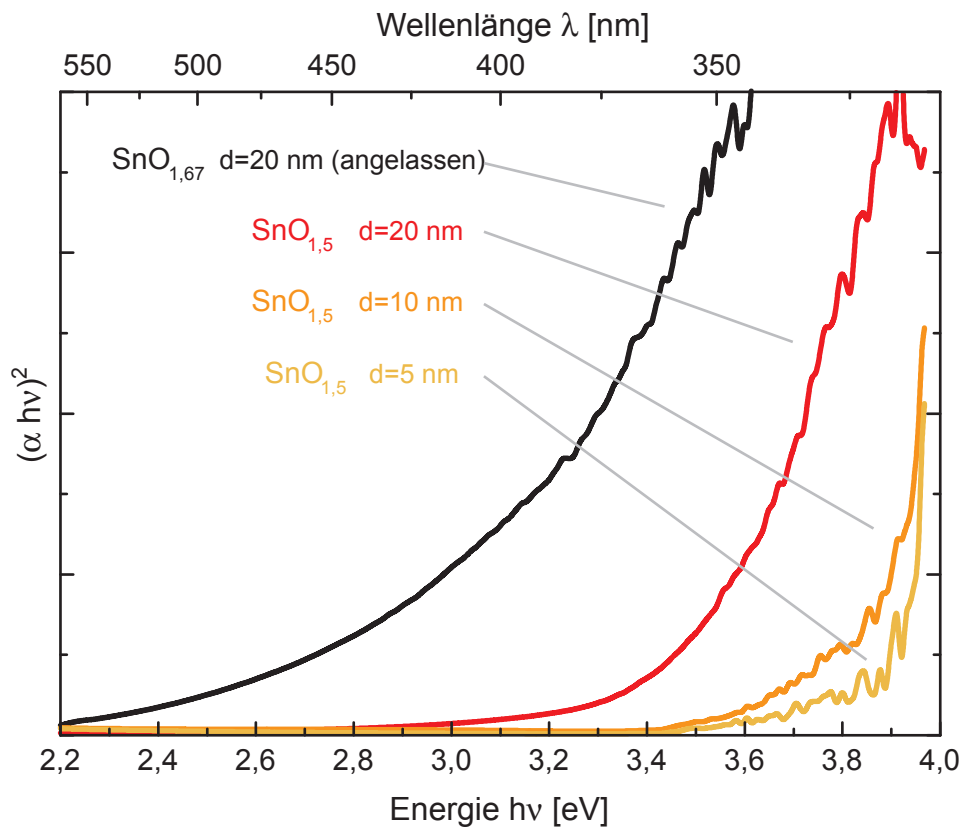
tionen  $x$  wurden dabei im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 445 durch Augerelektrovenspektroskopie bestimmt [Meier2006b].



**Abbildung 5.20:** Vergleich der Defektphotolumineszenz von  $\text{SnO}_{1,5}$  Nanopartikeln unterschiedlicher Größe mit der Defektlumineszenz von  $\text{SnO}_{1,67}$  Nanopartikeln, die durch Anlassen in Sauerstoffatmosphäre bei  $400^\circ\text{C}$  entstanden sind. Die angelassenen Partikel zeigen eine deutlich stärkere Lumineszenz.

Alle Spektren in Abbildung 5.20 zeigen ein breites Maximum ( $\Delta E \approx 400\text{meV}$ ) bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 625\text{nm}$  ( $E = 2\text{eV}$ ). Die Zentralwellenlänge der Emission ist dabei unbeeinflusst von der Partikelgröße, was dafür spricht, dass es sich bei der hier beobachteten Lumineszenz um Defektlumineszenz handelt. Die Interband-Rekombination ist in den Spektren nicht zu erkennen, da der verwendete Laser mit einer Energie von  $E = 3,1\text{eV}$  nicht über die Fundamentalbandlücke von  $E_g = 3,6\text{eV}$  anregen kann. Die beobachtete Lumineszenz im Energiebereich von  $E \approx 2\text{eV}$  wird demnach durch energetische Zustände innerhalb der Bandlücke verursacht.

Die  $20\text{nm}$  großen  $\text{SnO}_{1,5}$ -Partikel zeigen, bei gleichen Anregungsbedingungen, die stärkste Lumineszenz. Dies lässt sich auf die erhöhte elektronische Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke zurückführen, was auch durch Absorptionsmessungen bestätigt



**Abbildung 5.21:** Vergleich der Absorption von  $\text{SnO}_{1,5}$  Nanopartikeln unterschiedlicher Größe mit der Absorption von  $\text{SnO}_{1,67}$  Nanopartikeln, die durch Anlassen in Sauerstoffatmosphäre bei  $400^\circ\text{C}$  entstanden sind. Die angelassenen Partikel zeigen deutlich erhöhte Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke.

wird. Abbildung 5.21 zeigt den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  (aufgetragen als  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ ) als Funktion der Anregungsenergie  $h\nu$ . Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  wurde über eine Messung der diffusen Reflexion in einem Fourier-Transform-Spektrometer unter Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion gewonnen. Man erkennt deutlich, dass es keinen plötzlichen Anstieg in der Absorption bei der Bandlücke gibt, sondern dass die Absorptionskante stark aufgeweicht ist. Dies zeigt eine erhöhte Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke, die bei größeren Partikeln stärker ausgeprägt ist. Daher ist die Lumineszenzintensität der größeren  $\text{SnO}_{1,5}$ -Partikel unter gleichen Anregungsbedingungen auch erhöht.

Abbildung 5.20 zeigt ferner, dass sich die Intensität der Lumineszenz mit zunehmendem Sauerstoffgehalt weiter erhöht. Die 20nm großen  $\text{SnO}_{1,7}$ -Partikel zeigen gegenüber den gleichgroßen  $\text{SnO}_{1,5}$ -Partikeln eine um  $\approx 72\%$  erhöhte Intensität. Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffgehaltes  $x$  wird sicherlich nicht zu einer weiteren monoton steigenden Intensität führen, da ein idealer, defektfreier  $\text{SnO}_2$ -Kristall keine Lumineszenz bei Energien kleiner als die Bandlücke zeigen wird. Wird die Zahl der Sauerstofffehlstellen erhöht, erhöht sich die Intensität der Photolumineszenz solange, bis nichtstrahlende Übergänge die Überhand gewinnen.

Während die Emissionswellenlänge bei Silizium-Nanopartikeln von der Partikelgröße beeinflusst wird, zeigen unterstöchiometrische Zinnoxidpartikel auch Defektlumineszenz, die von der Partikelgröße unbeeinflusst bleibt. Hierfür sind auch interessante Anwendungen denkbar, wie beispielsweise die Möglichkeit, eine Beschichtung für blaue, GaN basierte, Leuchtdioden (LEDs) zu erstellen, die das blaue Licht in größere Wellenlängen transformiert und so eine weiße Leuchterscheinung liefert.





# Kapitel 6

## Spektroskopie an Nanowiskern

### 6.1 Herstellung von Nanowiskern und strukturelle Eigenschaften

Im folgenden Kapitel soll eine Anwendung von Nanopartikeln vorgestellt werden, mit der es möglich ist, neuartige optoelektronische Bauelemente zu realisieren.

