

Strukturelle und optische Untersuchungen
an ionenstrahlsynthetisierten
CdSe-Nanokristallen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von
Ingo Großhans

Augsburg, Mai 2004

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Stritzker

Zweitgutachter: Prof. Dr. Armin Reller

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 2004

FÜR ANGELIKA

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Das Materialsystem CdSe	5
2.2	Ostwaldreifung	7
2.3	Quantum-Confinement	10
3	Experimentelle Methoden	15
3.1	Anlage zur kombinatorischen Ionenstrahlsynthese	15
3.2	Prinzip der Kombinatorik	18
3.3	Probenherstellung	20
3.3.1	Substrat	20
3.3.2	Implantation	20
3.3.3	Tempern	24
3.4	Analysemethoden	27
3.4.1	Rutherford-Rückstreu-spektrometrie (RBS)	27
3.4.2	Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)	28
3.4.3	Röntgendiffraktometrie (XRD)	28
3.4.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	29
3.4.5	Photolumineszenzspektroskopie (PL)	31
4	Zustand nach der Implantation	33
4.1	Bestimmung der Sputterkoeffizienten	33
4.2	CdSe-Doppelimplantation	34
4.2.1	Niedrige Se-Dosis: 2.7×10^{16} at/cm ²	34
4.2.2	Hohe Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm ²	37
4.3	Cd- und Se-Einzelimplantationen	40
5	Cd- und Se-Einzelimplantationen	43

6	CdSe-Doppelimplantation	49
6.1	Chemische Zusammensetzung	50
6.1.1	Niedrige Se-Dosis: 2.7×10^{16} at/cm ²	50
6.1.2	Hohe Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm ²	51
6.2	Konzentrationsstiefenprofile	55
6.2.1	Diffusion und Selbstorganisation	55
6.2.2	Dosisverteilung an der SiO ₂ /Si-Grenzfläche	64
6.3	Morphologie	67
6.3.1	Niedrige Se-Dosis: 2.7×10^{16} at/cm ²	67
6.3.2	Hohe Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm ²	69
6.4	Phasenanalyse	81
6.4.1	Niedrige Se-Dosis: 2.7×10^{16} at/cm ²	81
6.4.2	Hohe Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm ²	85
6.5	Photolumineszenz-Eigenschaften	92
6.5.1	Niedrige Se-Dosis: 2.7×10^{16} at/cm ²	92
6.5.2	Hohe Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm ²	99
6.6	Verstärkte spontane Emission	111
7	Zusammenfassung und Ausblick	117

Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:
unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas,
in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat,
wieder wegzuwerfen.

A. Einstein

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahren ist das Interesse an nanoskopischen Systemen und deren besonderen Eigenschaften ständig gestiegen [1, 2, 3]. Im Fokus stehen vor allem nanokristalline Materialien, bei denen sich ein starker Einfluss der Dimensionalität auf die strukturellen, optischen oder elektrischen Eigenschaften zeigt [4, 5]. Diese unterscheiden sich zum Teil erheblich von denen eines ausgedehnten Festkörpers. Damit eröffnen sich völlig neue Anwendungsgebiete, welche Raum schaffen für eine Vielzahl umwälzender technischer Entwicklungen.

So lässt sich z.B. der indirekte Halbleiter Silizium durch eine hinreichende Verringerung seiner Ausdehnung in einen „direkten“ verwandeln, der sich dann in nanokristalliner Form in einer geeigneten Matrix als Lichtquelle nutzen lässt [6, 7, 8]. Zusätzlich ist, bei genügend kleiner Abmessung der Kristallite, durch Variation von deren Durchmesser auf Grund des Quantum-Confinements die Energielücke im optischen Bereich beliebig verschiebbar [9]. Damit steht sowohl eine Lichtquelle mit einer wählbaren Emissionswellenlänge als auch ein Filter mit entsprechender Absorption zur Verfügung. Die besonderen Eigenschaften der Nanokristalle lassen sich auch im Bereich der Speichertechnologie nutzen. Mit der Einbettung von Kristalliten in das Gate-Oxid von Flash-Speichern ist eine weitere Miniaturisierung dieser Technik möglich [10]. Auch auf dem Gebiet der Sensitizer [11], Detektoren [12] oder Sensorik kommen Nanokristalle zur Anwendung. Beispielsweise lässt sich mittels der Messung der Absorptionskante von CdSe-Nanokristallen, die in eine Glasfaser eingebracht sind, eine Temperaturmessung realisieren [13].

CdSe ist ein direkter Halbleiter und zeigt bereits als kristallines Volumenmaterial eine Emission im sichtbaren Bereich. Hinsichtlich der Effizienz der Lumineszenz ist es im Blick auf den technologischen Aspekt geeigneter als Silizium. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, vergrabene CdSe-Nanokristalle in SiO₂ zu synthetisieren und

diese bezüglich ihrer strukturellen und optischen Eigenschaften zu charakterisieren.

Um die Nanokristalle in der Matrix zu realisieren, wird eine Kombination aus Ionenimplantation mit einer anschließenden thermischen Nachbehandlung der implantierten Proben in einem Rapid Thermal Processing (RTP) Ofen verwendet.

Dazu werden in einem ersten Prozessschritt die Elemente Cadmium und Selen mittels Implantation in die Matrix eingebracht. Durch den nachfolgenden Tempervorgang werden dann die Kristallite in einem zweiten Schritt gebildet. Beide Prozessschritte sind in der Halbleiter-Technik gängige Verfahren, so dass die Synthese der CdSe-Nanokristalle kompatibel zur bestehenden Silizium-Technologie ist und somit dort integriert werden kann.

Die Ionenimplantation bietet die Möglichkeit die Elemente definiert in die Matrix einzubringen, dort eine starke Übersättigung der Elemente zu erzeugen und damit hohe Partikeldichten zu realisieren. Da man bei dieser Methode nicht auf Löslichkeit, Reaktionskinetik usw. angewiesen ist, können folglich beliebige Materialien miteinander gemischt werden. Auf Grund der großen Konzentrationsgradienten der Elemente in der Matrix, die sich nur mit der Implantation verwirklichen lassen, zeigen sich besondere strukturelle Eigenschaften der CdSe-Proben.

Durch den rechnergesteuerten Prozessablauf bei der nachfolgenden thermischen Behandlung im RTP-Ofen ist ein definierter Ablauf der chemischen Reaktionen und der Kristallitbildung gewährleistet.

Die verwendete Kombination dieser beiden Prozessschritte erlaubt eine exakte und reproduzierbare Synthese der CdSe-Kristallite, um den Zusammenhang zwischen den Prozessparametern und den gemessenen Probeneigenschaften eindeutig darzulegen.

Ferner ergibt sich aus der Tatsache, dass es sich bei CdSe um ein zweikomponentiges System handelt, die Möglichkeit der Anpassung der physikalischen Eigenschaften durch eine Variation des Cd:Se-Verhältnisses der Nanokristalle. Der starke Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die strukturellen und optischen Eigenschaften soll in dieser Arbeit im Besonderen beleuchtet werden. Um diese Abhängigkeit zu untersuchen, wurde ein spezieller Probenhalter für die Implantation entwickelt, mit dem das Cd:Se-Verhältnis der Proben in situ systematisch variiert werden kann. Dies ermöglicht eine Synthese bei sonst identischen Implantationsparametern und minimiert den Einfluss äußerer, nicht kontrollierbarer Bedingungen auf die Probeneigenschaften.

Als Substratmaterial wird thermisch oxidiertes Silizium verwendet. Das daraus entstandene SiO_2 ist eine stabile und technisch relevante Matrix [14], um die CdSe-Nanokristalle darin einzubetten. So lassen sich Anwendungen bei hohen Temperaturen oder großen Leistungsdichten (z.B. Laser) realisieren.

Darüberhinaus werden Prozessparameter wie Dosis, Temperatur und Temperzeit ebenfalls hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die strukturellen und optischen Eigenschaften der Proben untersucht.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Das Materialsystem CdSe

Cadmiumselenid kristallisiert in drei Modifikationen: einer metastabilen kubischen Zinkblendestruktur, einer kubischen NaCl-Struktur, welche erst ab einem Druck von über 3 GPa auftritt, und einer stabilen hexagonalen Wurzitstruktur [15]. Letztere ist in Abb. 2.1 dargestellt. Dabei ist jedes Atom einer Komponente von je vier Atomen der jeweils anderen Komponente tetraedrisch umgeben. Die Bindung zu den nächsten Nachbarn ist zwar kovalent, hat jedoch wegen der unterschiedlichen Elektronegativitäten einen ionischen Anteil von ca. 70% [16]. Auf Grund der ionischen Bindung können optische Phononen lokale und temporäre elektrische Dipole ausbilden, mit denen wiederum Exzitonen wechselwirken können. Durch die Ankopplung der optischen Phononen an die Exzitonen kommt es zu einer phononenbedingten homogenen Linienverbreiterung der optischen Übergänge.

Metallisches Cadmium kristallisiert in einer hexagonalen Struktur [17]. Selen sind vier Modifikationen bekannt [18], dabei ist die rhomboedrische Phase, welche

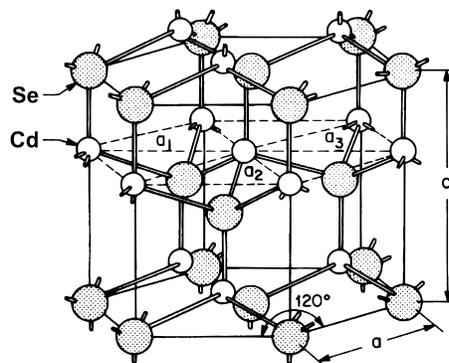


Abb. 2.1: Die Wurzitstruktur des hexagonalen CdSe. Es liegt eine tetraedrische Koordination der Atome vor.

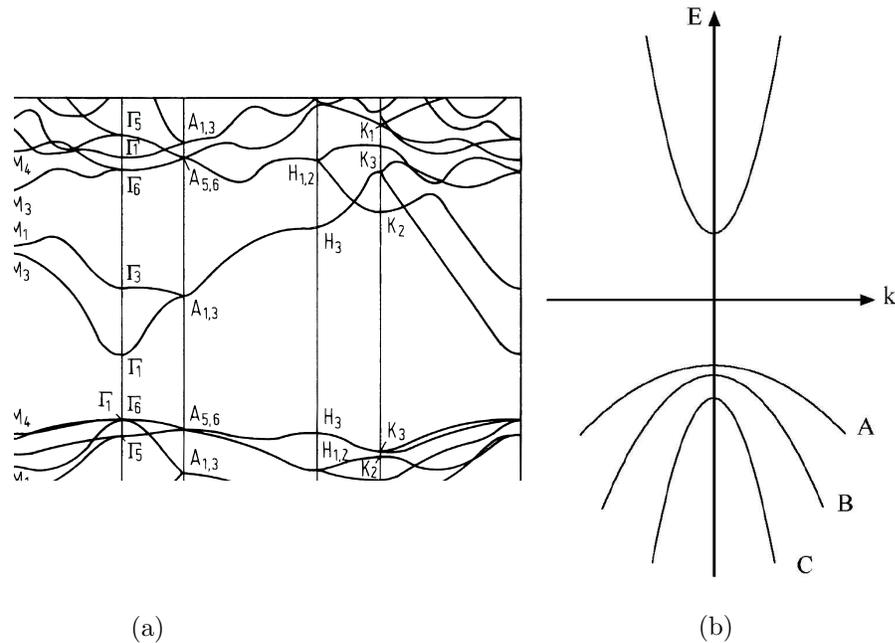


Abb. 2.2: In (a) ist die Bandstruktur des hexagonalen CdSe dargestellt. Die Energiebänder wurden mit einer empirischen Pseudopotential-Methode berechnet (aus [19]). Die Aufspaltung des Valenzbandes in drei Subbänder ist nicht eingezeichnet. (b) zeigt schematisch die Bandstruktur mit den drei Subbändern in der Nähe des Γ -Punkts (um $k=0$).

aus helikal angeordneten Makromolekülen besteht, die stabile Form.

Wie aus Abb. 2.2(a) ersichtlich, ist CdSe ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.84 eV (bei 1.8 K [19]). Die unbesetzten 5s-Niveaus des Cadmiums bilden das Leitungsband, während aus den 4p-Niveaus des Selen das Valenzband resultiert. Das Minimum des Leitungsbandes befindet sich, genau wie das Maximum des Valenzbandes, am Γ -Punkt. Wegen des Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Wechselwirkung spaltet das Valenzband bei $k = 0$ in drei Subbänder auf, die mit A, B und C bezeichnet werden (siehe schematische Abb. 2.2(b)). Dabei ist die Energie des Übergangs A die kleinste, die des Übergangs C die größte.

Die Diffusionskonstanten der bei der Ionenstrahlsynthese beteiligten Elemente sind in Tab.2.1 zusammengefasst. Cadmium hat vergleichsweise eine sehr hohe Konstante und somit ist bei den ionenimplantierten Schichten eine schnelle Bildung von CdSe-Ausscheidungen zu erwarten. Für Selen gibt die Literatur keine Werte an, da eine Diffusion in SiO_2 nur sehr gering ist und sich daher eine Konstante experimentell nicht bestimmen lässt [20].

In Tab. 2.2 sind die Bildungsenthalpien für verschiedene Reaktionen von Cad-

Element	D [cm^2s^{-1}]		
	700°C	800°C	1000°C
Cd	?	$3.5 \cdot 10^{-14}$	$1.4 \cdot 10^{-12}$
Si	$1 \cdot 10^{-27}$	$3 \cdot 10^{-25}$	$2 \cdot 10^{-21}$
O	$1 \cdot 10^{-24}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$7 \cdot 10^{-19}$
Se	nicht verfügbar		

Tab. 2.1: Diffusionskonstanten für verschiedene Elemente in thermisch oxidiertem SiO_2 (aus [20, 21, 22, 23]).

Verbindung	ΔH [kJ/mol]
SiO_2	ca. -900
CdSe	ca -163
CdO	ca. -260
CdSeO_3	ca -530
SeO_2	ca. -200 (720 °C)

Tab. 2.2: Bildungsenthalpien für verschiedene Verbindungen bei einer Temperatur von 1000 °C, soweit nicht anders angegeben (aus [24]).

mium und Selen mit Silizium und Sauerstoff aufgeführt. Nach der Implantation der beiden Elemente Cadmium und Selen wird die Bildung der CdSe-Nanokristalle in einem Temperprozess initiiert. Dieser findet in einer Inertgas-Atmosphäre unter Sauerstoffabschluss statt (siehe dazu Kap. 3.3, S. 20), d.h. der Sauerstoffgehalt in der Probe ändert sich nicht. Auf Grund der hohen Bildungsenthalpie von SiO_2 heilen Defekte der Matrix aus und das SiO_2 -Netzwerk regeneriert sich wieder. Da die Enthalpien für die anderen Verbindungen deutlich kleiner sind, tritt eine Reaktion der Elemente zu Cadmium- oder Selenoxiden nicht bzw. nur in sehr geringen Mengen auf¹. Dies wiederum führt zu einer ausgeprägten Separation von CdSe in SiO_2 .

2.2 Ostwaldreifung

Während des Temperprozesses spielt die Ostwaldreifung bei der Bildung der Nanokristalle eine entscheidende Rolle. Daher sind im Folgenden die Mechanismen des Reifungsprozesses und der Strukturformung innerhalb der Schicht für die Diskussion der Ergebnisse kurz zusammengestellt.

¹Eine Existenz dieser Verbindungen nach der thermischen Nachbehandlung lässt sich mittels TEM-Beugungsaufnahmen, XRD- und PL-Messungen nicht nachweisen.

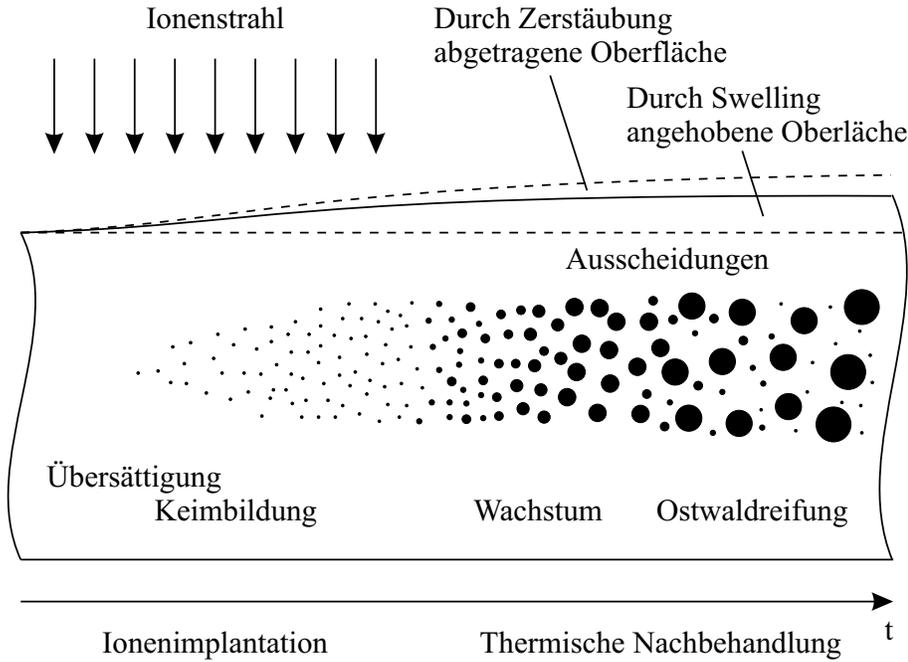


Abb. 2.3: Schematische Darstellung von Ionenimplantation und anschließender thermischer Nachbehandlung im zeitlichen Verlauf.

Abb. 2.3 zeigt schematisch die einzelnen Phasen der Bildung nanokristalliner Ausscheidungen. Nach der Implantation liegt in einer bestimmten Tiefe eine übersättigte Lösung der implantierten Atome vor. Bereits während der Implantation können Keime entstehen, die bei einer anschließenden thermischen Nachbehandlung weiter wachsen. Im weiteren zeitlichen Verlauf kommt es während der Phase der Ostwaldreifung zu einem Wachstum großer Ausscheidungen auf Kosten kleinerer. Grund dafür ist das Bestreben des Systems, seine Grenzflächenenergie zwischen den Präzipitaten und der umgebenden Matrix zu minimieren. Je größer die Ausscheidungen sind, desto kleiner ist diese Energie. Diese Variation in der Grenzflächenenergie spiegelt sich in der Radiusabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration des gelösten Stoffes an der Grenzfläche der Präzipitate wider. Die Löslichkeit c_G der sphärischen Ausscheidungen ist durch die Gibbs-Thomson Gleichung [25] gegeben:

$$c_G(R_k) = c_\infty e^{\frac{2\sigma V_m}{R_k k_B T}} \approx c_\infty \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{R_k k_B T} \right) \quad (2.1)$$

mit c_G : Löslichkeit eines Präzipitates mit Radius R_k , c_∞ : $c_G(R_k = \infty)$, σ : Grenzflächenspannung zwischen Präzipitat und Matrix, V_m : Molvolumen eines Präzipitates, k_B : Boltzmannkonstante, T : Temperatur.