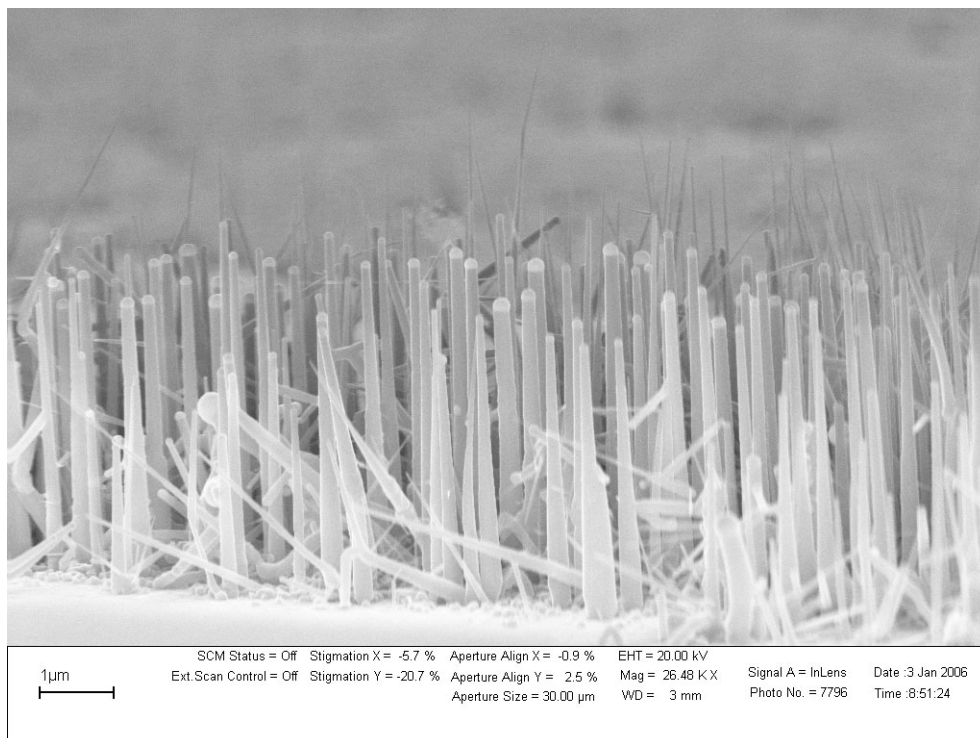
Mit Hilfe von Goldnanopartikeln als Wachstumskeime können nanometerdünne Säulen, sogenannte Nanowisker, aus halbleitenden Materialien hergestellt werden, die einige Mikrometer lang sind. Dabei ist es sowohl möglich, durch Materialwechsel Heterostrukturen zu erzeugen (siehe Abbildung 6.2) als auch optoelektronische Bauelemente durch gezielte Dotierung unterschiedlicher Bereiche der Whisker [Regolin2007].

Die hier vorgestellten Arbeiten wurden im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 445 durchgeführt. Die Whisker wurden von I. Regolin aus der Arbeitsgruppe von Prof. Tegude gewachsen.

Zum Wachsen von  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Nanowiskern wird die Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE) verwendet. Dabei wird die Anlage im Niederdruckbereich betrieben. Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und Tertiärbutylarsin (TBA) fungieren hierbei als Trägergas und als Precursor für das Gruppe V Element, während Trimethylindium (TMIn) und Trimethylgallium (TMGa) bzw. Triethylgallium (TEGa) als Precursoren für Indium bzw. Gallium eingesetzt werden. Als Wachstumskeime werden Goldnanopartikel verwendet, die durch eine kolloidale Lösung auf das Substrat gebracht werden. Diese nehmen verstärkt die Precursorengase auf. Unter den Partikeln kristallisieren sie dann zu  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Auf diese Weise wachsen die Nanowisker mit dem Goldpartikel in die Höhe.

Weitere Einzelheiten zum Wachstumsprozess finden sich in den Arbeiten von [Regolin2006, Khorenko2004, Velling2000].

Abbildung 6.1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) von den gewachsenen Nanowiskern auf einem GaAs-Substrat. An der Spitze der Whisker



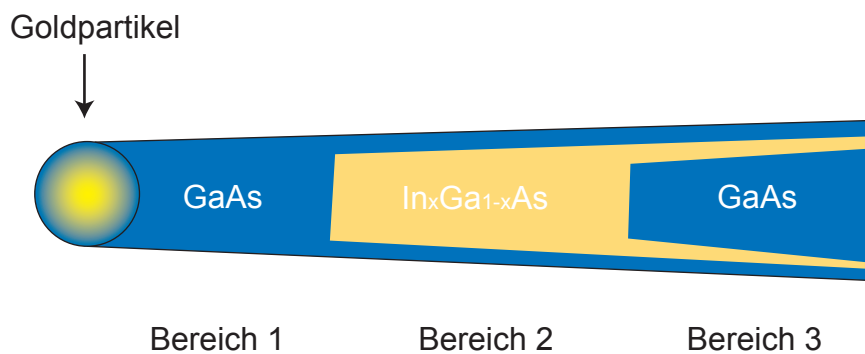
**Abbildung 6.1:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Nanowiskern auf GaAs-Substrat. Deutlich zu erkennen sind die Goldnanopartikel an der Spitze der Whisker, die als Wachstumskeime dienen. Nach unten hin, mit zunehmender Wachstumsdauer (vergleiche Abbildung 6.2), werden die Whisker zunehmend dicker (Aufnahme von I. Regolin).

sind deutlich die Goldnanopartikel zu erkennen, die zunächst auf der Oberfläche des Substrates lagen und das Wachstum der Whisker katalysiert haben. Die Länge der Whisker ist dabei aber deutlich größer als der Durchmesser, der maßgeblich vom Durchmesser der Partikel bestimmt wird. Nach unten hin werden die Whisker zunehmend dicker.

## 6.2 Photolumineszenz von Nanowiskern

Die Photolumineszenzeigenschaften der Nanowisker wurden im  $\mu$ -Photolumineszenzaufbau untersucht (siehe Kapitel 5.2). Hierzu wurden die Nanowisker, die auf einem GaAs-Substrat gewachsen wurden, vom Substrat gelöst und auf ein Silizium-Substrat gelegt. Hierdurch ist es zum einen möglich, dass das Substrat keinen Beitrag zum Photolumineszenzspektrum liefert, zum anderen, dass einzelne Whisker vom Laserfokus der Länge nach über unterschiedlichen Bereiche abgerastert werden können. Da die Nanowisker auf dem Si-Substrat nicht mehr vertikal stehen, sondern horizontal liegen, konnten sie ortsaufgelöst abgerastert und spektroskopiert werden.

Die hierbei untersuchten Whisker bestehen aus einer Schichtenfolge von GaAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs (siehe Modell in Abbildung 6.2). An der Spitze des Whiskers, wo sich das Goldpartikel befindet, ist der Whisker am schmalsten (Bereich 1). Der Bereich 2 besteht aus  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , der aber noch durch eine dünne Schicht GaAs umhüllt ist (tapering). Das gleiche ist zu beobachten beim Bereich 3 (GaAs), der sowohl durch  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , als auch durch GaAs umhüllt ist.