Zwischen zwei unterschiedlich großen Ausscheidungen baut sich somit ein Konzentrationsgradient auf, der während des Temperns zu einem Materialtransport

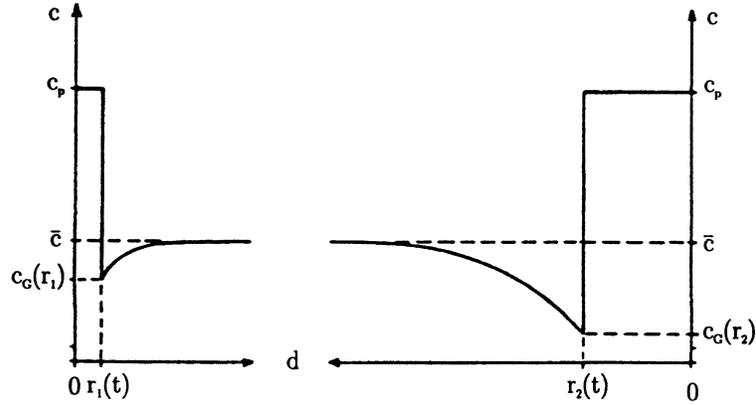


Abb. 2.4: Konzentrationsverlauf zwischen zwei unterschiedlich großen Ausscheidungen. c_p ist die Konzentration im Präzipitat.

durch Diffusion zwischen den Präzipitaten führt. Abb. 2.4 zeigt den Konzentrationsverlauf zweier Ausscheidungen mit Radius r_1 und r_2 . Ob nun eine Ausscheidung wächst oder schrumpft, ergibt sich aus dem Vorzeichen ihrer Wachstumsgeschwindigkeit [26]:

$$\dot{R}_k = \frac{DV_m}{\delta} [\bar{c} - c_G(R_k)] \quad (2.2)$$

wobei D : Diffusionskonstante, δ : Diffusionsschichtdicke, \bar{c} : mittlere Konzentration in der Lösung ist. Setzt man (2.2) in (2.1) ein, so erhält man:

$$\dot{R}_k = \frac{DV_m}{\delta} \left(\bar{c} - c_\infty - \frac{2\sigma V_m c_\infty}{R_k k_B T} \right) \quad (2.3)$$

Diese Gleichung liefert ein Kriterium dafür, ab welchem Radius eine Ausscheidung wächst oder schrumpft. Da die Differenz $(\bar{c} - c_\infty)$ immer positiv ist, ändert sich das Vorzeichen von (2.3) bei einem Radius:

$$R_{krit.} = \frac{2\sigma V_m c_\infty}{R_k k_B T} \quad (2.4)$$

d.h. Ausscheidungen mit Radien kleiner als $R_{krit.}$ werden sich zugunsten größerer auflösen. Oftmals weisen die getemperten Schichten im Konzentrationstiefenprofil Buckel-, Nadel- oder Bänderstrukturen auf. Computersimulationen haben ergeben [27, 28], dass bei der Ostwaldreifung ein Prozess der Strukturformung einsetzt, der oben genannte Formationen hervorbringt.

Abb. 2.5 stellt die Entstehung einer solchen Strukturierung aus einer kastenförmigen Konzentrationsverteilung während der Reifung dar. Der mittlere Radius der Präzipitate (dicke Linie) und der zugehörigen Gleichgewichtskonzentration c_G (dünne Linie) ist gegenüber der Tiefe z aufgetragen. Die Pfeile geben die Diffusionsrichtung des implantierten Materials an. Abb. 2.5(a) zeigt den Ausgangszustand einer Schicht

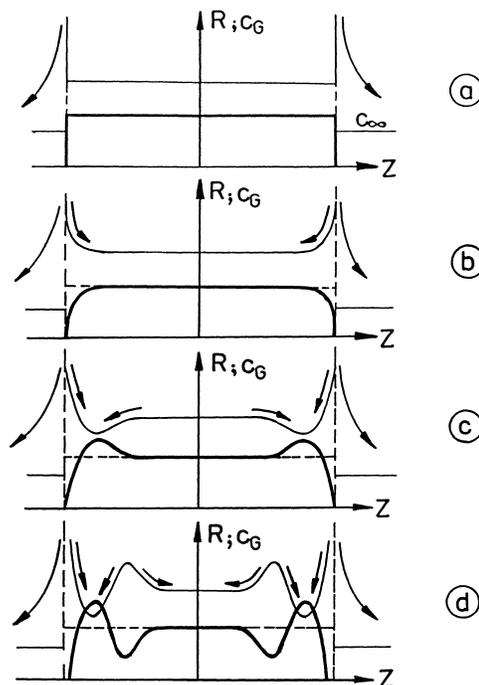


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Entstehung einer Struktur während der Ostwaldreifung [28].

mit gleich großen Ausscheidungen und konstanter Gleichgewichtskonzentration c_G . In Abb. (b) verlieren die äußersten Präzipitate auf Grund von Diffusion Material und werden dadurch kleiner. Ihre Gleichgewichtskonzentration c_G erhöht sich entsprechend. Die weiter innen liegenden Ausscheidungen beginnen auf Kosten der umliegenden zu wachsen (Abb. (c)). In Abb. (d) bilden sich im Inneren Maxima der Gleichgewichtskonzentration aus. Davon ausgehend diffundiert Material nach außen und innen. Die Struktur schreitet analog zu Abb. (b - d) nach innen fort. Es bilden sich so voneinander räumlich getrennte Bereiche mit Ausscheidungen.

2.3 Quantum-Confinement

Aus Abb. 2.6 geht der Übergang von einem Volumenkristall zu einem Quantenpunkt hervor, wenn die einzelnen Abmessungen immer weiter eingeschränkt werden. Entsprechend dazu ist in Abb. 2.7 die zugehörige Zustandsdichte aufgetragen. Während bei einem Volumenhalbleiter in einfachster Näherung die Zustandsdichte einen wurzelförmigen Verlauf zeigt, ergibt sich bei einer hinreichend starken Einschränkung einer Dimension ein 2D-System mit einem treppenförmigen Verlauf der Zustandsdichte. Gleichzeitig tritt eine Quantisierung der Zustände auf, die die Energie des niedrigsten Zustandes anhebt. Wird die Bewegungsmöglichkeit der Ladungsträger

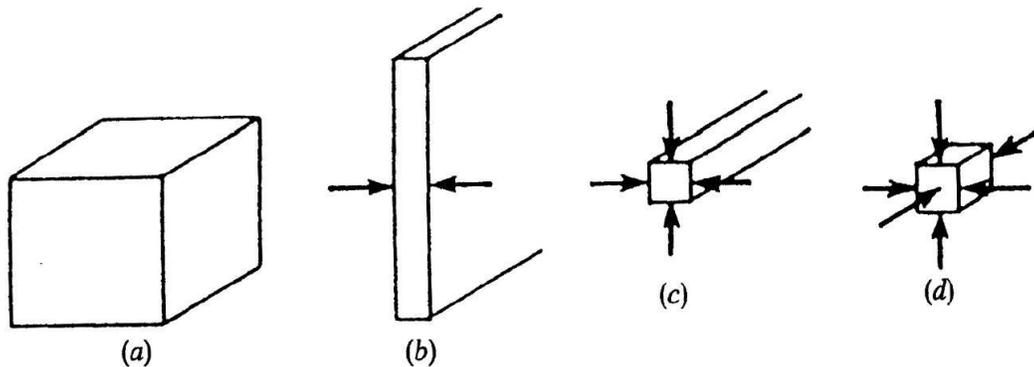


Abb. 2.6: Dimensionalität des System bei einem (a) 3D Volumenhalbleiter, (b) 2D Quantenfilm, (c) 1D Quantendraht, (d) 0D Quantenpunkt (aus [29]).

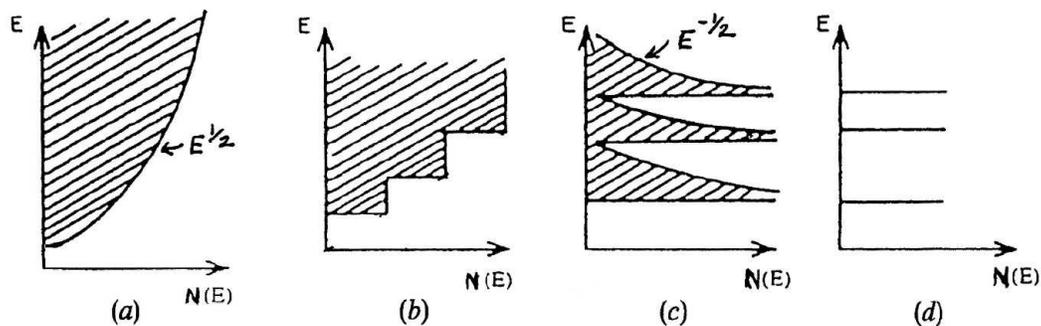


Abb. 2.7: Zustandsdichte $N(E)$ für ein (a) 3-dimensionales, (b) 2-dimensionales, (c) 1-dimensionales, (d) 0-dimensionales System (aus [29]).

in einer weiteren Dimension eingeschränkt, so erhält man einen Quantendraht, dessen Zustandsdichte einen wurzelförmigen Verlauf aufweist. Bei einem Quantenpunkt sind die Ladungsträger dann in allen drei Raumrichtungen in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt, so dass sich quantisierte Zustände ergeben, die Ähnlichkeit mit denen eines Atoms aufweisen.

Wird in einem Halbleiter ein Elektron, z.B. durch ein Photon, dessen Energie größer als die Bandlücke ist, in das Leitungsband angeregt, bleibt im Valenzband ein unbesetzter Zustand mit einer positiven Ladung, ein sog. Loch, zurück. Zwar können sich Elektron und Loch prinzipiell im Kristall frei bewegen, doch wird sich auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung der beiden Ladungsträger ein gebundener Zustand, ein sog. Exziton, bilden. Die Energieniveaus sind denen eines Wasserstoffatoms ähnlich.

Da diese Niveaus aber abhängig von der räumlichen Einengung des Exzitons im Quantentopf sind, werden nach Efros et al. [30] drei Bereiche der Quantisierung unterschieden (siehe auch [31]). Dabei spielt das Verhältnis des Radius R des Quantenpunktes zu den Bohrradien von Exziton (a_B), Elektronen (a_e) und Loch (a_h) die

entscheidene Rolle. Diese berechnen sich aus:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_2\hbar^2}{\mu e^2} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_e^*m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (2.5)$$

$$a_e = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_2\hbar^2}{m_e^*e^2} \quad (2.6)$$

$$a_h = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_2\hbar^2}{m_h^*e^2} \quad (2.7)$$

Für CdSe beträgt die reduzierte Elektronenmasse $m_e^* = 0.12 \cdot m_e$, die reduzierte Lochmasse $m_h^* = 0.45 \cdot m_e$ (bei einer Temperatur von 1.8 K [19]). Daraus errechnet sich der Exzitonenradius von CdSe zu $a_B = 5.3$ nm; die Radien für Elektronen bzw. Löcher betragen $a_e = 4.2$ nm bzw. $a_h = 1.1$ nm. Die drei Bereiche der Quantisierung werden folgendermaßen definiert:

1. Schwaches Confinement für $R \gg a_B$, d.h. $R \gg a_e$ und $R \gg a_h$. In diesem Bereich überwiegt die Coulomb-Anziehung und eine Quantisierung tritt nur bei der Schwerpunktsbewegung des Exzitons auf. Dadurch wird die Energie des Grundzustands des Exzitons um

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2\pi^2}{2MR^2} \quad (2.8)$$

angehoben, wobei $M = m_e^* + m_h^*$ die Masse des Exzitons ist.

2. Mittleres Confinement für $a_h \ll R \ll a_e$. Wegen der unterschiedlichen effektiven Massen wird in diesem Fall die Bewegung des Elektrons stärker eingeschränkt als die des Lochs. Damit ist die Elektronenbewegung quantisiert und die Masse M des Exzitons kann in Gleichung 2.8 durch die des Elektrons ersetzt werden. Die Grundzustandsenergie des Exzitons wird um den Wert

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_e^*R^2} \quad (2.9)$$

zu größeren Energien verschoben.

3. Starkes Confinement für $R \ll a_e$ und $R \ll a_h$. Wird die Bewegungsfreiheit der Ladungsträger noch weiter eingeengt, können Elektron und Loch als unabhängige Teilchen angesehen werden; die Coulomb-Anziehung tritt gegenüber der Energieerhöhung auf Grund der Quantisierung in den Hintergrund und

taucht lediglich innerhalb der Störungsrechnung als Zusatzterm in der Gleichung auf. In den optischen Spektren lassen sich dann diskrete Linien zwischen den einzelnen Bändern beobachten.

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (2.10)$$

Eine Verfeinerung des Modells der „effective mass approximation“ (EMA) liefert für das starke Confinement [32] genauere Werte. Für den Fall des niedrigsten 1s Übergangs ergibt sich bei kleinen Kristallitradien eine Energie von:

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon_2 R} + \text{kleinere Terme} \quad (2.11)$$

Dabei bezeichnet der erste Term die Energielücke des Volumenhalbleiters, der zweite beschreibt das Confinement von Elektron und Loch durch die Einschränkung der Bewegungsfreiheit und der dritte die Coulomb-Anziehung von Elektron und Loch. Die nicht näher bestimmten kleineren Terme ergeben sich aus der Polarisation an der Oberfläche des Kristallits.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Anlage zur kombinatorischen Ionenstrahlsynthese

Die Implantationen für die Synthese der CdSe-Nanokristalle wurden an einem Mittelstromimplanter der Firma Eaton durchgeführt, der für die Bestrahlung von Wafern mit einem Durchmesser von bis zu 100 mm geeignet ist. Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abb. 3.1 skizziert. In den Quellenraum der Freeman-Ionenquelle wird CdSe als Granulat, das in einer Molybdänschleife gehalten ist, eingebracht. Ist die Temperatur des Filaments in der Quelle hoch genug, verdampft das Granulat, so dass bei genügend hohem Dampfdruck durch Anlegen einer Spannung zwischen Filament und Kammerwand ein Plasma gezündet werden kann. Über eine Extraktionsspannung von 20 kV werden die Ionen aus der Quelle vorbeschleunigt und in einen 90° Ablenkmagneten geleitet, der als Massenseparator dient. Im Beschleunigerrohr werden die Ionen mit bis zu 180 kV weiter beschleunigt. Mittels einer Triplett-Quadrupollinse kann der Ionenstrahl fokussiert werden. Eine vertikale und horizontale Ablenkeinheit rastert den Ionenstrahl auf der Probe gerade so, dass sich eine Lissajous-Schleife und damit eine homogene Bestrahlung des Wafers ergibt. Die Implantationskammer ist universell ausgelegt, um verschiedene Probeneinsätze aufnehmen zu können.

Für die Herstellung der CdSe-Nanokristalle wurde eigens ein spezieller Einsatz entwickelt, der eine kombinatorische Ionenstrahlsynthese ermöglicht. Die Seitenansicht des Aufbaus ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt und gliedert sich in drei Bereiche:

I Strahlformung und Strommessung: Der Ionenstrahl wird über die „Defining aperture“ gerastert, die zur räumlichen Definition des Strahlabbildes auf dem

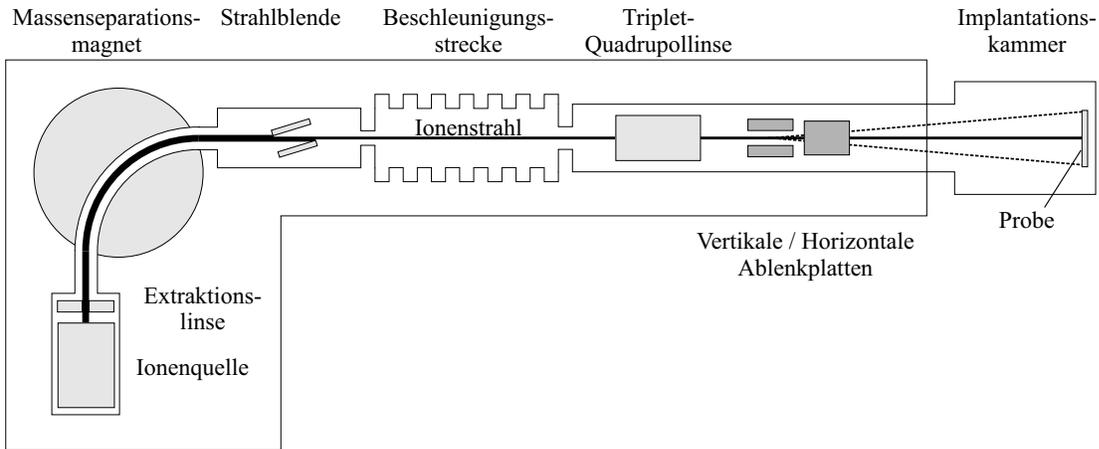


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau des Implanters.

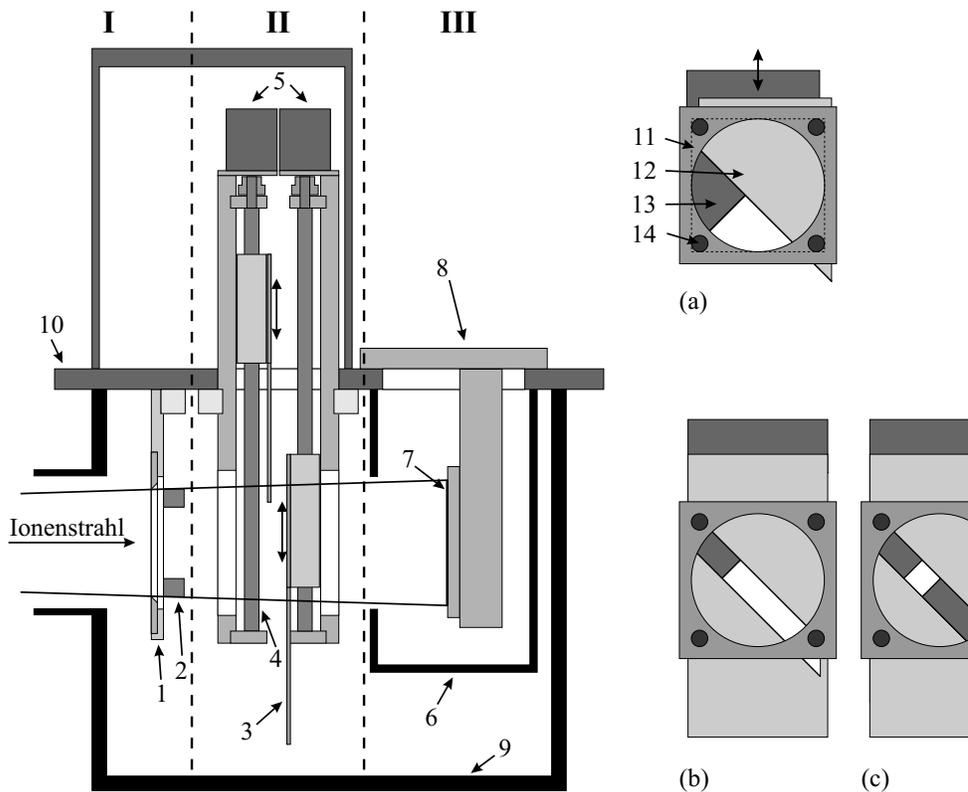


Abb. 3.2: Seitenansicht der Implantationskammer: (1) Defining aperture, (2) Corner Cups, (3) Guillotine shaped aperture, (4) Spindel, (5) Schrittmotoren, (6) Kühlschild, (7) Wafer, (8) Probenhalter, (9) Vakuumkammer, (10) Befestigungsplatte und Kammerdeckel.

(a) Vorderansicht des Blendensystems: (11) Defining aperture, (12) y-Blende, (13) y-Blende, (14) Corner Cup.

(b) Blendensystem mit einer Schlitzblende, (c) Blendensystem mit zwei Schlitzblenden.

Probenhalter dient. Die Blendenöffnung ist so gewählt, dass auf dem Halter eine kreisrunde Fläche mit einem Durchmesser von 100 mm bestrahlt wird. Als Blendenmaterial wurde Graphit verwendet, um die Sekundärelektronenemission möglichst gering zu halten und somit die Strommessung zur Bestimmung der implantierten Dosis nicht zu verfälschen. In den Ecken eines die Blendenöffnung umschreibenden Quadrats sind vier „Corner Cups“ für die Ionenstrommessung installiert, mit deren Hilfe die implantierte Dosis exakt ermittelt werden kann. Der modulare Aufbau des Blendensystems erlaubt einen leichten Wechsel und damit unterschiedliche Bestrahlungsfelder auf dem Probenhalter.

- II An zwei Spindeln sind jeweils Blenden befestigt, die mittels Schrittmotoren in der Vertikalen unabhängig voneinander verfahren werden können. Durch eine Datenverbindung zum Steuerrechner des Implanters können die Blenden über ein Computerprogramm abhängig von den Implantationsbedingungen, z.B. der aufgelaufenen Dosis, positioniert werden. Um die Flexibilität zu erhöhen, lassen sich die beiden Blenden jeweils durch eine Schlitzblende ersetzen, so dass sich ein noch breiteres Anwendungsspektrum ergibt. Denn bei Verwendung von zwei Schlitzblenden sind einzelne Felder des Wafers frei adressierbar.
- III Durch eine Öffnung im Kammerdeckel können verschiedene Probenhalter eingebracht werden. Diese sind um 7° gegenüber der Strahlachse gekippt, um ein Channeling der Ionen bei Siliziumsubstraten zu vermeiden. Für diese Arbeit wurde ein Probenhalter verwendet, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden kann.

Nachfolgende Abb. 3.3 zeigt den mit flüssigem Stickstoff kühlbaren Probenhalter, der Wafer mit einem Durchmesser von bis zu 100 mm aufnehmen kann. Diese werden mit einem Zentrierring gehalten und mit den beiden Flats so ausgerichtet, dass die Netzebenen des Wafers parallel zu den Blendenkanten verlaufen. Über zwei auf den Probenhalter geklemmte Thermoelemente lässt sich die Temperatur während der Implantation messen.

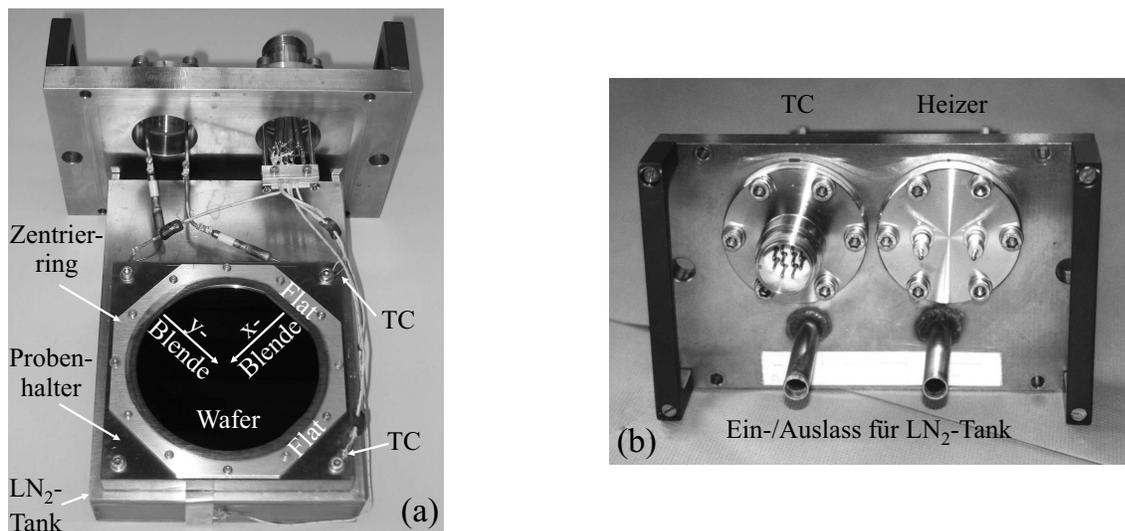


Abb. 3.3: Mit flüssigem Stickstoff kühlbarer Probenhalter: (a) Vorderansicht, (b) Aufsicht mit den Anschlüssen für Thermoelemente, Heizer und Ein- bzw. Auslass für den flüssigen Stickstoff.

3.2 Prinzip der Kombinatorik

Die Kanten der beiden Blenden in Sektion II in Abb. 3.2 sind jeweils um 45° im bzw. gegen den Uhrzeigersinn gegenüber der Horizontalen geneigt, so dass sie senkrecht aufeinander stehen (Abb. 3.2(a)). Mittels der Schrittmotoren können die Blenden in der Vertikalen verfahren werden. Eine Computersteuerung ermöglicht während der Implantation eine Positionierung entsprechend der implantierten Dosis, so dass sich auf der Probe ein streifenförmiges Dosisprofil in x- und y-Richtung realisieren lässt [33, 34, 35]. Eine schematische Darstellung hierzu bietet Abb. 3.4.

Zur Realisierung dieses Dosisrasters werden bei der ersten Implantation beide Blenden geöffnet und die Dosis d_0 für das erste Element in den ganzen Wafer implantiert (Abb. 3.5(a)). Das Dosisprofil in diesem Beispiel ist so gewählt, dass die Dosis des nächsten Streifens um 10% höher ist als die des vorhergehenden ($d_{i+1} = 1.1 \cdot d_i$). Das bedeutet, dass die x-Blende um einen Schritt geschlossen werden muss und in den restlichen Wafer eine Dosis von 10% von d_0 implantiert wird (Abb. 3.5(b)). Anschließend wird die Blende wieder einen Schritt geschlossen und die Differenzdosis zwischen dem aktuellen und dem vorherigen Schritt implantiert, bis das vorgegebene Dosisprofil fertig gestellt ist. Die Prozessführung bei der Implantation des zweiten Elements erfolgt genauso, nur wird dabei dann die y-Blende verwendet. Auf diese Weise erhält man eine schachbrettartige Dosisstruktur mit einer 1:1 Stöchiometrie der Elemente auf der Hauptdiagonalen sowie auf den Nebendiagonalen die

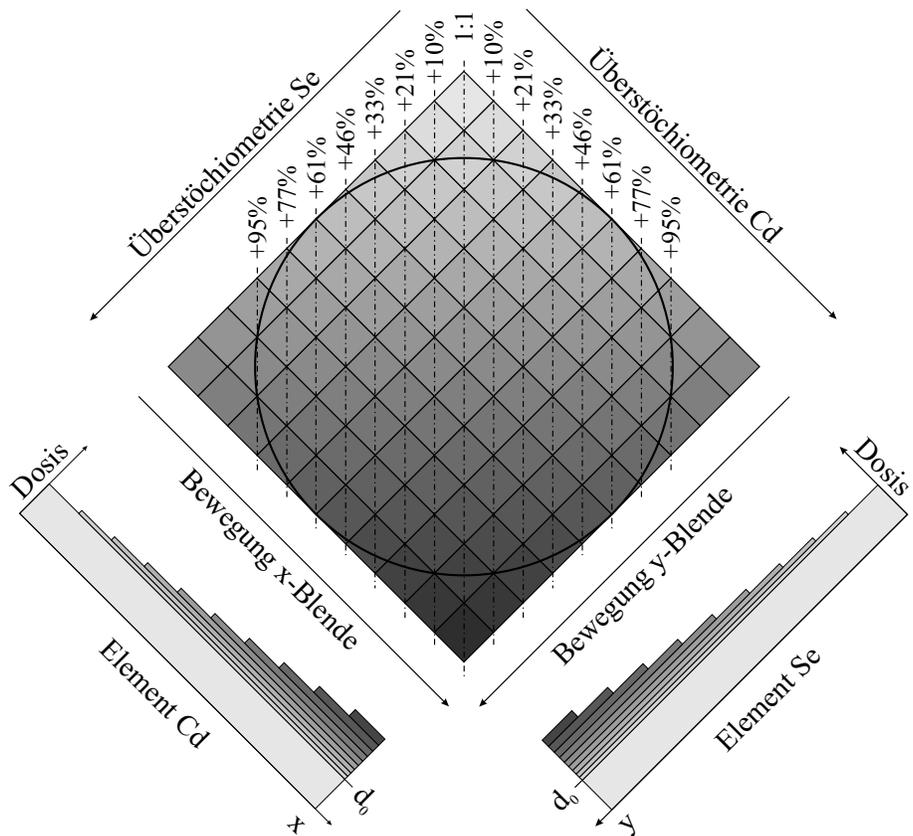


Abb. 3.4: Beispiel eines 10×10 Dosisrasters. Die benachbarten Felder unterscheiden sich um jeweils 10% in der Dosis. Diese variiert für beide Elemente entlang der Hauptdiagonalen bei einer 1:1 Stöchiometrie, entlang den Nebendiagonalen bei entsprechender Unter- bzw. Überstöchiometrie für das jeweilige Element.

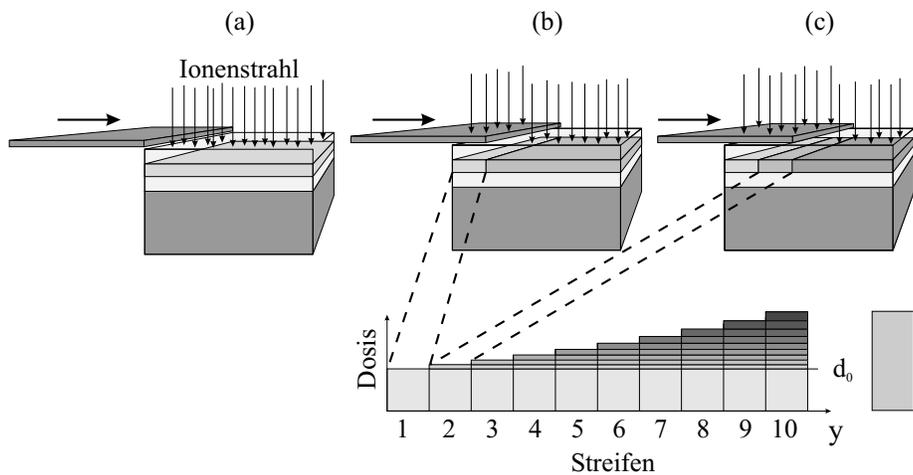


Abb. 3.5: Zeitlicher Ablauf für die Bewegung einer Blende während der Implantation, wenn ein ansteigendes Dosisprofil mit 10 Streifen erzeugt werden soll. Die Blende deckt, von links kommend, nach und nach die Probe ab.

jeweiligen Überstöchiometrien mit einem 10%igen Dosisanstieg des entsprechenden Elements. Diese Synthesetechnik erlaubt nicht nur eine Variation verschiedener Parameter (Elemente, Dosis, usw.) auf einem Wafer unter identischen Prozessbedingungen, sondern auch eine drastische Erhöhung des Durchsatzes. Berechnet man die gesamte zu implantierende Dosis unter Verwendung einer Blende, so erhält man:

$$D = d_0 \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^{n-1} (a^i - a^{i-1}) \right) \quad (3.1)$$

wobei d_0 die Dosis für den ersten Streifen, a der Skalierungsfaktor und n die Anzahl der Streifen auf dem Wafer ist. Sei z.B. $d_0 = 1$, $a = 1.1$, $n = 10$, so beträgt die Gesamtdosis D 2.36, bzw. 4.72 für x- und y-Blende. Würde man die Proben auf herkömmliche Art implantieren, benötigte man allein für die Proben mit einer 1:1 Stöchiometrie eine Gesamtdosis von 31.85, d.h. es erforderte etwa den 7-fachen Zeitaufwand diese herzustellen. Ein Probenwechsel ist dabei noch nicht berücksichtigt.

3.3 Probenherstellung

3.3.1 Substrat

Als Substrate für die Ionenstrahlsynthese wurden thermisch oxidierte (100) Siliziumwafer mit einem Durchmesser von 100 mm verwendet. Das Oxid hat eine Schichtdicke von 500 nm und eine Dichte¹ von 2.24 g/cm³.

3.3.2 Implantation

Für die Implantation wurde der Wafer mittels eines kryogenen Vakuumfetts (Apiezon N) auf den kühlbaren Probenhalter aufgeklebt², um die thermische Ankopplung zu verbessern. Damit die Klebeschicht möglichst dünn ist, wurde der Probenhalter auf 50 °C aufgewärmt, so dass die Temperatur oberhalb des Tropfpunktes des Vakuumfetts lag. Somit lies sich durch mehrmaliges Hin- und Herbewegen des Wafers das überschüssige Fett aus dem Klebspalt entfernen und die Schichtdicke auf ca. 0.1 mm reduzieren. Mit Hilfe eines Zentrierrings konnten die beiden Flats des Wafers parallel zu den Blendenkanten ausgerichtet werden. Ferner sicherte der Ring den Wafer gegen Verrutschen und drückte ihn auf den Halter. Die Temperaturmessung

¹Diese ergibt sich aus der mittels RBS gemessenen Flächendichte und der mit Hilfe eines Ellipsometers bestimmten SiO₂-Schichtdicke.

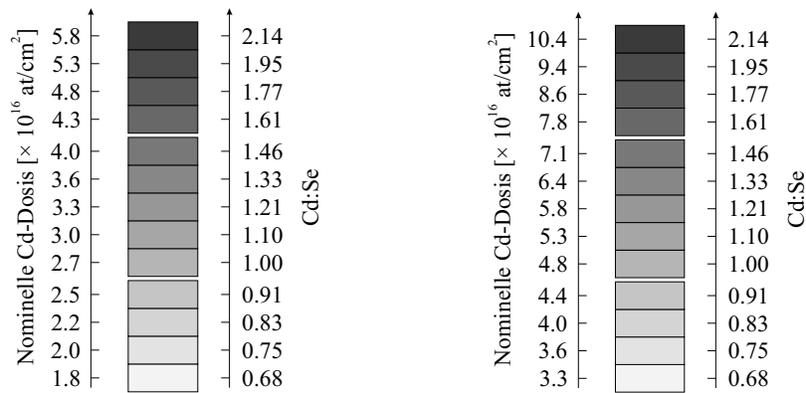
²Das Vakuumfett lässt sich mittels Aceton entfernen. SIMS-Messungen zeigen keine Rückstände von Apiezon nach der Reinigung des Wafers.

erfolgte über zwei Thermoelemente, die oben und unten auf den Probenhalter geklemmt waren (vgl. Abb. 3.3, S. 18). Vor Beginn der Implantation wurde flüssiger Stickstoff in den Tank gefüllt, um den Probenhalter einzukühlen. Nachdem sich die Temperatur bei ca. 90 K stabilisiert hatte, wurde die Implantation gestartet.

Im Folgenden werden die wichtigsten Parameter bei der Synthese erläutert und auf ihre physikalische Bedeutung hin betrachtet.

Dosis

Um den Zusammenhang zwischen dem Cd:Se-Verhältnis und den strukturellen und optischen Eigenschaften der Proben zu untersuchen, wurden zwei Stöchiometrieserien verwendet, bei denen die Se-Dosis jeweils konstant gehalten wurde: eine niedrige mit einer Se-Dosis von 2.7×10^{16} at/cm² und eine hohe mit 4.8×10^{16} at/cm². Die Cd-Dosis wurde für die Serien so angepasst, dass bei beiden die Cd:Se-Stöchiometrie zwischen 0.68 und 2.14 lag, d.h. aufeinander folgende Proben unterscheiden sich jeweils um 10% ($D_{n+1}^{Cd} = 1.1 \cdot D_n^{Cd}$). Damit besteht eine Stöchiometrieserie aus 13 Einzelproben. In Abb. 3.6 sind die Cd:Se-Verhältnisse mit den zugehörigen Cd-Dosen für beide Serien zusammengefasst.



(a) Niedrige Se-Dosis: 2.7×10^{16} at/cm² (b) Hohe Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm²

Abb. 3.6: (a) Stöchiometrieserie mit niedriger konstanter Se-Dosis, (b) Stöchiometrieserie mit hoher konstanter Se-Dosis. Für die Cd-Dosisabfolge gilt für beide Serien: $D_{n+1} = 1.1 \cdot D_n$.

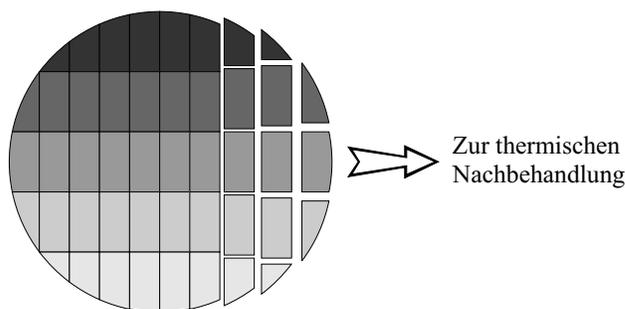


Abb. 3.7: Wafer zur Erstellung der Stöchiometrieserien mit variabler Cd-Dosis (5 Streifen) und konstanter Se-Gesamtdosis. Nach der Implantation erfolgt eine Zerteilung des Wafers in einzelne Proben, die dann unterschiedlich thermisch nachbehandelt werden. Für die Cd-Dosisabfolge gilt: $D_{n+1} = 1.1 \cdot D_n$.

Mit Hilfe des Probenhalters wurde dazu in die Wafer ein wie in Abb. 3.7 dargestelltes Cd-Dosisraster mit 2 cm breiten Streifen implantiert, bei dem die Cd-Dosis variierte und die Se-Dosis konstant gehalten wurde. Nach der Implantation wurde der Wafer dann in 1×2 cm große Proben zerteilt. Um den Stöchiometriebereich der in Abb. 3.6 dargestellten Serien abzudecken, sind somit jeweils drei Wafer mit entsprechenden Dosiskombinationen notwendig. Nach der Aufteilung der Wafer lagen damit Probenserien vor, die im weiteren Verlauf unter verschiedenen Bedingungen thermisch nachbehandelt wurden (siehe Kap. 3.3.3, S. 24).

Bei den in diesem Kapitel genannten Dosen handelt es sich um nominelle, d.h. um Bestrahlungsdosen der Wafer. RBS-Untersuchungen der Proben nach der Implantation (siehe Kap. 4.2, S. 34) zeigen aber, dass auf Grund des Sputtereffekts die in den Proben verbleibende Dosis geringer ist als die nominelle. Dadurch verschieben sich auch die Cd:Se Verhältnisse entsprechend (vgl. Kap. 4.2, Tab. 4.1, S. 36 und Tab. 4.2, S. 38).

Ionenenergie

Über die Energie kann die projizierte Reichweite der Ionen im Substrat eingestellt werden. Bei der Implantation des Cadmiums (1. Implantationsschritt) wurde diese mit einer Energie von 190 keV in das SiO_2 eingebracht, für die darauffolgende Se-Implantation (2. Implantationsschritt) wurde je nach Cd-Dosis eine Energie zwischen 128 - 138 keV gewählt. Eine Variation der Energie der Se-Ionen ist notwendig, um die Verschiebung des Cd-Profiles durch den Sputtereffekt (siehe Kap. 4.1, S. 33 und Kap. 4.2, S. 34) auszugleichen und eine bestmögliche Überlappung der Implantationsprofile zu erreichen. In nachfolgender Tab. 3.1 sind die Implantationsenergien

für die verwendeten nominellen Dosen zusammengefasst.

	2.7×10^{16} at/cm ²		4.8×10^{16} at/cm ²	
nominelles Cd:Se- Verhältnis	¹¹² Cd ⁺ [keV]	⁸⁰ Se ⁺ [keV]	¹¹² Cd ⁺ [keV]	⁸⁰ Se ⁺ [keV]
1.61 - 2.14	190	138	190	128
1.00 - 1.46	190	138	190	134
0.68 - 0.91	190	138	190	134

Tab. 3.1: Implantationsparameter für die beiden Stöchiometrieserien mit niedriger und hoher Se-Dosis.

Substrattemperatur

Werden die Ionen in das Substrat eingeschossen, kommt es zu Stößen zwischen den Ionen und den Substratatomen. Letztere werden dabei aus ihrer ursprünglichen Gitterposition entfernt, Bindungen zu Nachbaratomen aufgebrochen. Je höher die Temperatur während der Implantation ist, desto besser bleibt die Struktur des Substrats erhalten, da die Atome durch die thermische Energie wieder auf ihren Gitterplatz zurückdiffundieren können. Zusätzlich ergibt sich dabei aber auch eine temperaturabhängige Diffusion der implantierten Atome im Substrat. Dies führt dazu, dass es bereits während der Implantation zu einer Bildung von Nanokristallen kommen kann [36]. Um dies zu verhindern und ein extremes Nichtgleichgewicht der Konzentrationen der Elemente herzustellen, das erst beim anschließenden Tempern definiert relaxiert werden, erfolgten alle Implantationen bei einer Substrattemperatur von ca. 91 K. Sowohl XRD- als auch TEM-Untersuchungen und Photolumineszenzmessungen zeigen, dass sich nach der Implantation noch keine CdSe-Kristallite gebildet haben.

Ionenstrahl und Wärmeableitung

Die Strahlstromdichte wurde bei der Implantation so gewählt, dass sie zum einen hoch genug ist, um die beiden Elemente Cd und Se innerhalb eines Implantations-tages in das Substrat einzubringen, zum anderen aber niedrig genug, um durch die von den Ionen eingetragene Energie die Form der Implantationsprofile auf Grund von Diffusion möglichst nicht zu beeinflussen.