**Abbildung 6.2:** Schematische Darstellung eines Nanowiskers, der aus einer alternierenden Materialfolge GaAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs besteht. Zu erkennen ist, dass das GaAs aus Bereich 1 die  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Struktur des Bereichs 2 und die GaAs-Struktur des Bereichs 3 umschließt (tapering).

In Abbildung 6.3 ist eine Folge von Photolumineszenzspektren gezeigt. Die Spektren unterscheiden sich dabei in der Position des Laserfokus, der einen Durchmesser von  $d = 1\mu\text{m}$  hat. Der Laserfokus wurde längs über den Whisker gerastert mit einer Schrittweite von 500nm. Man sieht deutlich, dass, wenn sich der Fokuspunkt des Anregungslasers noch neben dem Whisker befindet, keine Lumineszenz zu detektieren ist. Wird der Laserfokus dagegen auf und über den Whisker bewegt, entsteht ein deutliches PL-Signal. Dies ist ein klares Zeichen dafür, dass das Signal von einem einzelnen Whisker kommt und dass es möglich ist, einen einzelnen Whisker, in der Genauigkeit der Größe des Laserpunktes, orts aufgelöst zu untersuchen.

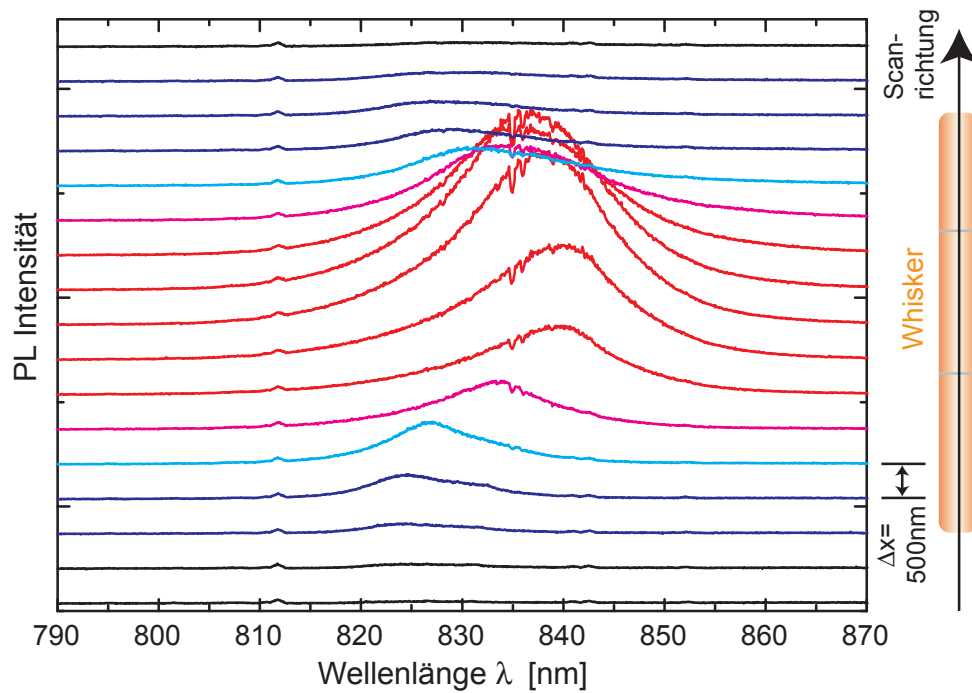
Es ist deutlich in Abbildung 6.3 zu erkennen, dass der Whisker zunächst bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 825\text{nm}$  leuchtet, dass die Wellenlänge  $\lambda$  dann zur Whiskermittle hin bis zu  $\lambda = 840\text{nm}$  verschiebt und dann zum anderen Ende des Whiskers wieder zu  $\lambda = 825\text{nm}$  zurückschiebt. Gleichzeitig ist eine Änderung der Lumineszenzintensität zu erkennen. In der Mitte des Whiskers zeigt sich die stärkste Photolumineszenzintensität. Das ausgeprägte Leuchten spricht für die gute Kristallinität des Whiskers.

Abbildung 6.4 zeigt die Wellenlänge der Lumineszenz als Funktion der Whiskerposition. Klar zu erkennen ist, dass die Wellenlänge, ausgehend von  $\lambda = 824\text{nm}$ , zunächst schnell zu  $\lambda = 840\text{nm}$  verschiebt, dann im Anschluss wieder etwas langsamer Richtung  $\lambda \approx 825\text{nm}$  zurückschiebt. Es ist damit klar der Materialwechsel von GaAs zu  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  und wieder zu GaAs zu erkennen. GaAs hat bei  $T = 5\text{K}$  eine Photolumineszenzwellenlänge von  $\lambda \approx 820\text{nm}$ . Die hier beobachtete Wellenlänge liegt etwas darüber. Außerdem sind die erwarteten Übergänge bei den Materialwechseln nicht scharf. Dies liegt zum einen daran, dass Diffusionsprozesse während des Wachstums innerhalb des Whiskers zu einem unscharfen Übergang führen, zum anderen, dass aufgrund der Ausdehnung des Laserfokus von einem Mikrometer die räumliche Auflösung ebenfalls beschränkt ist.

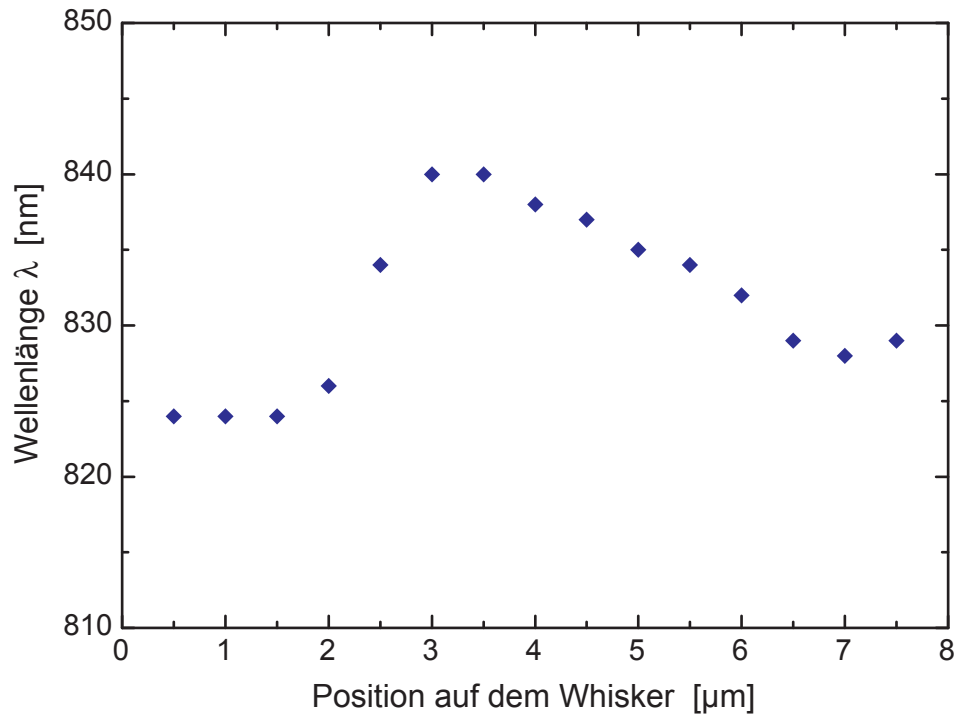
Schwierig wird es, aus der Emissionswellenlänge auf die Komposition  $x$  des Mischkristalls  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  zu schließen. Es gibt zwar einen Zusammenhang zwischen der Konzentration  $x$  und der Bandlücke, aber die Emissionswellenlänge bzw. Emissionsenergie wird weiter durch Spannungen innerhalb des Whiskers blauverschoben. Diese Spannungen entstehen durch die Unterschiede in den Gitterkonstanten von GaAs und  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Ferner wird auch die erhöhte Oberfläche des Whiskers die Emission beeinflussen.

Es lässt sich aber demnach gut qualitativ zeigen, dass es möglich ist, eine Heterostruktur GaAs/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ /GaAs in einem Nanowisker zu realisieren.

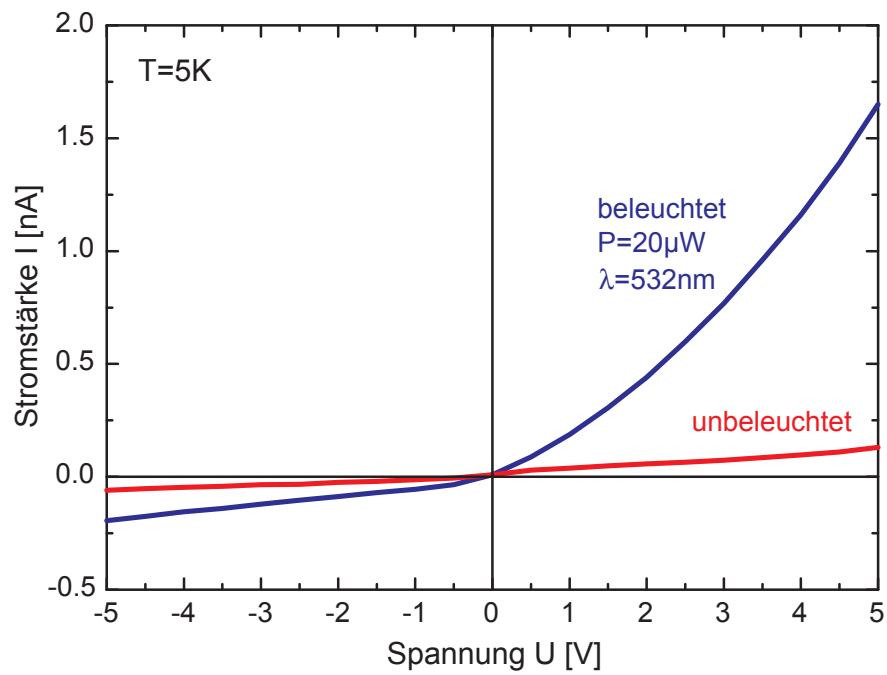
Für zukünftige Anwendungen wäre neben der Photolumineszenz insbesondere auch die Elektrolumineszenz von großem Interesse. Hierzu müsste ein Übergang zwischen



**Abbildung 6.3:** Ortsaufgelöste Photolumineszenz eines einzelnen Nanowiskers bei  $T = 5\text{K}$ . Aufgrund der Heterostruktur des Whiskers (vergleiche Abbildung 6.2) ist ein Verschieben der Lumineszenzwellenlänge als Funktion der Position des Laserfokus auf dem Whisker zu erkennen.



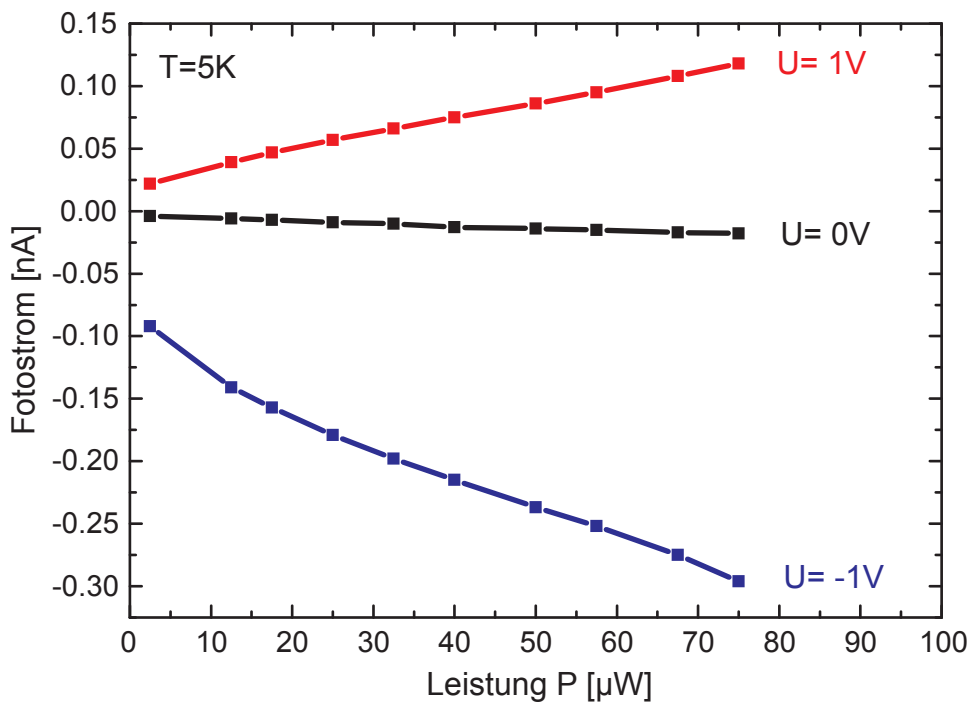
**Abbildung 6.4:** Emissionswellenlänge des Whiskers als Funktion der Position des Lasers auf dem Whisker. Die Photolumineszenz wurde aufgenommen bei  $T = 5\text{K}$ . Man erkennt deutlich eine Rotverschiebung der Lumineszenz zur Mitte des Whiskers hin.



**Abbildung 6.5:** Kennlinie eines einzelnen Nanowiskers, der einen  $p$ - $n$ -Übergang enthält. Klar zu erkennen ist die Charakteristik einer Diodenkennlinie.

einem p-dotierten und einem n-dotierten Bereich innerhalb eines Whiskers erzeugt werden. Die Kennlinie eines einzelnen Whiskers mit p-n-Übergang ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Der hierbei untersuchte Whisker ist ungefähr  $8\mu\text{m}$  lang und wurde mit  $50\text{nm}$  dicken Goldpartikeln gewachsen. Die Dotierung wurde durch Kohlenstoff (p) und Silizium (n) realisiert. Die Abbildung zeigt die Stromstärke  $I$  als Funktion der angelegten Spannung  $U$  bei einer Temperatur von  $T = 5\text{K}$ . Man erkennt die Form einer Diodenkennlinie. Allerdings ist der Strom, der durch den einzelnen Whisker getrieben werden kann, sehr gering und bleibt auch bei Spannungen von  $U = 3\text{V}$  in Flussrichtung weit unterhalb von  $I = 1\text{nA}$ .