In Abb. 3.8 ist der auf dem Probenhalter mittels Vakuumfett aufgeklebte Siliziumwafer schematisch dargestellt. Der Wafer wurde thermisch oxidiert, so dass sich

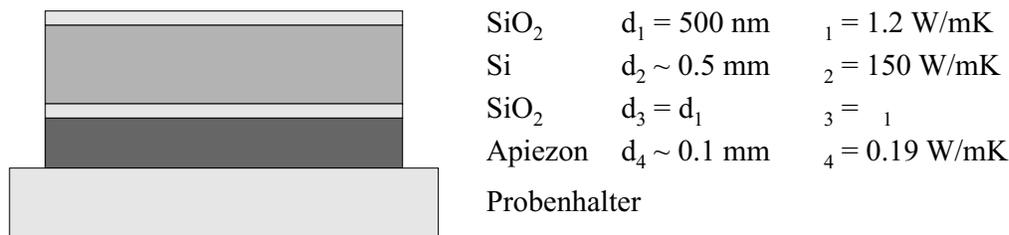


Abb. 3.8: Schematischer Querschnitt eines mittels Vakuumfetts auf den Probenhalter aufgeklebten Wafers.

auf Vorder- und Rückseite eine 500 nm dicke Oxidschicht befindet. Die Messung der Temperatur erfolgte durch ein auf den Probenhalter geklemmtes Thermoelement und betrug während der Implantation ca. 90 K. Durch den Energieeintrag der Ionen in die Oberflächenschicht kommt es dort zu einem lokalen Temperaturanstieg. Dieser ist um so geringer, je besser der Wafer an den Probenhalter thermisch angekoppelt ist. Da eine direkte Messung der Oberflächentemperatur nicht möglich ist, kann diese bei bekannten Schichtdicken und Wärmeleitzahlen (siehe Abb. 3.8) berechnet werden. Der Zusammenhang zwischen der Temperaturerhöhung der Oberfläche und den Prozessparametern ist gegeben durch:

$$\Delta T = \frac{U \cdot D \cdot n \cdot e}{t} \cdot \left(2 \cdot \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2} + \frac{d_4}{\lambda_4} \right) \quad (3.2)$$

Wobei U die Beschleunigungsspannung der Ionen, D die implantierte Dosis, n der Ladungszustand der Ionen, e die Elementarladung und t die Prozesszeit ist. Für eine typische Cd-Implantation ($U = 190\text{kV}$, $D = 6.7 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$, $n = 1$, $t = 12800\text{s}$) ergibt sich damit eine Erhöhung der Temperatur der Oberfläche gegenüber der des Probenhalters um ca. 1 K. Vom Halter muss dabei eine Leistung von 14 W durch die Kühlung abgeführt werden. Die Leistungsdichte beträgt ca. 160 mW/cm^2 , was einer Stromdichte von $0.84 \mu\text{A/cm}^2$ entspricht.

3.3.3 Tempern

Nach der Implantation der Elemente Cadmium und Selen liegen noch keine kristallinen CdSe Ausscheidungen vor. Die Nukleation und Reifung zu kristallinen CdSe-Präzipitaten erfolgen erst während des Temporns. Diese wurden in einem Rapid Thermal Processing (RTP) Ofen der Firma Steag-AST durchgeführt. In einem Quarzreaktor können die Proben mit Hochleistungshalogenlampen bis auf eine Temperatur von maximal $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt werden. Auf Grund der geringen thermischen Masse dieser Konstruktion lassen sich Heizraten von bis zu $200 \text{ }^\circ\text{C/s}$ realisieren. Die Temperaturmessung und damit die Steuerung des Prozesses erfolgt mit

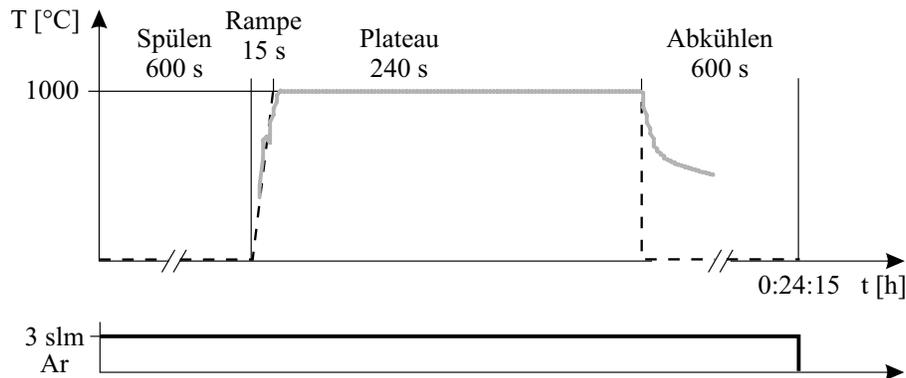


Abb. 3.9: Beispiel eines Temperrezeptes mit Argon als Prozessgas. Zusätzlich eingezeichnet ist der gemessene Temperaturverlauf oberhalb von 330 °C, da mit dem Pyrometer bauartbedingt erst ab dieser Temperatur eine Messung erfolgt. Die Temperatur von 1000 °C wird innerhalb von 15 s erreicht. Die Temperzeit beträgt 4 min. Nach dem Abschalten der Lampen fällt während der Abkühlphase die Temperatur innerhalb von 150 s unter 330 °C.

Hilfe eines Pyrometers, das von unten die Temperatur der Rückseite eines oxidierten Si-Wafer ermittelt, auf dem wiederum die Proben liegen. Während des Tempern ist der Probenraum gasdicht verschlossen. Unter Atmosphärendruck wird über einen Gaseinlass an der Rückseite des Glasreaktors das Prozessgas Argon zugeführt, welches laminar über die Proben strömt und an der Vorderseite des Reaktors austritt.

Der Prozessablauf lässt sich über ein sog. Temperrezept, das vom Steuercomputer des Ofens ausgeführt wird, vorgeben. Ein solches Rezept ist in Abb. 3.9 dargestellt. Zunächst wird der Reaktorraum für 10 min bei einem Gasfluss von 3 slm gespült, um Stickstoff, Sauerstoff und Feuchtigkeit weitgehend aus dem Probenraum zu entfernen. Über eine 15 s lange Rampe wird die Temperatur auf 1000 °C erhöht und dann für 4 min konstant gehalten. Danach werden die Lampen abgeschaltet und die Probe kühlt unter weiterhin konstantem Gasfluss auf Raumtemperatur ab.

In nachfolgender Tab. 3.2 sind nochmals die in dieser Arbeit verwendeten Parameter für die Synthese zusammengefasst.

Implantation	Ionenenergie $^{112}\text{Cd}^+$	190 keV
	Ionenenergie $^{80}\text{Se}^+$	128 - 138 keV
	Substrat	500 nm SiO_2 auf Si(100)
	Temperatur	91 K
	nominelle Dosis (Stöchiometrieserie, niedrig)	Se: 2.7×10^{16} at/cm ² Cd: $1.8 - 5.8 \times 10^{16}$ at/cm ² Cd:Se = 0.68 - 2.14
	nominelle Dosis (Stöchiometrieserie, hoch)	Se: 4.8×10^{16} at/cm ² Cd: $3.3 - 10.3 \times 10^{16}$ at/cm ² Cd:Se = 0.68 - 2.14
Tempern	Temperatur	700 - 1000°C
	Zeit	30 s - 64 min
	Prozessgas	Ar
	Durchfluss	3 slm

Tab. 3.2: Parameter für die Ionenimplantation und den anschließenden Temperprozess zur Synthese der CdSe-Nanokristallen in SiO_2 .

3.4 Analysemethoden

3.4.1 Rutherford-Rückstreu-spektrometrie (RBS)

Die chemische Zusammensetzung der Proben, d.h. Dosis und Stöchiometrie, wurde mittels der Rutherford-Rückstreu-spektrometrie (**R**utherford **B**ackscattering **S**pec-trometry) [37] analysiert. Diese Methode basiert auf dem klassischen elastischen Zweiteilchenstoß. Dazu werden hochenergetische He-Ionen (im MeV-Bereich) auf die Probe geschossen und die zurückgestreuten Teilchen von einem Detektor unter einem festen Winkel Θ zur Einfallsrichtung energieaufgelöst registriert. Mit Hilfe eines Vielkanalanalysators erhält man so die Anzahl der zurückgestreuten Teilchen als Funktion der Rückstreuenergie.

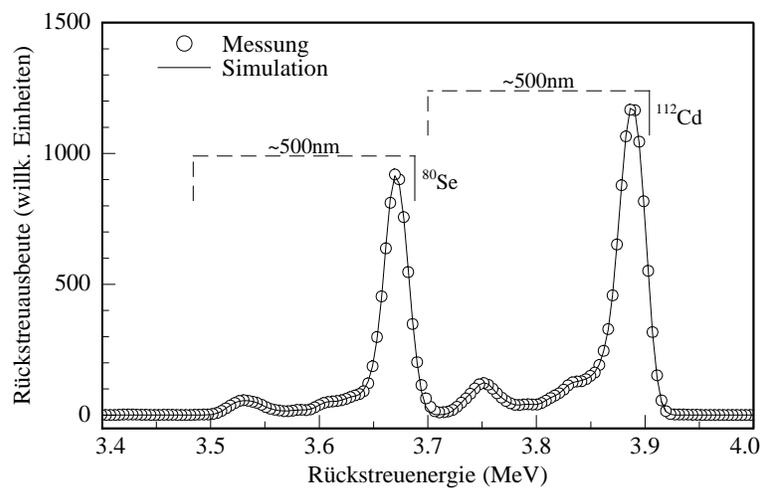


Abb. 3.10: Mit 4.5 MeV He^{++} -Ionen gemessenes (\circ) und mittels RUMP simuliertes ($-$) Spektrum einer implantierten und anschließend getemperten CdSe-Schicht.

Um die Rückstreusignale der implantierten Elemente ^{80}Se und ^{112}Cd im Spektrum voneinander zu trennen, wurde eine He-Energie von 4.5 MeV verwendet. Mit Hilfe von Simulationsrechnungen mit dem Computerprogramm RUMP [38] konnte das Spektrum ausgewertet werden. Dazu wurden Splinekurven mittels eines Fit-Algorithmus so angepasst, dass Simulation und Messung, wie in Abb. 3.10 dargestellt, möglichst deckungsgleich waren. Das Integral der Splinekurve lieferte dann die atomare Flächendichte für das jeweilige Element und damit auch das Cd:Se-Verhältnis der Proben.

Auf Grund der hohen Energie der He-Teilchen sowie der geringen Schichtdicke des implantierten Bereichs der Proben lässt sich keine genaue Konzentrationstiefenverteilung mittels RBS gewinnen, da sich die Faltung der Energie der zurückge-

streuten Teilchen mit der Energieauflösung des Detektors nicht uneindeutig entfalten lässt. Daher wurde die hohe Tiefenauflösung der Sekundärionenmassenspektrometrie für die Bestimmung der Konzentrationsverteilung genutzt. Zur Eichung des SIMS-Signals fließen die ermittelten Flächendichten aus der RBS-Analyse ein.

3.4.2 Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

Für die genaue Bestimmung der Konzentrationstiefenverteilung der Elemente in den CdSe-Schichten wurde SIMS eingesetzt. Dazu zerstäubt man die zu analysierende Probe mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls, der gleichmäßig über die Oberfläche gerastert wird. Die von der Oberfläche abgetragenen Sekundärionen (geladene Atome oder Moleküle) werden mit einem Massenspektrometer detektiert. Als Resultat erhält man ein SIMS-Tiefenprofil, das die Anzahl der detektierten Teilchen als Funktion der Zeit enthält. Die Eichung der Zeitachse erfolgt, unter Annahme einer zeitlich konstanten Abtragrates, durch das Vermessen der Tiefe des Sputterkraters mittels eines Profilometers und eine anschließende Umrechnung der Sputterzeit in eine Tiefenskala. Um den gemessenen Sekundärionenausbeuten Konzentrationen zuzuordnen, werden die Ergebnisse aus den RBS-Analysen herangezogen. Mit Hilfe der dort ermittelten Flächendichte für das jeweilige Element kann das Integral des entsprechenden SIMS-Profiles umgerechnet und damit die Sekundärionenausbeute einer Konzentration zugeordnet werden.

Die Messungen an den CdSe-Proben wurden an einem ATOMIKA 4100 SIMS-Spektrometer durchgeführt. Für die gleichzeitige Messung der Cd- und Se-Konzentrationstiefenverteilung wurde ein $^{133}\text{Cs}^+$ -Primärstrahl mit einer Energie von 5 keV verwendet. Als Sekundärionen wurden die Moleküle $^{245}\text{CdCs}^+$ und $^{213}\text{SeCs}^+$ detektiert und zusätzlich die Ionen $^{161}\text{SiCs}^+$, $^{88}\text{Si}_3^+$ und $^{149}\text{OCs}^+$ gemessen, um Messfehler auf Grund von Matrixeffekten zu erkennen und auszuschließen. Der Ionenstrahl wurde unter einem Winkel von 45° über eine Fläche von $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ gerastert. Um Messverfälschungen durch die Kraterflanken auszuschließen, sind nur Daten aus den inneren 25% der Sputterfläche übernommen worden. Der Beschuss des Sputterkraters mit einer Elektronenkanone während der Messung verhinderte Aufladungseffekte.

3.4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Bestimmung der Materialphase wurden die Proben mittels der Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction) analysiert. Durchgeführt wurden die Untersuchungen

mit Cu-K $_{\alpha}$ -Röntgenstrahlung ($\lambda = 0.15406$ nm) an einem Guinier-Dünnschichtröntgendiffraktometer, das im Wesentlichen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren funktioniert und als Besonderheit eine doppelt fokussierende Anordnung des Röntgenstrahls besitzt. Dadurch kann der Strahl selbst bei sehr kleinen Einfallswinkeln zwischen 1 und 10° auf einen kleinen Bereich der Probe fokussiert werden, so dass im unmittelbaren Oberflächenbereich der Probe die deponierte Strahlungsleistung maximiert wird, was gerade für die Analyse dünner Schichten vorteilhaft ist. Aus den Halbwertsbreiten der Reflexe lässt sich über die Scherrerformel [39] die Kristallitgröße L bestimmen. Für kubische Partikel gilt:

$$\langle L \rangle = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.3)$$

wobei B die 2θ -Halbwertsbreite eines Reflexes an der Position θ_B ist. Zur Auswertung des Diffraktograms ist es notwendig, zuerst das Hintergrundsignal, das vom amorphen SiO $_2$ -Substrat erzeugt wird, abzuziehen. Ferner muss berücksichtigt werden, dass sich die Breite der Reflexe sowohl aus der Verbreiterung durch die Kristallitgröße als auch aus einer geräteabhängigen Verbreiterung zusammensetzt, d.h. es gilt:

$$B^2 = B_{Gerät}^2 + B_{Kristallite}^2 \quad (3.4)$$

Die Profillbreite des Röntgenreflexes, aus der die Größe der Kristallite berechnet wird, hängt von der sogenannten Säulenlänge ab, d.h. der Länge der Säule von Gitterzellen im Kristallit senkrecht zu den beugenden Netzebenen. Liegen in der Probe kugelförmige Partikel vor, so entspricht nur die zentrale Säule dem Teilchendurchmesser, während alle anderen Säulen kürzer sind. Auf Grund dieses Ensembles kommt es zu einer Verbreiterung des Linienprofils und die Kristallite erscheinen kleiner. Daher muss die Partikelgröße entsprechend korrigiert werden, d.h. der Durchmesser $\langle D \rangle$ kugelförmiger Kristallite berechnet sich aus der Kantenlänge $\langle L \rangle$ in Formel 3.3 durch:

$$\langle D \rangle = \frac{4}{3} \langle L \rangle \quad (3.5)$$

3.4.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Um die lokale Struktur der Schichten, d.h. die Größenverteilung der Nanokristalle, ihre Verteilung in der Tiefe und die Grenzflächenbeschaffenheit zu analysieren, wurden ausgewählte Proben an einem Philips CM 30 Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Die Beschleunigungsspannung beträgt 300 kV ($\lambda_{de-Broglie} = 1,97$ pm),

so dass eine bis zu 500.000-fache Vergrößerung und atomare Auflösung möglich ist. Damit die Proben mit dem Elektronenstrahl durchleuchtet werden können, kommt ein Standardverfahren für die Querschnittspräparation derselben zum Einsatz. Dabei werden aus einer Probe zwei Stückchen herausgesägt, die beiden Teile an ihren Oberflächen aneinandergeliebt und diese dann quer zum Klebespalt mechanisch bis zu einer Dicke von ca. $15\ \mu\text{m}$ abgedünnt. Anschließend wird mit einem 4-5 keV Argonionenstrahl solange unter streifendem Einfall (3° - 6°) gesputtert, bis ein Loch entsteht, an dessen keilförmigen Rändern die für die Durchstrahlung nötige Dicke erreicht wird.

Für die Analyse der Proben wurden drei Abbildungsmodi des TEM verwendet:

Hellfeldabbildung (HF)

Für diese Abbildung wird der ungebeugte Primärstrahl benutzt; alle an der Probe gebeugten Strahlen werden mittels der Objektivblende ausgeblendet. So entsteht ein optisches Abbild der Probe. Der Bildkontrast setzt sich zum einen aus der Beugung der Elektronen aus dem Primärstrahl in kristallinen Bereichen der Probe und zum anderen aus der Absorption von Elektronen in unterschiedlich dichten oder amorphen Bereichen zusammen.

Dunkelfeldabbildung (DF)

Bei der Dunkelfeldabbildung wird ein gebeugter Strahl aus der Vielzahl der auftretenden Reflexe zur Anregung mit der Objektivblende ausgewählt und für die Abbildung verwendet, d.h. in diesem Modus erscheinen nur die kristallinen Bereiche hell, die zur Erzeugung des ausgewählten Reflexes beitragen. Der Primärstrahl wird dabei ausgeblendet, nichtkristalline Gebiete bleiben dadurch dunkel.

Feinbereichsbeugung

Anders als bei der Dunkelfeldabbildung wird in diesem Modus das Linsensystem des Mikroskops so angesteuert, dass die einzelnen Reflexe direkt abgebildet werden. Entsprechend der Braggformel werden die Elektronen in den kristallinen Bereichen der Probe gebeugt, wodurch man ein Abbild des reziproken Gitters auf dem Leuchtschirm erhält. Die einzelnen Reflexe liegen auf konzentrischen Kreisen um den Nullreflex, der vom ungebeugten Strahl verursacht wird. Die Kreisradien R stehen über folgende geometrische Beziehung (Kleinwinkelnäherung) mit den Netzebenen-

abständen in Zusammenhang:

$$R = \frac{\lambda L}{d_{hkl}} \quad (3.6)$$

wobei L die Kameralänge und λ die De-Broglie-Wellenlänge der Elektronen ist. Bei bekannter Kamerakonstante λL lassen sich aus den Radien die Gitterabstände berechnen, die Reflexe indizieren und die Materialphase bestimmen. Mit Hilfe einer Blende lässt sich der Bereich der Probe, der zum Beugungssignal beiträgt, auswählen und damit gezielt analysieren.

3.4.5 Photolumineszenzspektroskopie (PL)

Durch die Photolumineszenzspektroskopie können die Energiezustände innerhalb der Bandlücke eines Halbleiters untersucht werden. Dazu erzeugt man durch die Einstrahlung von monochromatischem Licht, dessen Energie größer als die Bandlücke des zu untersuchenden Halbleiters ist, angeregte Zustände. Diese können dann bei einem strahlenden Zerfall detektiert werden. Der schematische Aufbau der PL-Anlage ist in nachfolgender Abb. 3.11 skizziert.

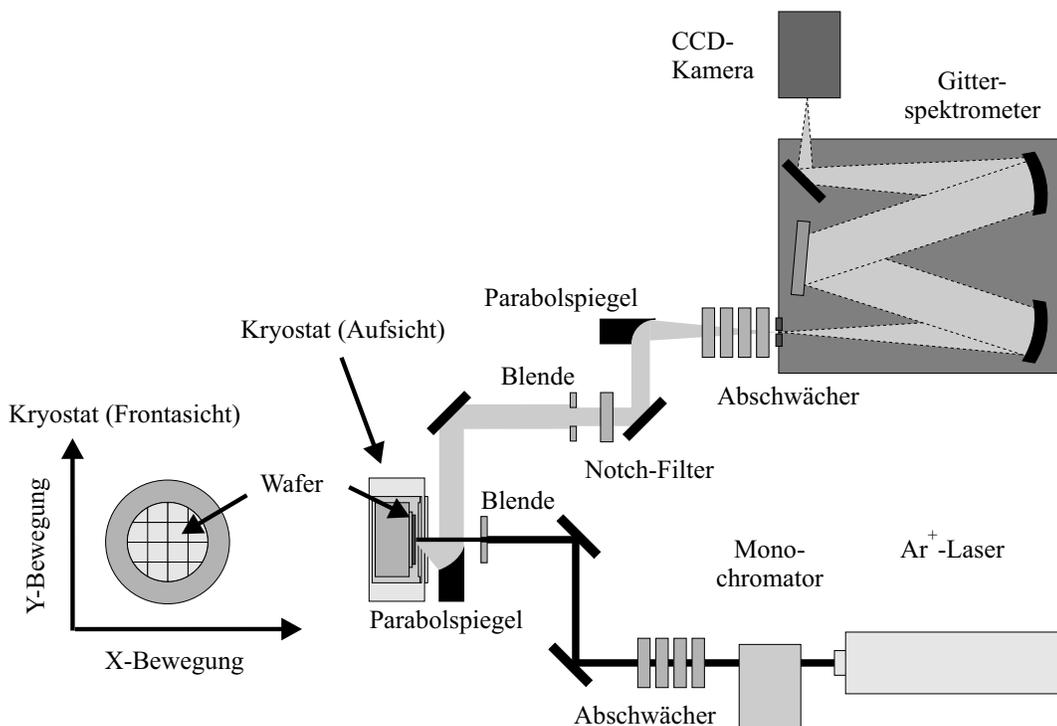


Abb. 3.11: Schematischer Aufbau des PL-Messplatzes.

Für die Anregung wird ein Ar^+ -Laser mit einer Wellenlänge von 488 nm verwendet. Der Strahl wird durch einen Monochromator geschickt, damit die Plasmalinien herausgefiltert werden. Eine Bank aus Abschwächern verschiedener optischer Dichten dient dazu, unterschiedliche Anregungsleistungen auf der Probe zu realisieren. Mittels zweier 90° Spiegel kann der Strahl senkrecht auf die Probe justiert werden. Eine Blende vor dem Kryostaten begrenzt den Strahl auf einen Durchmesser von 0.5 mm. Zur besseren thermischen Ankopplung können Wafer mit einem Durchmesser von bis zu 100 mm mit Silberleitlack auf den Probenhalter aufgeklebt und in den He-Durchflusskryostaten eingebaut werden. Der Halter besteht aus Molybdän, um die thermischen Spannungen zwischen Halter und Wafer möglichst gering zu halten. Durch eine Variation von Heiz- und Kühlleistung lässt sich die Temperatur stufenlos in einem Bereich zwischen 15 K und 300 K einstellen. Die Temperaturmessung für die Regelung erfolgt auf der Oberseite des Halters mittels einer kalibrierten Siliziumdiode. Durch eine Linienformanalyse von in Silizium angeregten freien Exzitonen kann die Temperatur im oberflächennahen Bereich der Probe in situ bestimmt werden. Die tiefste zu erreichende Temperatur beträgt etwa 15 K. Der Kryostat ist auf einem x/y-Tisch montiert, so dass mit dem Laserstrahl jeder Punkt auf dem Wafer angeregt und die Photolumineszenzspektren gemessen werden können. Über einen Parabolspiegel wird das emittierte Licht gesammelt und auf den Eintrittsspalt eines Gitterspektrometers abgebildet. Eine CCD-Kamera detektiert das Licht und überträgt die Daten an einen PC. Der Notchfilter im Strahlengang unterdrückt das sehr intensive Streulicht des Lasers, das sonst innerhalb des Spektrometers durch Mehrfachstreuungen an Staubteilchen u.ä. zu Artefakten in den gemessenen Spektren führen kann. Abschwächer verschiedener optischer Dichte vor dem Eintrittsspalt reduzieren gegebenenfalls die Intensität des Lichts. Da diese Filter keine konstante spektrale Transparenz besitzen, müssen die gemessenen Spektren mittels der Transmissionskurven der Filter angepasst werden.

Kapitel 4

Zustand nach der Implantation

Um die Veränderungen der Proben hinsichtlich ihrer Struktur und der optischen Eigenschaften durch den Temperprozess festzuhalten, wurden nach der Implantation Untersuchungen an den Schichten durchgeführt. Analysen an Proben, die nur mit Cadmium oder Selen implantiert wurden, sollen zeigen, dass die beobachteten Eigenschaften der CdSe Proben allein auf die Kombination der beiden Elemente zurückzuführen sind und bei den Einzelimplantationen nicht auftreten.

4.1 Bestimmung der Sputterkoeffizienten

Wird durch die einfallenden Ionen im oberflächennahen Bereich Energie größer als die Oberflächenbindungsenergie nuklear deponiert, so können Targetteilchen entweder direkt oder durch Stoßkaskaden aus der Oberfläche herausgelöst werden. Dieser Effekt der Zerstäubung („sputtering“) muss zur Vorhersage realer Implantationsprofile berücksichtigt werden. Vor allem bei hohen Implantationsdosen und schweren Ionen kommt es durch die Erodierung der Targetoberfläche zu einer Verschiebung des Implantationsprofils zu geringeren Tiefen. Ein Maß für die Zerstäubung ist der Sputterkoeffizient Y :

$$Y = \frac{\text{Zahl der emittierten Atome}}{\text{Zahl der Inzidenzteilchen}} \quad (4.1)$$

Y ist dabei proportional zur in der Oberfläche deponierten Energie [40]. Für die experimentelle Bestimmung des Sputterkoeffizienten von Cd und Se wurde zunächst Kohlenstoff als Marker in SiO_2 mit einer Energie von 120 keV in eine Tiefe von ca 370 nm implantiert, um bei einer nachfolgenden Cd- bzw. Se-Implantation eine Durchmischung der Elemente zu vermeiden. Der Energieverlust von Kohlenstoff im oberflächennahen Bereich ist gering, so dass dort das Schädigungsniveau des SiO_2

niedrig ist und somit kaum eine Auswirkung auf das Zerstäubungsverhalten durch Cd oder Se hat. In die so präparierten Proben wurde Cd oder Se mit verschiedenen Energien und Dosen implantiert und die Verschiebung des Kohlenstoffprofils mittels SIMS gemessen. Daraus lassen sich dann die Sputterkoeffizienten für Cd und Se bestimmen. Diese betragen für die bei der Synthese der CdSe-Proben eingesetzten Energien bei Cd (190 keV) ca. 3.5 bzw. bei Se (128-138 keV) ca. 2.1¹ [41].

Da TRIM in der Simulation keine Verschiebung des Tiefenprofils auf Grund des Zerstäubungsprozesses berücksichtigt, wurde für die Bestimmung der Ionenenergien, die zu einer Überlappung der Profile führen, das Programm ImpDOE verwendet [41]. Dieses bezieht zwei Effekte in die Berechnung ein, die zu einer Veränderung des Profils gegenüber des von TRIM simulierten führen: den Sputtereffekt und die Verdünnung der Matrix durch die implantierten Elemente. Ersterer führt, wie bereits erwähnt, während der Implantation zu einer Verschiebung des Profils in Richtung der Oberfläche; da dies ein dynamischer Prozess ist, verbreitert sich dadurch auch das Profil. Der zweite Effekt erklärt sich aus der Veränderung der Dichte der Schicht durch das Einbringen der Ionen, denn die neu hinzugekommenen Atome beanspruchen ein bestimmtes Volumen. Dies hat ein Aufquellen der Schicht und damit eine Verbreiterung des Implantationsprofils zur Folge.

4.2 CdSe-Doppelimplantation

4.2.1 Niedrige Se-Dosis: $2.7 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$

Bei einer Probe mit einem nominellen Cd:Se-Verhältnis von 1:1 wurde mittels SIMS das Konzentrationstiefenprofil gemessen. Hierdurch kann die Übereinstimmung der ImpDOE-Simulation mit den tatsächlichen Implantationsprofilen überprüft werden. Die Messung zusammen mit der Simulation ist in nachfolgender Abb. 4.1 dargestellt.

Die Simulation gibt die Konzentrationsverteilung der Elemente sehr gut wieder. Das Konzentrationsmaximum liegt in einer Tiefe von ca. 82 nm. Verschiebung und Verbreiterung der Profile auf Grund des Zerstäubungsprozesses werden richtig vorhergesagt. Lediglich ab einer Tiefe von ca. 150 nm kommt es zu einer Abweichung zwischen Simulation und gemessenen Profilen. Diese ist jedoch nur gering, da dieser Bereich nur etwa 5% der Gesamtdosis ausmacht. Ursache für die Abweichung kann eine strahlungsinduzierte Diffusion oder aber eine Vorwärtsstreuung bereits

¹Die Veränderung des Sputterkoeffizienten mit der Energie ist in diesem Bereich zu klein, um messtechnisch erfasst zu werden.

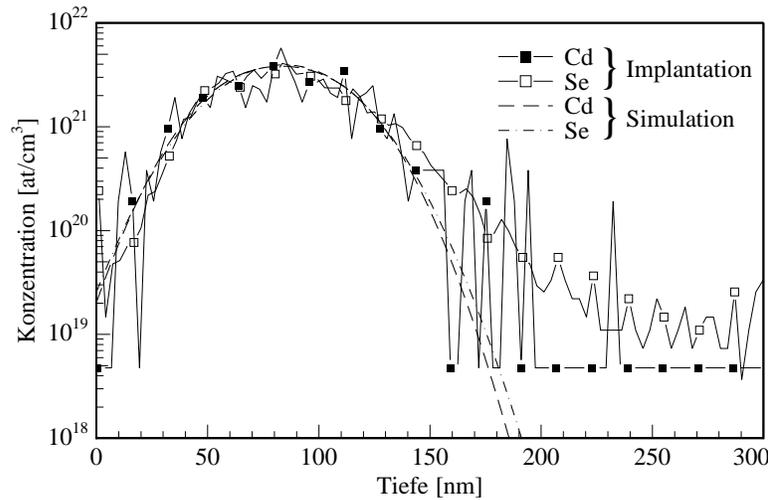


Abb. 4.1: SIMS-Tiefenprofile von CdSe nach der Implantation. Die nominelle Dosis beträgt für beide Elemente 2.7×10^{16} at/cm². Die Simulation wurde mit dem Programm ImpDOE durchgeführt.

implantierter Atome durch einfallende Ionen sein. Neben einer Verschiebung der Implantationsprofile durch den Sputtereffekt kommt es, bedingt durch die Stoßkaskaden der einfallenden Ionen, zu einem Transport von implantierten Atomen innerhalb einer dünnen Oberflächenschicht an die Probenoberfläche. Dort werden diese dann zerstäubt, was zu einer Verringerung der Gesamtdosis führt, welche von der nominellen Dosis (= Bestrahlungsdosis) abweicht. Um das Ausmaß dieses Effekts zu bestimmen, wurde für alle Proben der Stöchiometrieserie mittels RBS die Dosis bestimmt, die sich nach der Implantation noch in der Probe befindet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Abb. 4.2 dargestellt.

Abb. 4.2(a) beinhaltet die gemessenen Dosen für die beiden Elemente als Funktion des nominellen Cd:Se-Verhältnisses, d.h. das Verhältnis, welches sich aus den Bestrahlungsdosen ergibt. Die gestrichelten Linien markieren die nominellen Dosen. Ab einem nominellen Cd:Se-Verhältnis von 1.33 ist eine signifikante Abweichung zwischen verbleibender und nomineller Cd-Dosis zu erkennen. Diese wird umso größer, je höher die Cd-Dosis ist. Bei Selen ist eine solche Divergenz nicht zu beobachten. Auf Grund des Verlusts von Cadmium durch den Sputterprozess während der nachfolgenden Se-Implantation verschiebt sich, wie in Abb. 4.2(b) zu sehen, das Cd:Se-Verhältnis entsprechend. Das maximale Verhältnis sinkt von 2.14 auf 2.02. Die Zahlenwerte hierzu sind in Tab. 4.1 zusammengestellt.

Röntgendiffraktogramme von Proben dieser Serie zeigen keine CdSe oder Cd-Reflexe, d.h. während der Implantation kommt es zu keiner Bildung von Kristalliten.

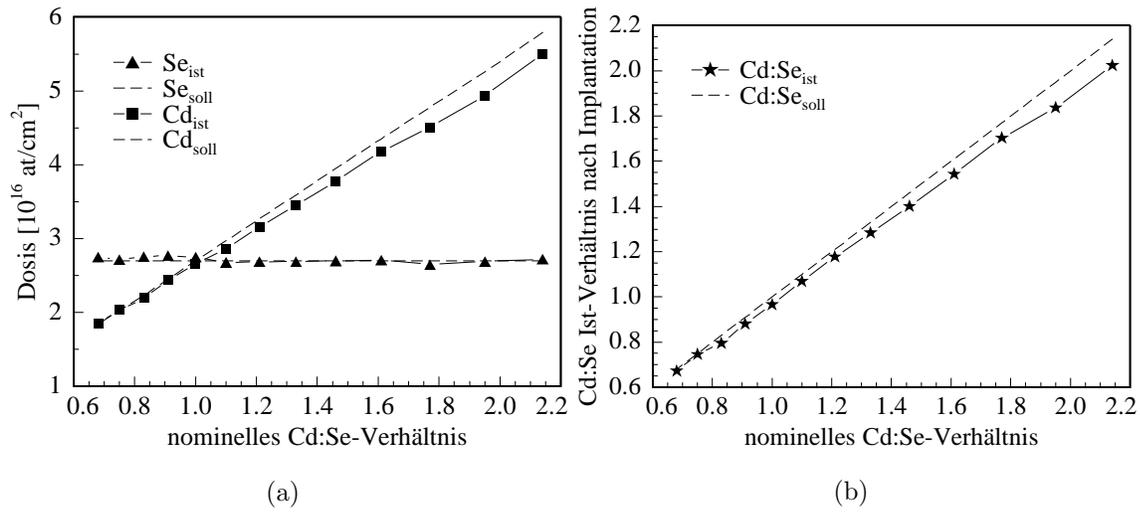


Abb. 4.2: RBS-Analyse der Stöchiometrieserie mit der niedrigen Se-Dosis von 2.7×10^{16} at/cm 2 nach der Implantation. In (a) sind die Soll- und Ist-Dosen von Cd und Se nach der Implantation als Funktion des nominellen Cd:Se-Verhältnisses dargestellt, in (b) das tatsächliche Cd:Se-Verhältnis.

Cd:Se nominell	Cd:Se nach Implantation	Cd:Se nominell	Cd:Se nach Implantation
2.14	2.02	1.10	1.07
1.95	1.84	1.00	0.97
1.77	1.70	0.91	0.88
1.61	1.54	0.83	0.80
1.46	1.40	0.75	0.75
1.33	1.28	0.68	0.67
1.21	1.18		

Tab. 4.1: Nominelles und nach der Implantation vorliegendes Cd:Se-Verhältnis für die Stöchiometrieserie mit der niedrigen Se-Dosis von 2.7×10^{16} at/cm 2 .

4.2.2 Hohe Se-Dosis: $4.8 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$

Für die Probenserie mit der hohen Se-Dosis wurde ebenfalls die Güte der Überlappung der Profile mittels SIMS kontrolliert. Die Messungen gehen aus Abb. 4.3 hervor.

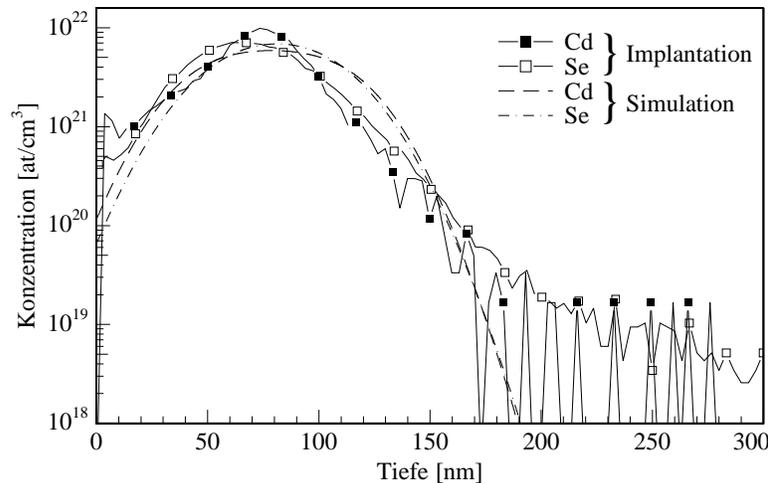


Abb. 4.3: SIMS-Tiefenprofile von CdSe nach der Implantation. Die nominelle Dosis beträgt für beide Elemente $4.8 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$. Die Simulation wurde mit dem Programm ImpDOE durchgeführt.

Es zeigt sich, dass zwar der Anstieg des Profils an der Probenoberfläche sowie die maximale Konzentration der beiden Elemente einigermaßen richtig simuliert wurden, doch Tiefe und Profilform der abfallenden Flanke nicht mit den gemessenen Kurven übereinstimmen. Die im Vergleich zu Abb. 4.1 erhöhte Konzentration von Cd und Se an der Oberfläche führt zu einer stärkeren Verdünnung des SiO_2 , damit zu einer Herabsetzung der Oberflächenbindungsenergie und folglich zu einer höheren Sputterrate, die sich in einer stärkeren Verschiebung der Profile in Richtung der Oberfläche auswirkt. Ferner wird die projizierte Reichweite der Ionen durch die hohe Fremdatomkonzentration verringert, was die Abweichung der simulierten von der gemessenen Kurve an der hinteren Flanke erklärt. Das Maximum der Konzentration liegt in einer Tiefe von ca. 70 nm. Durch Diffusion bzw. Vorwärtsstreuung gelangen die Atome in Tiefen größer als 150 nm. Die Materialmengen sind jedoch nur sehr gering und machen weniger als 1% der Gesamtdosis aus.

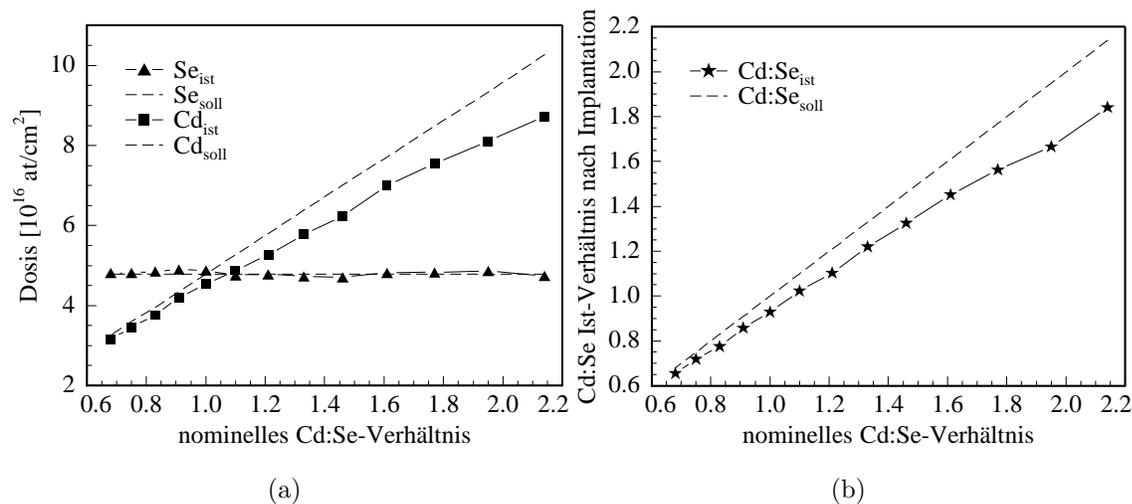


Abb. 4.4: RBS-Analyse der Stöchiometrieserie mit der hohen Se-Dosis von 4.8×10^{16} at/cm² nach der Implantation. In (a) sind die Soll- und Ist-Dosen von Cd und Se nach der Implantation als Funktion des nominellen Cd:Se-Verhältnisses dargestellt, in (b) das tatsächliche Cd:Se-Verhältnis.