Wird der Whisker zusätzlich beleuchtet, so werden freie Ladungsträger erzeugt, die den geführten Strom stark erhöhen. Für den beleuchteten Fall (siehe Abbildung 6.5) zeigt sich eine ausgeprägte Diodenkennlinie mit Stromstärken, die größer als  $I = 1\text{nA}$  sind.



**Abbildung 6.6:** Strom als Funktion der Anregungsleistung bei verschiedenen angelegten Spannungen. Die Messung wurde durchgeführt bei  $T = 5\text{K}$  an einem einzelnen Nanowisker mit p-n-Übergang.

Abbildung 6.6 zeigt den Strom durch einen einzelnen Whiskers, der einen p-n-Übergang beinhaltet, als Funktion der Anregungsleistung  $P$  für drei verschiedene an-



gelegte Spannungen  $U$ . Man erkennt deutlich einen linearen Zusammenhang zwischen Strom und der Anregungsleistung. Das Anregungslicht erzeugt dabei einen Fotostrom in Rückwärtsrichtung, was durch die negative Steigung der Kurve bei  $U = 0V$  in Abbildung 6.6 deutlich wird. Ferner ist dies auch ersichtlich durch die Asymmetrie der Kurven von  $U = +1V$  und  $U = -1V$ . Die negative Steigung bei  $U = -1V$  ist größer als die positive Steigung bei  $U = +1V$ .

Leider sind die bei diesem Whisker beobachteten Ströme zu gering, um Elektrolumineszenz messen zu können. Dies liegt sicherlich maßgeblich darin begründet, dass der untersuchte Whisker einen sehr kleinen Durchmesser hat. Dies reduziert zum einen den geführten Strom, zum anderen wird auch der Einfluss der Whiskeroberfläche prägnanter. Weitere Untersuchungen sollten demnach an Whiskern geschehen, die dicker sind, d.h. mit größeren Goldpartikeln gewachsen wurden.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene nanoskopische Systeme, die auf Nanopartikeln beruhen, mit optischer Spektroskopie untersucht.

Mit Hilfe von Ramanspektroskopie konnten für unterstöchiometrisches  $\text{SnO}_x$  zwei Phononenmoden beobachtet werden, die durch ein Modell von Matossi, das harmonische Kraftkonstanten für alle Schwingungszustände benutzt, Oberflächenmoden zugeordnet werden konnten. Es handelt sich bei diesen Ramanmoden demnach nicht um Volumenmoden, die erst durch die nanoskopische Größe der Partikel ramanaktiv werden. Zusätzlich zu diesen Oberflächenmoden konnte die  $A_{1g}$ -Mode in den Ramanpektren der Partikel identifiziert werden. Während die  $A_{1g}$ -Mode in Abhängigkeit der Partikelgröße  $d$  energetisch verschiebt, bleiben die Oberflächenmoden von der Partikelgröße unbeeinflusst.

Durch Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Sauerstofffehlstellen in den  $\text{SnO}_x$ -Partikeln zu einer endlichen Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke führen, die auch die beobachtete Defektlumineszenz verursachen. Diese Lumineszenz liegt energetisch im sichtbaren Spektralbereich ( $\lambda = 625\text{nm}$ ). Eine Folgerung aus den gewonnenen Ergebnisse ist ferner, dass Zinnoxid-Nanopartikel mit einer Stöchiometrie von ungefähr  $\text{SnO}_{1,7}$  zu einer maximalen Defektlumineszenz führen.

Für Silizium-Nanopartikel wurde ebenfalls Ramanspektroskopie durchgeführt. Die genaue Kenntnis über Phononenzustände ist bei Silizium auch von großer Bedeutung für die Photolumineszenz, da es sich bei Silizium um einen indirekten Halbleiter handelt.

Ramanstreuprozesse erster und zweiter Ordnung wurden für Nanopartikel im Größenbereich von  $d = 3,5\text{nm}$  bis  $d = 60\text{nm}$  beobachtet. Hierbei wurde eine Rotverschiebung des TO-Phonons am  $\Gamma$ -Punkt gemessen, die mit dem phänomenologischen Modell des phononischen Einschlusses (phonon confinement) zum Teil erklärt werden kann. Auch für die Streuresonanzen zweiter Ordnung am  $X$ - und am  $L$ -Punkt wurden

Energieverschiebungen zu kleineren Energien beobachtet, obwohl an diesen Punkten in der Phononendispersion ein energetisches Minimum vorhanden ist. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die interatomare Wechselwirkung in den Nanopartikeln abschwächt, was zu einer Aufweichung der Phononenmoden bei großen Wellenvektoren führt. Der in der Literatur oft diskutierte phononische Einschluss ist demnach nur ein Teileffekt, der von anderen Effekten überlagert werden kann.

Die Silizium–Nanopartikel zeigen, abhängig von ihrer Größe, Photolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich. Dabei skaliert die Emissionswellenlänge mit der Partikelgröße, was zum einen ein klarer Hinweis auf die intrinsische Natur der Lumineszenz ist, zum anderen deutlich Quantisierungsenergien widerspiegelt. Die Lumineszenzintensität ist dabei deutlich größer als beim Volumenmaterial, gleichzeitig aber noch Größenordnungen kleiner als bei direkten Halbleitern. Durch Variation der Temperatur und des äußeren Magnetfeldes konnte mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie die exzitonische Feinstruktur bei Ensemble–Proben untersucht werden. Dabei wurde gezeigt, dass die Lumineszenz von dunklen Exzitonen unterhalb einer Temperatur von  $T = 35\text{K}$  dominiert, während die Lumineszenz der Probe über  $T = 35\text{K}$  durch die Lumineszenz der hellen Exzitonen bestimmt wird. Dies zeigt sich auch in der zeitaufgelösten Spektroskopie. Für hohe Temperaturen, bei denen die Lumineszenz durch die hellen Exzitonen dominiert wird, zeigt sich eine klare Abhängigkeit der Zerfallszeit  $\tau$  als Funktion der Partikelgröße  $d$ . Für tiefe Temperaturen dagegen, bei denen die Lumineszenz der dunklen Exzitonen dominiert, scheint es keine Abhängigkeit der Zerfallszeit  $\tau$  von der Partikelgröße  $d$  zu geben. Die Auftragung der Zerfallszeit  $\tau$  als Funktion der Emissionsenergie bzw. der Partikelgröße für verschiedene Temperaturen zeigt somit auch die Existenz der unterschiedlichen Charaktere, die von den beiden Feinstruktur-niveaus der Exzitonen herrühren.