Cd:Se nominell	Cd:Se nach Implantation	Cd:Se nominell	Cd:Se nach Implantation
2.14	1.84	1.10	1.02
1.95	1.67	1.00	0.93
1.77	1.56	0.91	0.86
1.61	1.45	0.83	0.78
1.46	1.33	0.75	0.72
1.33	1.22	0.68	0.65
1.21	1.10		

Tab. 4.2: Nominelles und nach der Implantation vorliegendes Cd:Se-Verhältnis für die Stöchiometrieserie mit der niedrigen Se-Dosis von 4.8×10^{16} at/cm².

Auf Grund der hohen Fluenzen bei der Implantation ist, wie aus Abb. 4.4 ersichtlich, die Diskrepanz zwischen der Bestrahlungs- und der in der Probe verbleibenden Cd-Dosis vor allem bei den hohen Cd:Se-Verhältnissen besonders groß. Eine signifikante Abweichung tritt bereits ab einem Cd:Se-Verhältnis von 0.68 auf, so dass für eine 1:1-Stöchiometrie 10% mehr Cadmium implantiert werden muss, um bei der nachfolgenden Bestrahlung mit Selen die Sputterverluste auszugleichen. In Tab. 4.2 sind die Zahlenwerte zusammengestellt.

XRD-Messungen an der Probenserie zeigen bis zu einer Cd-Dosis von 9.3×10^{16} at/cm² keinen Hinweis auf eine Bildung von CdSe- oder Cd-Nanokristallen

während der Implantation. Für höhere Dosen ist im Diffraktogramm der (101)-Reflex von hexagonalem Cadmium zu sehen, d.h. Cadmium fällt ab einem Cd:Se-Verhältnis von 1.84 in Form von Nanokristallen aus. Um Aufschluss über die lokale kristalline Struktur zu bekommen, wurde an einer Probe mit einem Cd:Se-Verhältnis von 1.22 eine TEM-Untersuchung durchgeführt. Die Querschnittsaufnahme (XTEM) in Abb. 4.5(a) zeigt keine kristallinen Ausscheidungen im Bereich der Cd- oder Se-Implantation. Der schwache amorphe Ring im Beugungsbild stammt vom Substrat. Die wolkige Struktur, die in der Hellfeldaufnahme zu sehen ist, liegt etwas unterhalb des Maximums der Konzentrationstiefenverteilung. Hierbei handelt es sich, dies ergeben auch SIMS-Untersuchungen, um während der Implantation vorwärts-gestreutes Silizium, das an dieser Stelle Cluster aus mehreren Atomen bildet. Photolumineszenzmessungen (siehe dazu Abb. 4.6, S. 40) lassen einen Übergang mit einer Bandlücke von 2.3 eV erkennen, der von einer Si=O Doppelbindung des Si-Nanokristalls zur Matrix stammt und für solche Cluster charakteristisch ist [42].

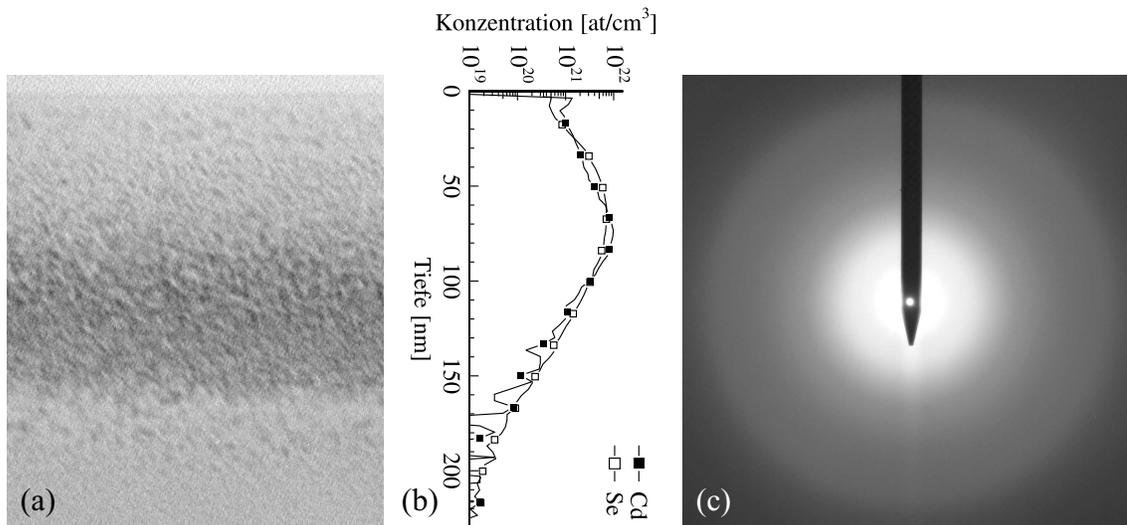


Abb. 4.5: XTEM-Aufnahme einer as-implanted Probe mit einem Cd:Se-Verhältnis von 1.22: (a) Hellfeldaufnahme und (c) zugehöriges Beugungsbild. (b) zeigt die mit SIMS gemessene zugehörige Konzentrationstiefenverteilung.

4.3 Cd- und Se-Einzelimplantationen

Einzelimplantationen wurden mit Cadmium und Selen durchgeführt, um den jeweiligen Einfluss der Elemente auf die Eigenschaften der Schichten bei der CdSe-Doppelimplantation zu bestimmen. XRD-Untersuchungen weisen bei Selen keine Kristallitbildung während der Implantation auf. Stattdessen aber ist bei Cadmium bereits ab einer Dosis von $6.3 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ im Diffraktogramm der hexagonale (101)-Reflex nachweisbar. Der Schwellwert für die Dosis, ab der kristalline Cadmium Ausscheidungen zu erkennen sind, liegt damit tiefer als bei der Doppelimplantation. In diesem Fall werden durch die nachfolgende Se-Implantation zum einen bereits vorhandene Cd-Kristalle zerstört, zum anderen aber auch die Cd-Konzentration durch die zusätzlichen Selenatome herabgesetzt, so dass Cadmium erst bei viel höheren Dosen in kristalliner Form ausfällt.

In Abb. 4.6 sind PL-Spektren von Proben zu sehen, in die nur Cd oder Se implantiert wurde. Zum Vergleich ist zusätzlich das Spektrum einer Doppelimplantation dargestellt.

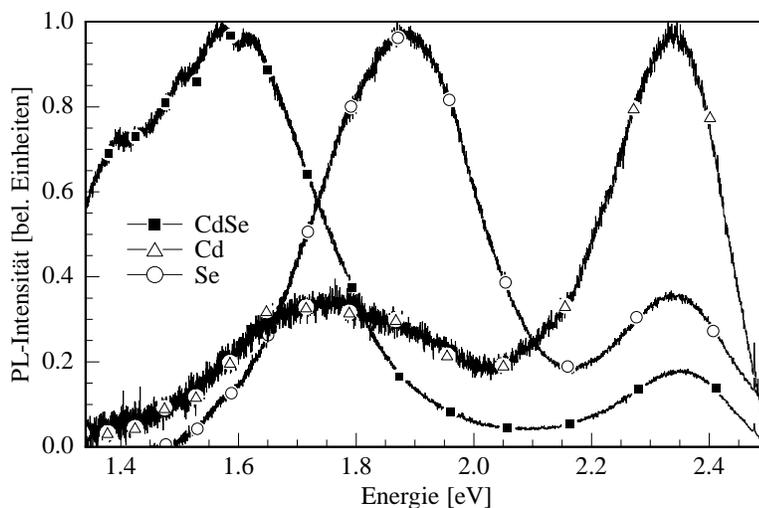


Abb. 4.6: Normierte PL-Spektren, bei 15 K gemessen, von as-implanted Proben, in die entweder beide Elemente, nur Cd oder nur Se implantiert wurden.

In allen Spektren ist ein Peak im Bereich von 2.3 bis 2.35 eV zu beobachten, dessen Ursache, wie bereits oben erwähnt, eine Si=O Doppelbindung eines Si-Clusters zur umgebenden Matrix ist. Die mit Selen implantierte Schicht zeigt einen Peak bei 1.88 eV, der sich dem rhomboedrischen Selen zuordnen lässt. Dies bedeutet, dass bereits während der Implantation kristalline Selen Präzipitate entstehen, die aber zu klein sind bzw. deren Volumenanteil zu gering ist, um ein messbares Signal im Röntgendiffraktogramm zu erzeugen. Bei der nur mit Cadmium implantierten Probe

ist bei 1.7 eV ein breiter Peak zu erkennen, der wahrscheinlich aus der Kombination von SiO₂-Defekten zusammen mit Cadmium herrührt. Denn nach einer thermischen Nachbehandlung, bei der Defekte des SiO₂ ausheilen und das Cadmium in Form von Nanokristallen ausfällt, ist das PL-Signal an dieser Stelle stark reduziert (vgl. Abb. 5.3, S. 47).

Kapitel 5

Cd- und Se-Einzelimplantationen

Um zu entscheiden, ob die strukturellen und optischen Eigenschaften der CdSe-Serien auf die Eigenschaften des Cadmiums oder Selens zurückzuführen sind, wurden Proben hergestellt, in die nur jeweils ein Element mit einer Dosis von 4.7×10^{16} at/cm² implantiert wurde.

Eine Übersicht der verwendeten Probenparameter für die anschließende thermische Nachbehandlung ist in Tab. 5.1 zusammengestellt.

Element	Temperatur	30 s	32 min
Cd	800 °C	✓	
	1000 °C	✓	✓
Se	800 °C	✓	
	1000 °C	✓	✓

Tab. 5.1: Parameter für die thermische Nachbehandlung der Proben, in die jeweils nur ein Element implantiert wurde.

In nachfolgender Abb. 5.1 sind die Ergebnisse der SIMS-Messungen an den Proben, in die jeweils nur ein Element implantiert wurde, zu sehen. Zusätzlich sind in den Graphen jeweils noch die Profile nach der Implantation eingetragen.

Abb. 5.1(a) und (b) zeigen die Konzentrationstiefenprofile für zwei Proben, die bei 800 °C für 32 min getempert wurden. In der Legende der Graphen sind die mittels RBS gemessenen Dosen nach der Implantation bzw. dem Tempern aufgeführt. Während des Temperns kommt es im Cd-Profil an der Position des Konzentrationsmaximums durch die hohe Übersättigung zu einer Diffusion des Materials nach links und rechts (vgl. Pfeile). Dies führt letztendlich zu einer Einschnürung des Profils bei einer Tiefe von ca. 70 nm. Die eine Hälfte des implantierten Cadmiums diffundiert in Richtung der Oberfläche, wo ein Teil davon verdampft, die andere Hälfte diffundiert

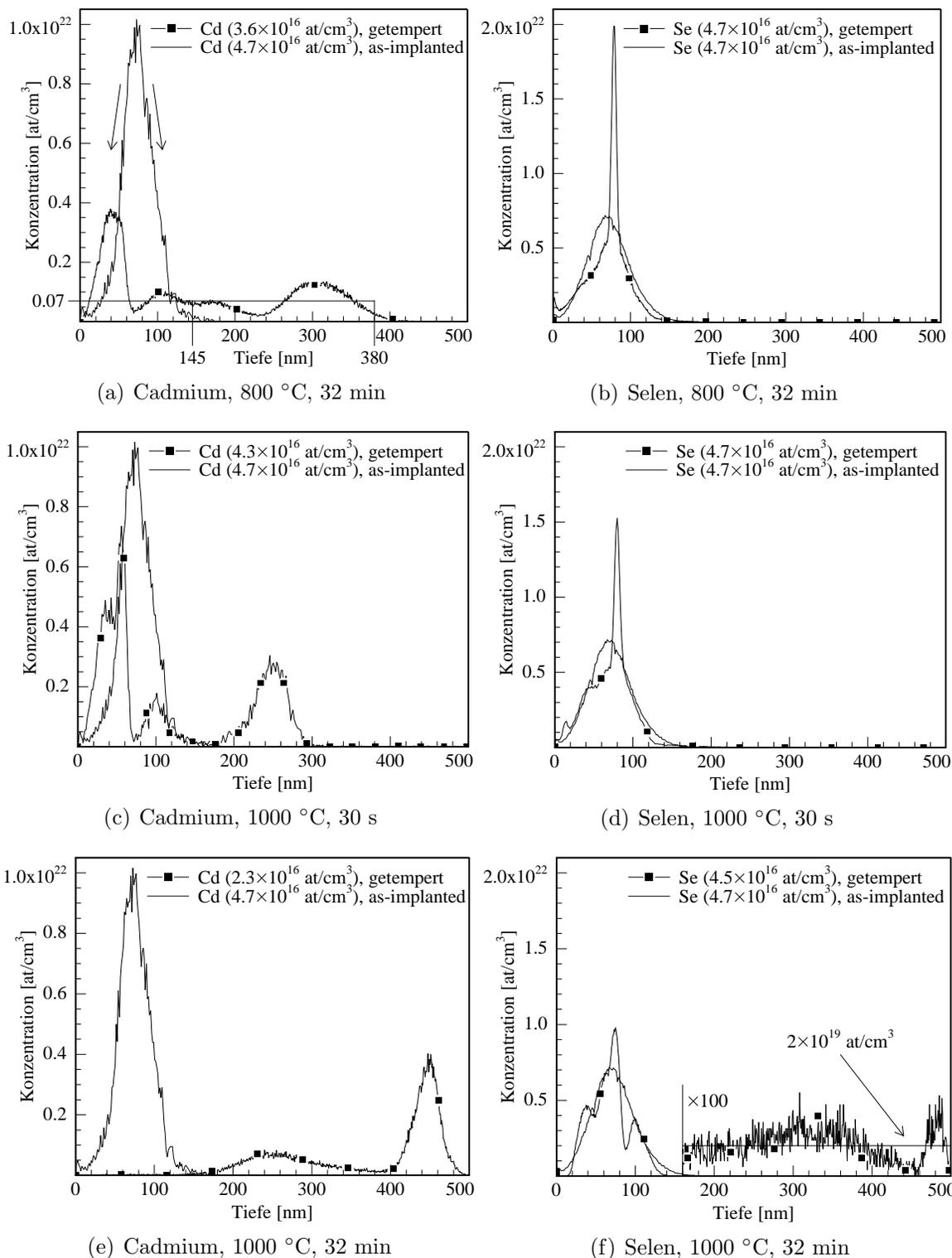


Abb. 5.1: SIMS-Tiefenprofile von Proben, in die nur Cadmium oder Selen implantiert und unter verschiedenen Bedingungen in einer Argon-Atmosphäre getempert wurden. In der Legende ist die Gesamtdosis des jeweiligen SIMS-Profiles angegeben.

in die Tiefe und bildet dort Oszillationen der Konzentrationstiefenverteilung aus. Die Dosis der rechten Seite (2.2×10^{16} at/cm²) entspricht ziemlich genau der Hälfte der implantierten Dosis, die linke Seite dagegen verliert (Rest: 1.4×10^{16} at/cm²) durch Verdampfen ca. 45%. Über einen Zwickelabgleich außerhalb des implantierten Bereichs der rechten Seite lässt sich, wie in der Abbildung dargestellt, die Löslichkeitsgrenze für Cadmium in SiO₂ bei 800 °C zu ca. 7×10^{20} at/cm³ bestimmen. Durch diese Grenze bildet sich während des Tempervorgangs eine konstante Cd-Konzentration bis in eine Tiefe von ca. 380 nm aus, die am Ende mit einem Diffusionsschwanz abgeschlossen wird. Beim Abkühlen sinkt die Löslichkeitsgrenze und das Cadmium fällt in Form von Nanokristallen aus. Am Anfang und Ende dieses Plateaus kommt es auf Grund der Konzentrationsgradienten beim Prozess der Ostwaldreifung zu einem Materialverlust kleiner Ausscheidungen zugunsten größerer. Dies bewirkt dort ein Aufsteilen des Konzentrationsprofils, wohingegen sich links und rechts davon eine Verarmungszone erkennen lässt. Durch die nun entstandenen Gradienten setzt sich dieser Vorgang in Richtung der Plateaumitte fort und bildet somit diese Oszillationen in der Konzentrationsverteilung aus (vgl. schematische Abb. 2.5, S. 10). Dabei stellt sich das Profil in einer Tiefe von 300 nm bis zu einer Konzentration von 1.3×10^{21} at/cm³ auf, so dass sich an dieser Stelle ein Maximum mit einer Halbwertsbreite von 95 nm ergibt.

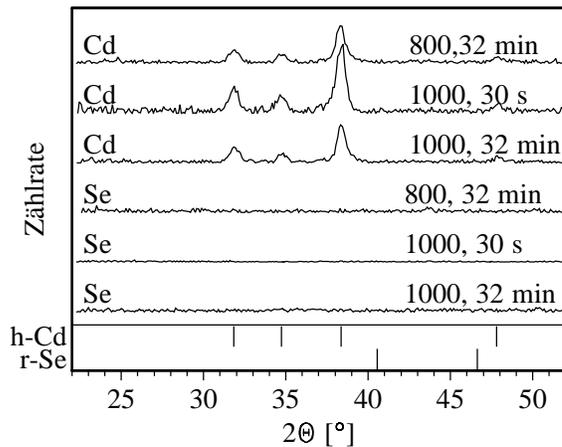
Im Vergleich zu Cadmium weist Selen bei diesen Temperbedingungen keine Diffusion in Richtung der Oberfläche oder in die Tiefe auf. Stattdessen kommt es zu einem starken Anstieg des Konzentrationsprofils in einer Tiefe knapp unterhalb des Implantationsmaximums. Die Konzentration erreicht hier einen Wert von ca. 2×10^{22} at/cm³, was etwa 55% der Dichte eines Selenkristalls entspricht. Die geringe Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit von Selen in SiO₂ (Literaturwerte sind nicht verfügbar) führen zu einer Entmischung und damit zum Entstehen einer geschlossenen, vergrabenen Schicht, deren Bildung zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen ist. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei anderen System zu beobachten [43, 44]. Bei der sich bildenden Selenschicht handelt es sich aber wahrscheinlich nicht um eine Koaleszenz größerer kristalliner Se-Präzipitate, da sich mittels Röntgendiffraktometrie keine messbaren kristallinen Ausscheidungen nachweisen lassen.

Erhöht man die Temperatur auf 1000 °C (Abb. 5.1(c), (d)), zeigt sich bei Cadmium bereits nach 30 s eine Strukturbildung, wie oben bereits beschrieben. Auf Grund der Kürze des Temperprozesses ist die Ausdiffusion des Cadmiums noch nicht so weit fortgeschritten, so dass ein Großteil der implantierten Dosis in der

Schicht verbleibt. Durch die höhere Diffusionsgeschwindigkeit des Cadmiums und die längere Abkühldauer unter eine Temperaturgrenze, bei der keine nennenswerte Diffusion mehr stattfindet, ist die Aufsteilung des Profils in einer Tiefe von 250 nm stärker. Die maximale Konzentration steigt, im Vergleich zu 800 °C, auf einen Wert von 2.5×10^{21} at/cm³, die Halbwertsbreite des Maximums fällt dagegen auf 56 nm. Eine Bestimmung der Löslichkeitsgrenze mittels eines Zwickelabgleichs ist wegen der stärkeren Strukturierung des Profils nicht mehr eindeutig möglich. Wie auch bei 800 °C/32 min ist bei Selen die Bildung einer vergrabenen Schicht zu beobachten.

Bei einer Temperbedingung von 1000 °C/32 min ist bereits die vordere Hälfte des Cd-Profils komplett aus der Schicht diffundiert und an der Oberfläche während des Prozesses verdampft. Übrig bleibt ein Dosisprofil mit einem Maximum bei ca. 250 nm und einem weiteren direkt an der Grenzfläche zum Siliziumsubstrat. Eine Diffusion von Material ins Silizium findet, wie SIMS-Tiefenprofile beweisen, nicht statt. Für die Ostwaldreifung bedeutet diese Grenzfläche eine scharfe Randbedingung, die dazu führt, dass sich die Strukturierung des Profils an dieser Grenze verstärkt und ein schmales Band von Präzipitaten ausgebildet wird. Die maximale Cd-Konzentration erreicht dort einen Wert von 3.4×10^{21} at/cm³ und die Halbwertsbreite verringert sich auf 40 nm. Der Effekt der ausgeprägten Strukturierung an dieser inneren Grenzfläche ist nicht nur für die Einzelimplantationen zu beobachten, sondern tritt vor allem beim CdSe-System auf (siehe Kap. 6.2.1, S. 62). Im Se-Profil ist überraschenderweise keine Bildung einer geschlossenen Schicht zu erkennen, wie sie auf Grund der Ergebnisse bei 30 s zu erwarten wäre. Stattdessen ist das Aufsteilen der Konzentrationstiefenverteilung über die Zeit hinweg nicht stabil, das Profil teilt sich in mehrere Bänder auf. Ein geringer Anteil der Dosis (ca. 4%) dringt an die Oberfläche und verdampft, ein anderer diffundiert (ca. 2%) in die Tiefe bis an die SiO₂/Si-Grenzfläche. Dort steilt sich das Profil zu einem schmalen Peak (Halbwertsbreite: 28 nm) mit einer maximalen Konzentration von 3.7×10^{19} at/cm³ auf. Aus dem SIMS-Profil lässt sich eine Löslichkeitsgrenze für Selen von ca. 2×10^{19} at/cm³ bei dieser Temperatur ermitteln.