Beide Feinstruktur-niveaus sind energetisch voneinander getrennt mit  $\Delta E = 5,8\text{meV}$  und zeigen interessanterweise ähnlich große Rekombinationsraten. Der helle Zustand hat eine Rekombinationsrate, die lediglich achtmal so groß ist wie die des dunklen Zustands. Der Grund hierfür konnte durch die Natur der indirekten Bandlücke von Silizium erklärt werden. Da der dunkle Zustand unterhalb des hellen Zustands liegt, ergibt sich die in der Literatur oft diskutierte anomale Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenzintensität bei Si–Nanopartikeln. Die Aufspaltung  $\Delta E$  der Feinstrukturzustände wird hervorgerufen durch die Austauschwechselwirkung, was auch durch die Ergebnisse der Magnetophotolumineszenz bestätigt wird. Durch Anlegen eines Magnetfeldes  $B$  können die beiden Feinstrukturzustände gemischt werden. Die Zustände können auf diese Weise folglich bewusst manipuliert werden.

Für eine direkte Beobachtung der Feinstruktur-niveaus ist es notwendig, Einzelpar-

---

tikelspektroskopie durchzuführen. Diese erweist sich aber bei Silizium-Nanopartikeln als enorme Herausforderung, da ein einzelnes Nanopartikel nur wenige Photonen pro Sekunde emittiert.

Erste Ergebnisse, die mit Hilfe des Mikro-Photolumineszenzaufbaus erzielt wurden, zeigen vereinzelt scharfe Emissionen mit Halbwertsbreiten von  $\text{FWHM} \approx 1\text{meV}$  bei  $T = 4\text{K}$ . Diese Linien können auf einzelne Partikel zurückgeführt werden. Eine systematische Untersuchung solcher Linien als Funktion der Temperatur, der Anregungsleistung oder eines äußeren Magnetfeldes bleibt aber schwierig.

Für eine effizientere Spektroskopie ist es demnach zwingen erforderlich, Substrate mit Partikeln belegen zu können, die eine gewisse Mindestpartikeldichte aufweisen, gleichzeitig aber isolierte Partikel und nicht zusammenhängende Partikelbereiche besitzen. Hierzu sind in der Diplomarbeit von Matthias Offer [Offer2007] einige Fortschritte gelungen. Um zu verhindern, dass die Partikel in einer Dispersionsflüssigkeit agglomerieren, muss das Zeta-Potenzial der Partikel über den pH-Wert der Flüssigkeit angepasst werden [Derjaguin1941].

Großes Potenzial für interessante Messungen bieten ebenfalls die Nanowhisker. Hier wurde die Lumineszenz einzelner Nanowhisker durch Mikrophotolumineszenz gezeigt. Außerdem konnten Materialwechsel in den Whiskern durch Photolumineszenz aufgelöst werden. Interessant für zukünftige Arbeiten wären insbesondere elektrooptische Bauelemente aus Nanowhiskern. Hier wurden als Vorarbeiten bereits Fotostrommessungen an einzelnen Nanowhiskern mit p-n-Übergang durchgeführt. In Zukunft sollten die Messungen vermehrt auf Elektrolumineszenz zielen.



# Anhang

## Eigene Veröffentlichungen

- S. Lüttjohann, C. Meier, A. Lorke, D. Reuter, and A. D. Wieck, Screening effects in InAs quantum-dot structures observed by photoluminescence and capacitance-voltage spectra, *Appl. Phys. Lett.* **87** 163117 (2005)
- C. Meier, S. Lüttjohann, V. G. Kravets, H. Nienhaus, A. Lorke, and H. Wiggers, Raman properties of silicon nanoparticles, *Physica E* **32**, 155-158 (2006)
- C. Meier, S. Lüttjohann, V. G. Kravets, H. Nienhaus, A. Lorke, P. Ifeacho, H. Wiggers, C. Schulz, M.K. Kennedy, F. E. Kruis, Vibrational and defect states in SnO<sub>x</sub> nanoparticles, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 113108-1 - 113108-6
- I. Regolin, D. Sudfeld, S. Lüttjohann, V. Khorenko, W. Prost, J. Kästner, G. Dumpich, C. Meier, A. Lorke, and F.-J. Tegude, Growth and Characterization of GaAs/InGaAs/GaAs Nanowhiskers on (111) GaAs, *Journal of Crystal Growth* **298**, 607 (2007)
- B. Sahoo, W. A. Adeagbo, F. Stromberg, W. Keune, E. Schuster, R. Peters, P. Entel, S. Lüttjohann, A. Gondorf, W. Sturhahn, J. Zhao, T. S. Tellner, and E. E. Alp, Electronic transport and atomic vibrational properties of semiconducting Mg<sub>2</sub><sup>119</sup>Sn thin film, *Phase Transitions* **79**, 839 (2006)
- S. Lüttjohann, C. Meier, M. Offer, A. Lorke, H. Wiggers, Thermal switching between bright and dark excitons in silicon nanoparticles, *Europhys. Lett.* **79**, 37002 (2007)
- C. Meier, A. Gondorf, S. Lüttjohann, A. Lorke, H. Wiggers, Silicon nanoparticles: Absorption, emission and the nature of the electronic bandgap, *J. Appl. Phys.* **101**, 103112 (2007)





# Danksagung

*An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei allen zu bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben.*

- Ein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. A. Lorke, der es mir ermöglicht hat, in seiner Arbeitsgruppe diese Dissertation durchzuführen. Er stand mir stets mit guten Ratschlägen und Ideen zur Seite und gab mir gleichzeitig die Freiheit, meine eigenen Vorstellungen zu verwirklichen.
- In gleicher Weise geht mein Dank an Herrn Dr. C. Meier, der mich bei dieser Arbeit betreut hat. Zusammen konnten wir viel Physik aus kleinen Partikeln herausholen. Herrn Dr. Meier danke ich herzlich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die vielen Hilfestellungen und Anregungen, die maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.
- Ich bedanke mich auch bei Matthias Offer, der mit mir zusammen im Optik-Labor tätig war. Wir hatten beide viel Spaß dabei, die optischen Aufbauten zu konstruieren und in Gang zu setzen.
- Bei Herrn Dr. Wiggers bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und die exzellenten Silizium-Nanopartikel. Für die Herstellung der Zinnoxid-Nanopartikel geht mein Dank an Pascal Ifecho und an Herrn Dr. Kruis.
- Weiter möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Lorke für die Hilfsbereitschaft, die gute Stimmung und das gute Arbeitsklima bedanken.
- Ich möchte mich auch bedanken bei Marco Ruß für die prima Zeiten als Büronachbarn und für das letzte Korrekturlesen meiner Arbeit und die vielen nützlichen Hinweise.
- Bei Herrn Dr. Nienhaus bedanke ich mich herzlich für viele interessante und nützliche Diskussionen und Ratschläge.
- Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung des Sonderforschungsbereichs 445, in dessen Rahmen diese Arbeit durchgeführt wur-

de. An dieser Stelle bedanke ich mich auch für die gute Zusammenarbeit innerhalb des Sonderforschungsbereichs 445, insbesondere bei Ingo Regolin für die erfolgreiche Kooperation auf dem Gebiet der Nanowhisker und bei Ralf Meyer für die theoretischen Diskussionen zu Zinnoxid.

- Ich bedanke mich weiter bei allen Mitgliedern der feinmechanischen Werkstatt für die schnelle und präzise Anfertigung der benötigten Teile.
- Ein Dank geht auch an verschiedene Mitglieder der AG Farle, insbesondere für die Unterstützung bei den REM–Aufnahmen, den TEM–Aufnahmen und den Röntgendiffraktogrammen.
- Meiner Familie danke ich herzlich für ihre große Unterstützung.