Die Auswertung der strukturellen Eigenschaften ergibt für Cadmium bei allen hier besprochenen Temperbedingungen eine Bildung von hexagonalen Nanokristallen (Abb. 5.2). Die mittleren Kristallitgrößen wurden mit Hilfe der Scherrerformel (3.3 und 3.4, S. 29) aus dem (100)-Reflex bestimmt. Die Ergebnisse für die verschiedenen Temperbedingungen sind in Tab. 5.2 zusammengestellt. Durch die geringere Diffusionskonstante bei 800 °C verkleinert sich folglich das Einzugsgebiet,



	Kristallitgröße
800 °C, 32 min	14 nm
1000 °C, 30 s	17 nm
1000 °C, 32 min	17 nm

Abb. 5.2: Diffraktogramme von Cd- und Se-Einzelimplantationen bei verschiedenen Temperbedingungen.

Tab. 5.2: Nach Gleichung 3.3 bestimmte mittlere Größe der Cadmiumkristallite. Für die Auswertung wurde der (100)-Reflex verwendet.

aus dem die Nanokristalle während ihres Wachstums Material aufnehmen. Dadurch ist der mittlere Kristallitdurchmesser kleiner als bei 1000 °C. Für Selen lassen sich in den Diffraktogrammen keine Reflexe erkennen, d.h. der Volumenanteil kristallinen Materials ist zu gering, um ein messbares Beugungssignal zu erzeugen. Dennoch können, wie schon bei Schichten vor der thermischen Nachbehandlung dargelegt (vgl. Abb. 4.6, S. 40), auf Grund des direkten Bandübergangs von rhomboedrischem Selen im PL-Signal kristalline Ausscheidungen nachgewiesen werden (Abb. 5.3).

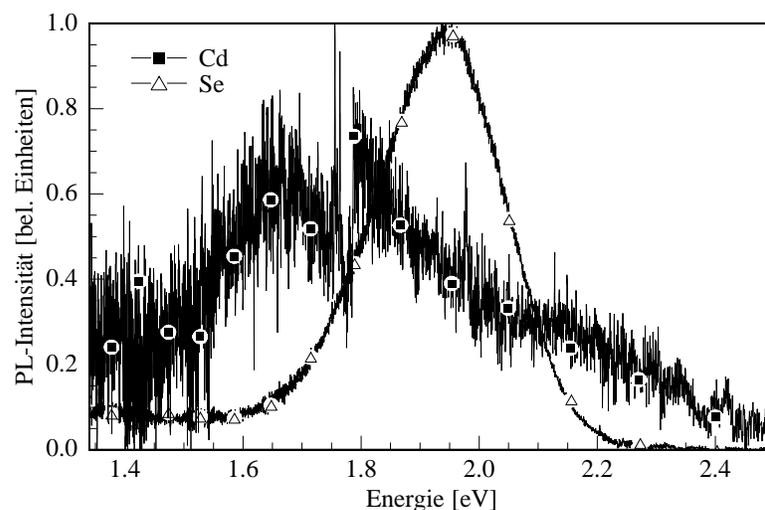


Abb. 5.3: Normierte PL-Spektren (bei 15 K gemessen) von zwei Proben, die bei 1000 °C für 30 s in einer Argon-Atmosphäre getempert wurden.

Die Bandlücke ist hier, im Vergleich zur as-implanted Probe, um ca. 70 meV zu größeren Energien verschoben. Ferner sinkt die Intensität um 60%. Dies lässt sich durch die Annahme eines Schrumpfens der kristallinen Präzipitate während des Tem-

perns erklären, wodurch es zu einer Einschnürung des Exzitons und damit zu einer Verschiebung der Emission zu höheren Energien kommt (Quantum-Confinement). Während der thermischen Nachbehandlung heilen Defekte im SiO_2 aus bzw. lösen sich die Silizium-Cluster auf, so dass das PL-Signal bei 2.35 eV weder bei der Cadmium noch bei der Selen implantierten Schicht zu sehen ist. Die Defektlumineszenz bei 1.7 eV, die deutlich bei der as-implanted Cd-Probe zu erkennen ist, verschwindet ebenfalls fast vollständig nach dem Tempern.

Werden Cadmium und Selen einzeln in SiO_2 implantiert und die Schichten anschließend getempert, so zeigt sich für die beiden Elemente ein völlig unterschiedliches Verhalten bei der Diffusion und Strukturbildung. Während Cadmium bereits nach kurzen Temperzeiten in kristallinen Präzipitaten ausgeschieden wird, ist bei Selen eine Tendenz zur Bildung einer geschlossenen, amorphen Schicht zu beobachten. Zwar sind im Röntgendiffraktogramm keine kristallinen Ausscheidungen zu erkennen, dennoch lässt sich, wie bei den Schichten vor der thermischen Nachbehandlung, mittels PL-Messung der direkte Bandübergang des rhomboedrischen Selen nachweisen. Während des Temperns findet keine Vergrößerung der Präzipitate statt. Eine Diffusion an die Oberfläche bzw. in die Tiefe erfolgt bei Selen nur in sehr geringen Mengen. Bei Cadmium dagegen ist dies wesentlich stärker ausgeprägt. Auf Grund der relativ hohen Diffusionsgeschwindigkeit und der geringen Löslichkeit kommt es während der Abkühlphase beim Tempern zu einer Ostwaldreifung der Cd-Präzipitate und damit zu einer Ausbildung von Oszillationen in der Konzentrationstiefenverteilung. Die dabei entstandenen Ausscheidungen sind kristallin.

Kapitel 6

CdSe-Doppelimplantation

Für die Synthese der CdSe-Nanokristalle wurden beide Elemente in das SiO₂-Substrat implantiert und anschließend unter Argon-Atmosphäre getempert. Um den Einfluss von Temperatur und Zeit beim thermischen Prozessieren auf die strukturellen und optischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden mehrere Stöchiometrieserien für beide Se-Dosiswerte, wie in Tab. 6.1 aufgelistet, unter verschiedenen Bedingungen thermisch nachbehandelt.

Se-Dosis	Temperatur	30 s	2 min	4 min	16 min	32 min	64 min
2.7×10^{16} at/cm ²	700 °C	✓	✓				
	1000 °C	✓				✓	
4.8×10^{16} at/cm ²	700 °C	✓		✓		✓	✓
	800 °C	✓		✓		✓	
	1000 °C	✓	✓	✓	✓	✓	

Tab. 6.1: Parameter für die thermische Prozessierung der Stöchiometrieserien mit niedriger und hoher implantierter Se-Dosis.

Bei der nachfolgenden Diskussion der Ergebnisse wird gezeigt, dass die strukturellen und optischen Eigenschaften der Proben stark von der implantierten Cd:Se-Stöchiometrie abhängen. Da diese beim Tempern die Diffusion, Präzipitatbildung, Oberflächenpassivierung usw. beeinflusst, werden die Probeneigenschaften hinsichtlich ihres implantierten Cd:Se-Verhältnisses diskutiert bzw. charakterisiert.

6.1 Chemische Zusammensetzung

6.1.1 Niedrige Se-Dosis: $2.7 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$

In Abb. 6.1 sind die Ergebnisse der RBS-Untersuchungen der Zeitserien für $700 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ zusammengefasst. Bei einer Temperatur von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es nach 30 s (Abb. 6.1(a)) noch zu keinem Dosisverlust während des Temperns. Erhöht man aber die Temperzeit auf 2 min , ist bereits ein Verlust von Cadmium ab einem Cd:Se-Verhältnis von 1.8 zu erkennen (Abb. 6.1(b)), d.h. Cadmium diffundiert während des Temperprozesses an die Oberfläche und verdampft dort.

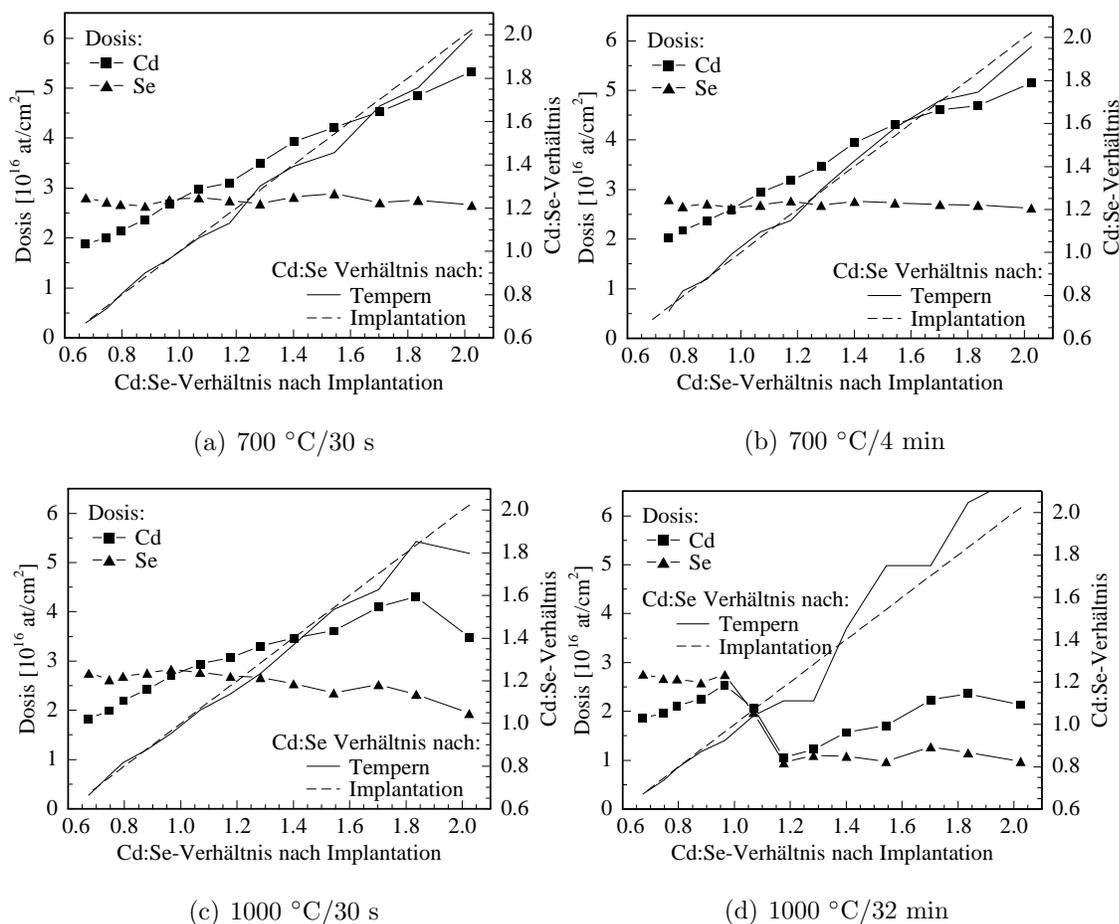


Abb. 6.1: Mittels RBS gemessene Dosen und daraus bestimmte Cd:Se-Verhältnisse der Stöchiometrieserien mit niedriger implantierter Se-Dosis ($2.7 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$). Die Abbildungen (a)-(b) zeigen die Messergebnisse für eine thermische Nachbehandlung bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$, in (c)-(d) sind diejenigen für $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ zusammengefasst. In den Graphen ist zum Vergleich zusätzlich das implantierte Cd:Se-Verhältnis eingetragen.

Vergrößert man die Diffusionsgeschwindigkeit durch eine Erhöhung der Temperatur, so ist bei 1000 °C bereits nach 30 s Temperzeit eine starke Abnahme der Cd-Dosis zu beobachten (Abb. 6.1(c)). Damit einher geht auch ein Verlust von Selen. Durch das ungleichmäßige Verdampfen beider Elemente verschiebt sich das Cd:Se-Verhältnis leicht zu höheren Werten. Verlängert man die Temperzeit auf 32 min, führt dies zu einer starken Ausdiffusion beider Elemente ab einem Cd:Se-Verhältnis von 1.0; es bildet sich im Stöchiometriebereich zwischen 1.0 und 1.2 eine Stufe aus (Abb. 6.1(d)). Für beide Elemente sinkt die verbleibende Dosis auf weniger als die Hälfte der implantierten Dosis ab. Trotz dieser Abnahme verändert sich die Stöchiometrie zunächst nicht und weicht erst für Cd:Se-Verhältnisse, die größer als 1.2 sind, stark von der implantierten ab.

6.1.2 Hohe Se-Dosis: $4.8 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$

Aus nachfolgender Abb. 6.2 geht die stöchiometrieabhängige Dosis der beiden Elemente Cadmium und Selen nach einer thermischen Nachbehandlung bei einer Temperatur von 700 °C für verschiedene Temperzeiten hervor. Auf Grund der hohen Cd-Konzentration kommt es bereits nach einer Temperzeit von 30 s (Abb. 6.2(a)) zu einer Diffusion des Elements an die Oberfläche, wo es verdampft. Bei einem as-implanted Cd:Se-Verhältnis von 1.45 knickt die Kurve ab und verläuft horizontal, d.h. die maximale Cadmiumdosis, die nach dem Tempern in der Schicht verbleibt, beträgt $7.0 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$. Da die Selendosis über den ganzen Stöchiometriebereich konstant bleibt, liegt das maximale Cd:Se-Verhältnis nach dem Tempern bei ca. 1.42. Eine Verlängerung der Temperzeit auf 4 min (Abb. 6.2(b)) ändert dieses Verhalten kaum, doch deutet sich bereits eine Abnahme der Selendosis für Cd:Se-Verhältnisse oberhalb von 1.4 an. Nach 32 min kommt es oberhalb eines implantierten Verhältnisses von 1.6 zu einer Halbierung der Dosis für beide Elemente (Abb. 6.2(c)). SIMS-Tiefenprofile zeigen für eine Stöchiometrie von 1.45 eine starke Ausdiffusion des Cadmiums aus dem oberflächennahen Bereich. Durch eine weitere Verlängerung der Temperzeit auf 64 min erhöht sich der Verlust von Cadmium aus dem implantierten Bereich für hohe Cd:Se-Verhältnisse (Abb. 6.2(d)). Zusätzlich tritt eine Abnahme der Dosis für beide Elemente in einem Stöchiometriebereich zwischen 0.9 und 1.2 auf.

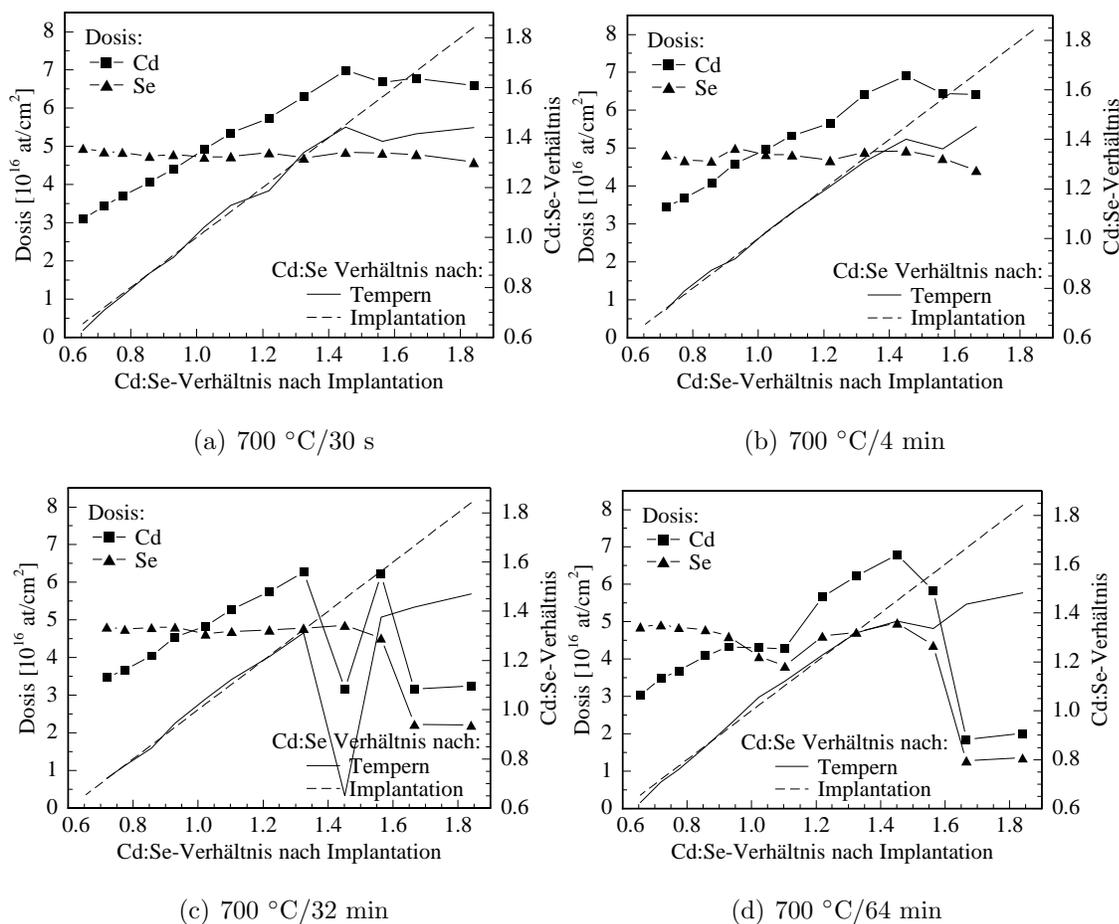


Abb. 6.2: Mittels RBS gemessene Dosen und daraus bestimmte Cd:Se-Verhältnisse der Stöchiometrieserien mit hoher implantierter Se-Dosis ($4.8 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$). Die thermische Nachbehandlung erfolgte für alle Proben bei einer Temperatur von 700 °C. In den Graphen ist zum Vergleich zusätzlich das implantierte Cd:Se-Verhältnis eingetragen.