## Literaturverzeichnis

- [Adler1996] F. Adler, M. Geiger, A. Bauknecht, F. Scholz, H. Schweizer, M. Pilkuhn, B. Ohnesorge, A. Forchel, *J. Appl. Phys.* **80**, 4019 (1996)
- [Bayer2002] M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kuther, A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, T. Reinecke, S. Walck, J. Reithmaier, F. Klopff, F. Schäfer, *Phys. Rev. B* **65**, 195315 (2002)
- [Belomoin2002] G. Belomoin, E. Rogozhina, J. Therrien, P. V. Braun, L. Abuhassan, M. H. Neyfeh, L. Wagner, L. Mitas, *Phys. Rev. B* **65**, 193406 (2002)
- [Brongersma2000] M. L. Brongersma, P. G. Kik, A. Polman, K. S. Min, and H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 351 (2000)
- [Bruchez1998] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. Alivisatos, *Science* **281**, 2013 (1998)
- [Brunauer1938] S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938)
- [Calcott1993] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, and D. Brumhead, *J. Phys: Condens. Matter* **5** L91 (1993)
- [Califano2005] M. Califano, A. Franceschetti, and A. Zunger, *Nano Lett.* **5**, 2360 (2005)
- [Campbell1986] I. Campbell, P. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986)
- [Canham1990] L. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990)
- [Cazzanelli1999] M. Cazzanelli, C. Vinegoni, and L. Pavesi, *J. Appl. Phys.* **85**, 1760 (1999)
- [Chen2004a] Z. W. Chen, J. K. L. Lai, and C. H. Shek, *Phys. Rev. B* **70**, 165314 (2004)
- [Cohen] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, Paris, 1977

- [Davies] J.H.Davies, The Physics of Lowdimensional Semiconductors, (Cambridge University Press, 1998)
- [Delerue1993] A. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, Phys. Rev. B **48**, 11 024 (1993)
- [Derjaguin1941] B. V. Derjaguin, L. Landau, L. Acta Physicochim. **14**, 633 (1941)
- [Diener1999] J. Diener, D. I. Kovalev, G. Polisski, and F. Koch, Appl. Phys. Lett. **74**, 3350 (1999)
- [Diener2001] J. Diener *et al.*, Phys. Rev. B **63**, 073302 (2001)
- [Dolling1963] G. Dolling, "Lattice vibrations in crystals with the diamond structure", Symposium on Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, pp. 37-48, 1963
- [Dolling1966] G. Dolling, R. Cowley, Proc. Phys. Soc. **88**, 463 (1966)
- [Efros1996] A. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. Norris, M. Bawendi, Phys. Rev. B **54**, 4843 (1996)
- [Efros2000] A. Efros, M. Rosen, Annu. Rev. Mater. Sci. **30**, 475 (2000)
- [Eichler] J. Eichler, H. J. Eichler, Laser – Bauformen, Strahlführung, Anwendungen, Springer Verlag
- [Ekimov1982] A. Ekimov, A. Onushchenko, Sov. Phys. Semicond. **16**, 775 (1982)
- [Fedorenko2004] A. Fedorenko, Phys. Rev. B **69**, 134301 (2004)
- [Feng2003] D. Feng, Z. Xu,<sup>1</sup> T. Jia, X. Li, and S. Gong, Phys. Rev. B **68**, 035334 (2003)
- [Fluegge] S. Flügge, Practical Quantum Mechanics, Springer Verlag, Berlin, Reprint (1999)
- [Fox] M. Fox, Optical Properties of Solids, Oxford University Press, 2001
- [Friedlander1966] S. Fielander, C. Wang, J. Colloid Interface Sci. **22**, 126 (1966)
- [Furukawa1988] S. Furukawa, T.Miyasato, Phys. Rev. B **38**, 5726 (1988)
- [Garoufalis2001] C. Garoufalis, A. Zdetsis, S. Grimme, Phys. Rev. Lett. **87**, 276402 (2001)

- [Gondorf2006] A. Gondorf, Diplomarbeit, Fachbereich Physik, Universität Duisburg–Essen, 2006
- [Granqvist1976] C. G. Granqvist, R. Buhrmann, J. Appl. Phys. **47**, 2200 (1976)
- [Haug] R. Haug, Skript zur Vorlesung „Quantenstrukturbauelemente“, Universität Hanover (2003)
- [Heckler1999] Heckler *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 7718 (1999)
- [Hellwege1982] K.–H. Hellwege, O. Madelung, Landolt–Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik III, Bd. 17a, Berlin, 1982
- [Henry1970] C. Henry, Phys. Rev. B **1**, 1628 (1970)
- [Hofmeister1999] H. Hofmeister, F. Huisken, and B. Kohn, Eur. Phys. J. **D 9**, 137 (1999)
- [Hybertsen1994] Hybertsen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1514 (1994)
- [Ifeacho2005] P. Ifeacho, H. Wiggers, P. Roth, Proceedings of the Combustion Institute **30**, 2577 (2005); P. Ifeacho, T. Hülser, H. Wiggers, C. Schulz, P. Roth, Proceedings of the Combustion Institute **31**, *in press* (2007).
- [Ioffe1993] A. D. Ioffe, Adv. Phys. **42**, 173 (1993)
- [Itoh1988] T. Itoh, Y. Iwabuchi, T. Kirihara, Phys. Status Solidi B **146** 531 (1988)
- [Jho2005] Y. Jho, F. Kyrychenko, J. Kono, X. Wei, S. Crooker, G. Sanders, D. Reitze, C. Stanton, G. Solomon, Phys. Rev. B **72**, 045340 (2005)
- [Jurbergs2006] D. Jurbergs, E. Rogojina, L. Mandolini, U. Kortshagen, Appl. Phys. Lett. **88**, 233116 (2006)
- [Katiyar1971] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave, G. R. Wilkinson, J. Phys. C: Solid St. Phys. **4**, 2421 (1971)
- [Kaye1993] G. W. C. Kaye and T. H. Laby, Tables of Physical and Chemical Constants, 15th ed., London, 1993
- [Kennedy2003] M. K. Kennedy, F. E. Kruis, H. Fissan, B. R. Mehta, S. Stappert, and G. Dumpich, J. Appl. Phys. **93**, 551 (2003)
- [Kennedy2005] M. K. Kennedy, F. E. Kruis, H. Fissan, H. Nienhaus, A. Lorke, and T. H. Metzger, Sensors and Actuators B **108**, 62 (2005)