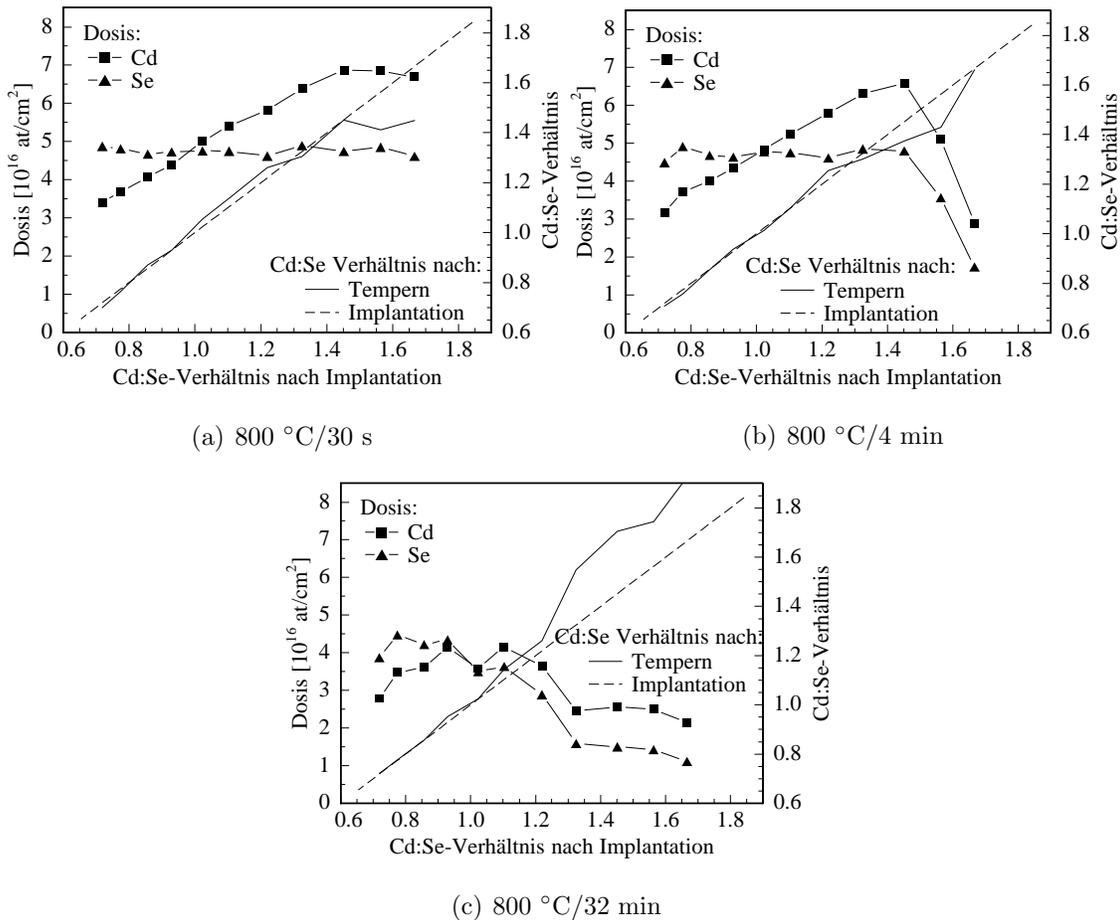


Abb. 6.3: Mittels RBS gemessene Dosen und daraus bestimmte Cd:Se-Verhältnisse der Stöchiometrieserien mit hoher implantierter Se-Dosis (4.8×10^{16} at/cm²). Die thermische Nachbehandlung erfolgte für alle Proben bei einer Temperatur von 800 °C. In den Graphen ist zum Vergleich zusätzlich das implantierte Cd:Se-Verhältnis eingetragen.

Eine Erhöhung der Temperatur auf 800 °C (siehe Abb. 6.3) verringert die maximale Cadmiumdosis auf einen Wert von 6.8×10^{16} at/cm². Wie auch bei 700 °C liegt der Knick in der Kurve für Temperzeiten von 30 s (Abb. 6.3(a)) und 4 min (Abb. 6.3(b)) bei einem Cd:Se-Wert von 1.4. Anders als bei 700 °C ist bereits bei 4 min eine starke Ausdiffusion der Elemente zu beobachten; eine Stufe in den Dosiskurven oberhalb eines implantierten Cd:Se-Verhältnisses von 1.4 bildet sich aus. Die Dosis für beide Elemente verringert sich dabei auf weniger als die Hälfte der implantierten. Interessanterweise bleibt aber das implantierte Verhältnis nahezu gewahrt. Wird die Temperzeit auf 32 min verlängert (Abb. 6.3(c)), so verschiebt sich diese Stufe in den Dosiskurven nach links. Für beide Elemente ist links dieser Stufe zusätzlich ein Dosisverlust zu beobachten, der sich jedoch nicht auf das Cd:Se-Verhältnis

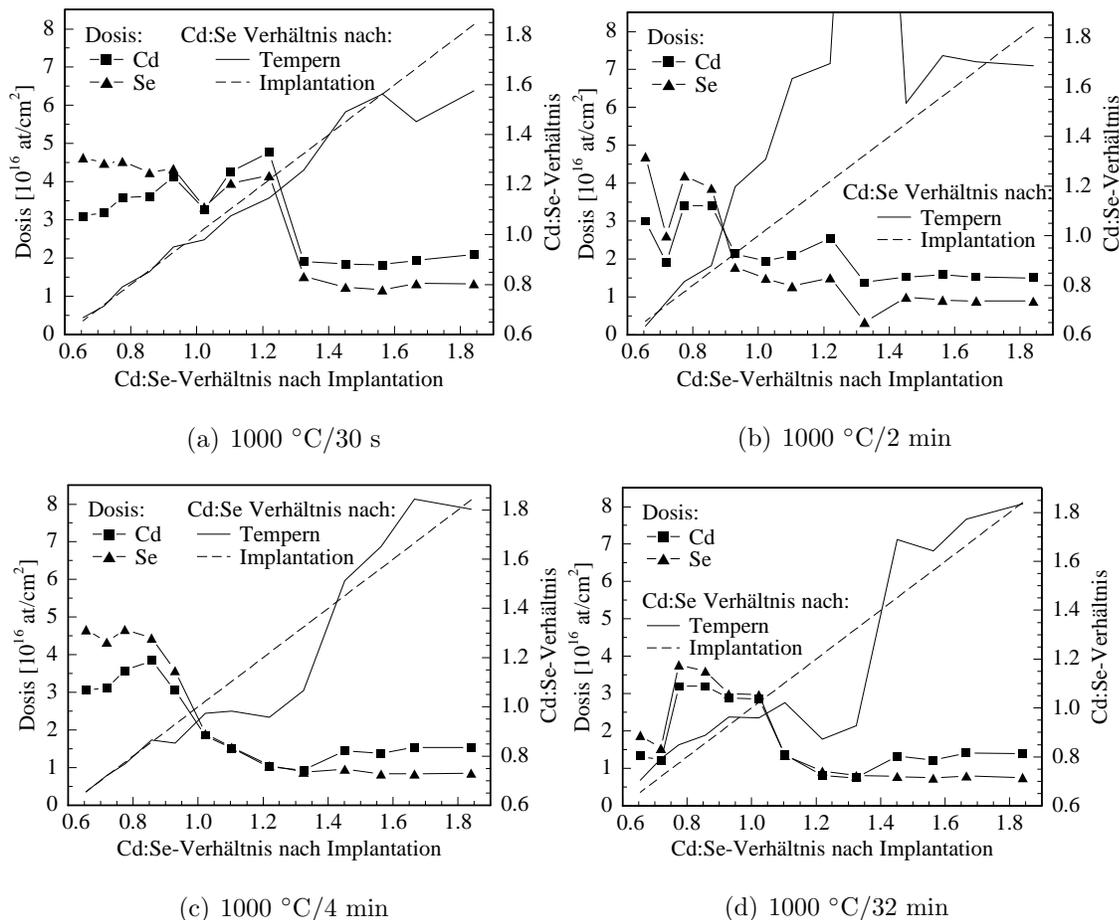


Abb. 6.4: Mittels RBS gemessene Dosen und daraus bestimmte Cd:Se-Verhältnisse der Stöchiometrieserien mit hoher implantierter Se-Dosis (4.8×10^{16} at/cm 2). Die thermische Nachbehandlung erfolgte für alle Proben bei einer Temperatur von 1000 °C. In den Graphen ist zum Vergleich zusätzlich das implantierte Cd:Se-Verhältnis eingetragen.

auswirkt (vergleichend in der Reihenfolge der Graphen).

Die Auswertung der Probenserien bei 1000 °C (siehe Abb. 6.4) ergibt bereits für eine Temperzeit von 30 s (Abb. 6.4(a)) für beide Elemente eine Stufe in der Dosiskurve im Bereich zwischen 1.1 und 1.3. Die Lage dieser Stufe verschiebt sich bei einer Temperzeit von 2 min (Abb. 6.4(b)) weiter nach links zu einem Cd:Se-Verhältnis von 0.9 bis 1.0 und verändert sich dann bei weiterer Erhöhung der Zeit nicht mehr. Rechts dieser Stufe fällt die Se-Konzentration bei 30 s auf 25% der implantierten Dosis, bei 2 min auf unter 20%. Bei längeren Temperzeiten hält sie sich auf diesem Wert konstant. Obwohl die Cadmiumdosis stark zurückgeht, bleibt hier das Cd:Se-Verhältnis dennoch über dem implantierten. XRD-Messungen (siehe Kap. 6.21, S. 90) zeigen, dass das überstöchiometrische Cadmium in Form von

hexagonalen Cd-Nanokristallen ausfällt. Im Bereich der Stufe bei Cd:Se = 0.9 bis Cd:Se = 1.1 liegt für Temperzeiten ab 4 min (Abb. 6.4(c)) nach dem Tempern ein Cd:Se-Verhältnis von 1 vor, d.h. überschüssiges Material wird demnach während der thermischen Nachbehandlung aus der Schicht ausgeschieden.

6.2 Konzentrationstiefenprofile

Im Folgenden wird der Einfluss der verschiedenen Temperbedingungen und implantierten Cd:Se-Verhältnisse auf die Konzentrationstiefenprofile der Proben diskutiert. Wie bereits in Kap. 3.4.2 (S. 28) erläutert, wurden für die Quantifizierung der Elementkonzentration die Ergebnisse der RBS-Analysen verwendet.

6.2.1 Diffusion und Selbstorganisation

Alle in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf Proben mit einer hohen implantierten Se-Dosis von 4.8×10^{16} at/cm².

Thermische Nachbehandlung bei 700 °C

In Abb. 6.5 sind die Konzentrationstiefenprofile von Proben zusammengefasst, die bei 700 °C getempert wurden. Bereits nach 30 s kommt es bei beiden Elementen zu einer Strukturbildung in der Tiefenverteilung. Jeweils an der hinteren Flanke des Implantationsprofils bildet sich eine Bänderstruktur aus, so dass beide Elemente, im Vergleich zu den as-implanted Profilen, etwas in die Tiefe diffundieren. Auf Grund der Ergebnisse aus den Untersuchungen der einzeln implantierten Schichten (Kap. 5, S. 43) wäre ein solches Verhalten allein für Cadmium zu erwarten. Interessanterweise zeigt sich dies aber auch für Selen, das bei tiefen Temperaturen dazu neigt, ein einzelnes Band mit hoher Se-Konzentration zu bilden, anstatt mehrere Bänder zu formen (siehe Abb. 5.1(b), S. 44). Ursache für dieses abweichende Verhalten des Selen bei Anwesenheit von Cadmium ist wahrscheinlich die Bildung von CdSe-Dimeren gleich zu Beginn des Temperprozesses. Da die Bildungsenthalpie von SiO₂ sehr groß ist (SiO₂ ca. -900 kJ/mol, CdSe: ca. -160 kJ/mol), heilen die bei der Implantation entstandenen Defekte in der SiO₂-Matrix während des Tempers aus; die in den as-implanted Schichten mittels PL-Messung nachgewiesenen Si-Cluster lösen sich auf. Eine Bildung von Präzipitaten aus Cadmium- oder Selen-Verbindungen mit Silizium oder Sauerstoff (Bildungsenthalpie von z.B. CdO: ca. -260 kJ/mol, CdSeO₃: ca. -600 kJ/mol, SeO₂: ca. -210 kJ/mol) ist aus thermodynamischer Sicht un-

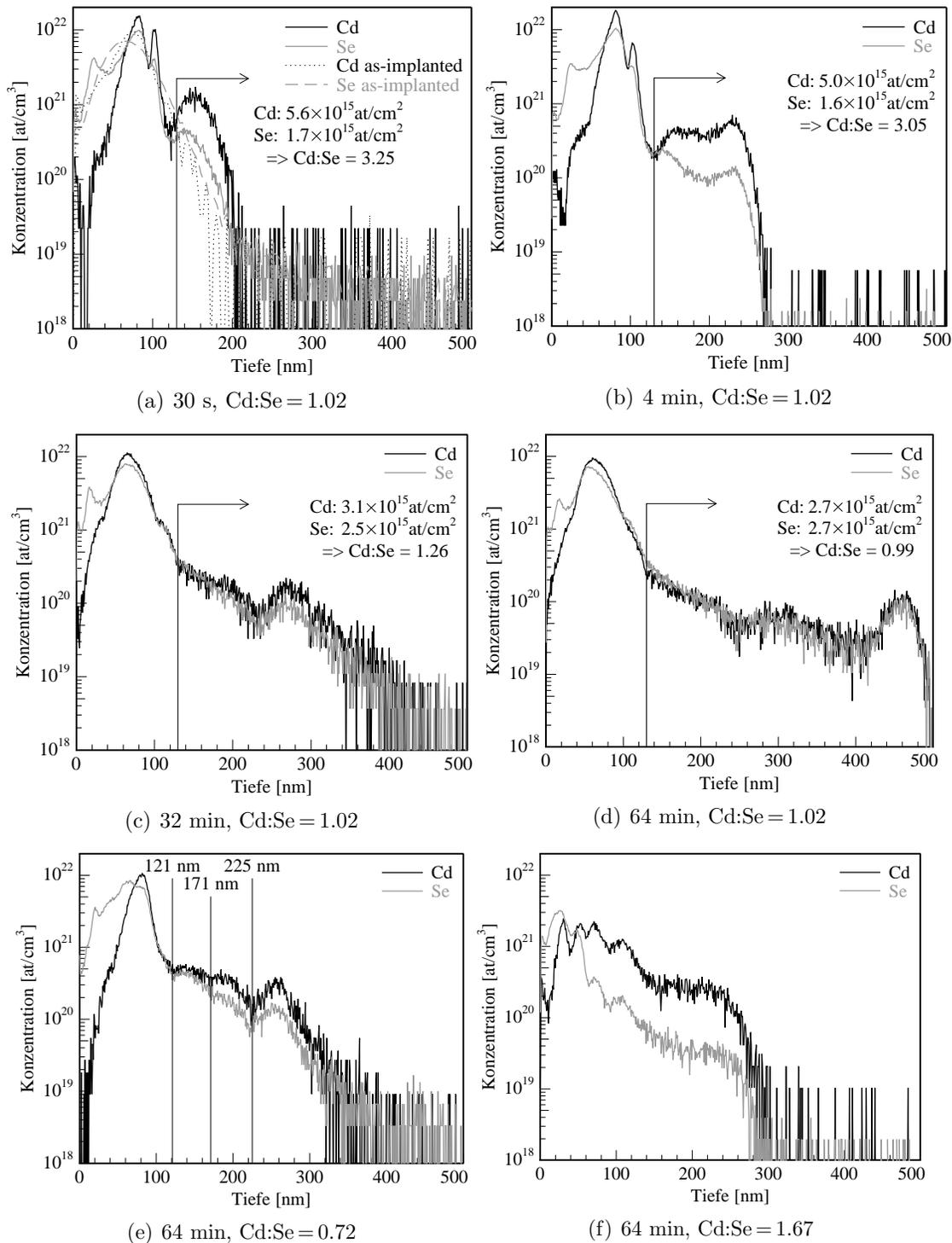


Abb. 6.5: Mittels SIMS gemessene Konzentrationstiefenprofile von Proben, die bei 700 °C unterschiedlich lang getempert wurden. In (a)-(d) liegt das as-implanted Cd:Se-Verhältnis bei 1.02, in (e)-(f) bei 0.72 bzw. 1.67. Die as-implanted Se-Dosis beträgt bei allen 4.8×10^{16} at/cm². Die in den Graphen angegebene Dosis für Cd bzw. Se beschreibt die ab der Markierung in die Tiefe diffundierte Materialmenge. In (a) sind zusätzlich die as-implanted Profile eingezeichnet.

wahrscheinlich¹. Hinweise darauf, dass sich solche Verbindungen nach dem Tempern gebildet hätten, wurden in den PL-, TEM- oder XRD-Messungen nicht gefunden.

Bei den CdSe-Dimeren handelt es sich um eine kovalente Bindung mit einem ionischen Anteil von 70%. Der kovalente Radius beträgt für Cadmium $R_{Cd_{cov.}} = 1.48 \text{ \AA}$ und für Selen von $R_{Se_{cov.}} = 1.16 \text{ \AA}$. Durch den hohen ionischen Anteil in der Verbindung ist die tatsächliche Größe des Cadmiums kleiner, die des Selen größer. Bezieht man die Ionenradien beider Elemente mit ein, übersteigt in der Verbindung der Selenradius den des Cadmiums, so dass innerhalb des Dimers das Cadmium das Diffusionsverhalten bestimmt und das größere Selenion mit sich zieht. Die Immobilität des Selen wird damit aufgehoben und es kommt durch diesen Verbund bereits bei kurzen Temperzeiten zu einer Diffusion von Selen in die Tiefe. Auf Grund der Größe des Dimers ist die Diffusion, wie die Tiefenprofile von Selen in den Abb. 6.5(a) und (b) belegen, etwas langsamer als bei atomarem Cadmium. Liegt dagegen Selen überstöchiometrisch vor, wie in den Abb. 6.5(a) bis (d) bei einer Tiefe von 25 nm gut zu erkennen, zeigt sich die Immobilität des Selen; selbst nach einer Temperzeit von 64 min ist an dieser Stelle keine weitere Strukturierung des Tiefenprofils festzustellen. Vermutlich bilden sich dort aber Se-Cluster (siehe Untersuchungen zur Morphologie in Kap. 6.3, S. 67), die jedoch auf Grund ihres Volumens zu klein sind, um sie in den TEM-Beugungsbildern oder XRD-Messungen als kristalline Ausscheidungen nachweisen zu können.

Für 30 s und 4 min Temperzeit diffundiert sowohl CdSe als auch Cd in die Tiefe, wobei die Cd-Dosis höher ist, so dass Cd dort überstöchiometrisch vorliegt. Das Cd:Se-Verhältnis beträgt hier ca. 3. Beim Abkühlen bilden sich für beide Spezies, CdSe und Cd, durch den Prozess der Ostwaldreifung Oszillationen in der Konzentrationstiefenverteilung aus. TEM-Untersuchungen machen deutlich, dass sich das überstöchiometrische Cadmium als amorphe Hülle um einige der Nanokristalle legt. Je länger die Temperzeit ist, desto geringer fällt die Cd-Überstöchiometrie aus, so dass sich an der Grenzfläche zum Si-Substrat CdSe-Präzipitate mit einem Cd:Se-Verhältnis von ungefähr 1 bilden. In den Abb. 6.5(e) und (f) sind Tiefenprofile für eine Temperzeit von 64 min und für as-implanted Cd:Se-Verhältnisse von 0.72 bzw. 1.67 dargestellt. Im Vergleich zu Abb. 6.5(d) hat die Diffusionsfront das SiO₂/Si-Interface noch nicht erreicht, d.h. im Falle einer Über- bzw. Unterstöchiometrie wird die Diffusion gehemmt. Bei einer Cd-Überstöchiometrie besetzt vermutlich das bei

¹Zumal der Temperprozess in Inertgasatmosphäre stattfindet und damit der Sauerstoffgehalt in der Probe konstant bleibt, d.h. es bildet sich wieder SiO₂ und es steht dann kein Sauerstoff für Cadmium- oder Selenoxide zur Verfügung (siehe auch Kap. 2.1, S. 7).

der Diffusion etwas schnellere Cadmium Plätze innerhalb des SiO_2 -Netzwerkes und behindert damit die Diffusion des CdSe-Dimers, so dass die Diffusionsfront nach 64 min Temperzeit nur bis in eine Tiefe von ca. 300 nm vorgedrungen ist. Liegt dagegen eine Se-Überstöchiometrie vor, wird die Diffusion der Dimere wahrscheinlich zu Beginn des Temperprozesses gehindert, d.h. das unbewegliche Selen hemmt die Diffusion der Dimere aus dem Bereich der Implantation hinaus. Folglich wird die Diffusion in die Tiefe zeitlich verzögert und die Front erreicht nach einer Temperzeit von 64 min nur eine Tiefe von ca. 300 nm.

Thermische Nachbehandlung bei 800 °C

Eine Erhöhung der Temperatur auf 800 °C führt, wie den SIMS Profilen in Abb. 6.6 zu entnehmen ist, zu einer schnelleren Entwicklung der oben beschriebenen Strukturierung der Konzentrationstiefenverteilung. Bereits nach 30 s erreicht die Diffusionsfront eine Tiefe von 250 nm. Auch hier zeigt sich zunächst, genau wie bei 700 °C, eine überstöchiometrische Cd-Diffusion. Nach 4 min erreicht das Material eine Tiefe von 400 nm, das Cd:Se-Verhältnis nähert sich einer 1:1 Stöchiometrie an. Zum Vergleich ist in Abb. 6.6(d) eine Schicht mit einer implantierten