- [Khorenko2004] V. Khorenko, I. Regolin, S. Neumann, H. Wiggers, W. Prost, F.-J. Tegude, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6407 (2004)
- [J.Kim1999] J. C. Kim, H. Rho, L. M. Smith, H. E. Jackson, S. Lee, M. Dobrowolska, and J. K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 214 (1999)
- [Y.Kim2003] Y. G. Kim, Y. S. Joh, J. H. Song, K. S. Baek, S. K. Chang, and E. D. Sim, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2656 (2003)
- [Kittel] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, 1999
- [Knipping2004] J. Knipping, H. Wiggers, B. Rellinghaus, P. Roth, D. Konjhdzic, and C. Meier, *J. Nanosci. Nanotechn.* **4**, 1039 (2004)
- [Kovalev1998] Kovalev *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2803 (1998)
- [Kuzmany] Hans Kuzmany, *Festkörperspektroskopie – Eine Einführung*, Springer Verlag, ISBN 3-540-51043-5
- [Kwack2003] H. Kwack, Y. Sun, Y. Cho, N. Park, and S. Park, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2901 (2003)
- [Ledoux2000] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, and V. Paillard, *Phys. Rev. B* **62** 15942 (2000)
- [Ledoux2001] G. Ledoux, O. Guillois, F. Huisken, B. Kohn, D. Porterat, and C. Reynaud, *Astronomy and Astrophysics* **377**, 307 (2001)
- [Lee1983] K. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **92**, 315 (1983)
- [Lipari1977] N. O. Lipari, M. Altarelli, *Phys. Rev. B* **15**, 4883 (1977)
- [Luettjohann2005] S. Lüttjohann, C. Meier, A. Lorke, D. Reuter, A. Wieck, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 163117 (2005)
- [Luettjohann2007] S. Lüttjohann, C. Meier, M. Offer, A. Lorke, H. Wiggers, *Europhys. Lett.* **79**, 37002 (2007)
- [Madelung] O. Madelung, *Festkörpertheorie II*, Springer Verlag, Berlin (1972)
- [Mangololini2005] L. Mangololini, E. Thimsen, U. Kortshagen, *Nano Lett.* **5**, 655 (2005)
- [Matossi1951] F. Matossi, *J. Chem. Phys.* **19**, 1543 (1951)
- [Meier2006a] C. Meier, S. Lüttjohann, V. Kravets, H. Nienhaus, A. Lorke, H. Wiggers, *Physica E* **32**, 155 (2006)

- [Meier2006b] C. Meier, S. Lüttjohann, V. G. Kravets, H. Nienhaus, A. Lorke, P. Ifeacho, H. Wiggers, C. Schulz, M.K. Kennedy, F. E. Kruis, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 113108-1 - 113108-6
- [Meier2007] C. Meier, A. Gondorf, S. Lüttjohann, A. Lorke, H. Wiggers, *J. Appl. Phys.* **101**, 103112 (2007).
- [Mishra2002] P. Mishra, K. Jain, *Mat. Sci. Eng.* **B95**, 202 (2002)
- [Nirmal1995] M. Nirmal, D. Norris, M. Kuno, M. Bawendi, A. Efros, M. Rosen, *Phys. Rev. Lett* **75** 3728 (1995)
- [Nomura1994] S. Nomura, Y. Segawa, T. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **49**, 13571 (1994)
- [Offer2007] Diplomarbeit, Matthias Offer, Fachbereich Physik, Universität Duisburg–Essen, März 2007
- [Orii2003] T. Orii, M. Hirasawa, T. Seto, N. Aya, and S. Onari, *Eur. Phys. J. D* **24**, 119 (2003)
- [Otto1994] E. Otto, F. Stratmann, H. Fissan, S. Vemury, S. Pratsinis, *Part. Part. Syst. Character.* **11**, 359 (1994)
- [Pavesi2000] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, F. Priolo, *Nature* **408**, 440 (2000)
- [Ranjan2002] V. Ranjan, M. Kapoor, V. A. Singh, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 6647 (2002)
- [Reboredo2000] F. Reboredo, A. Franceschetti, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **61**, 13073 (2000)
- [Regolin2006] I. Regolin, D. Sudfeld, S. Lüttjohann, V. Khorenko, W. Prost, J. Kästner, G. Dumpich, C. Meier, A. Lorke, F.-J. Tegude, *Journal of Crystal Growth*, accepted (2006)
- [Regolin2007] I. Regolin, D. Sudfeld, S. Lüttjohann, V. Khorenko, W. Prost, J. Kästner, G. Dumpich, C. Meier, A. Lorke, and F.-J. Tegude, *Journal of Crystal Growth* **298**, 607 (2007)
- [Richter1981] H. Richter, Z. Wang, L. Ley, *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981)
- [Ru2003] E. C. Le Ru, J. Fack, R. Murray, *Phys. Rev. B* **67**, 245318 (2003)

- [Scott1970] J. F. Scott, *J. Chem. Phys.* **53**, 852 (1970)
- [Smoluchowsky1917] M. Smoluchowsky, *Z. Phys. Chem.* **92**, 129 (1917)
- [Soederlund1998] J. Söderlund, L. Kiss, G. Niklasson, C. Granqvist, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2386 (1998)
- [Suemoto1994] T. Suemoto, K. Tanaka, and A. Nakajima, *Phys. Rev. B* **49**, 11005 (1994)
- [Sun2005] C. Q. Sun, L. K. Pan, C. M. Li, S. Li, *Phys. Rev. B* **72**, 134301 (2005)
- [Trees1953] R. E. Trees, *Phys. Rev.* **92**, 308 (1953)
- [Velling2000] P. Velling, *Progress in Crystal Growth and Characterisation of Materials* **41**, 85 (2000)
- [Walters2005] R. Walters, G. Bourianoff, H. Atwater, *Nature Materials* **4**, 143 (2005)
- [Weber1977] W. Weber, *Phys. Rev. B* **15**, 4789 (1977)
- [Xia1989] J. B. Xia, *Phys. Rev. B* **40**, 8500 (1989)
- [Yu1996] P. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer Verlag, Berlin, 1996
- [Yu1997a] K. N. Yu, Y. Xiong, Y. Liu, and C. Xiong, *Phys. Rev. B* **55**, 2666 (1997)
- [Zhang2003] J. Zhang and L. Gao, *J. Solid State Chem.* **177**, 1425 (2005).
- [Zuo1994] J. Zuo, C. Xu, X. Liu, C. Wang, C. Wang, Y. Hu, and Y. Qian, *J. Appl. Phys.* **75**, 1835 (1994)



# Lebenslauf

*Stephan Lüttjohann*

geboren am 10. Oktober 1977 in Emmerich am Rhein

August 1984 - Juli 1988	kath. Leegmeer Grundschule in Emmerich am Rhein
August 1988 - Juli 1997	Städt. Willibrord-Gymnasium Emmerich (vorher Städt. Hansa-Gymnasium Emmerich)
Juli 1997	Abitur
August 1997 - April 1998	Wehrdienst: Grundausbildung in der 7./LAR1 in Goslar, danach beim FmSkt 113 auf der RSV Monreberg
Mai 1998 - September 1998	Tätigkeiten als Dozent im Studienkreis Emmerich
Oktober 1998	Beginn des Studiums an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
27. September 2000	Vordiplom in Physik (GMU Duisburg)
1.10.2002 - 31.9.2003	Diplomarbeit in Physik an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Duisburg Titel der Diplomarbeit: „Optische Spektroskopie an Halbleiter-Nanostrukturen“
seit Oktober 2003	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Laboratorium für Festkörperphysik an der Universität Duisburg-Essen Anfertigung der Doktorarbeit

Duisburg, im März 2007

Stephan Lüttjohann

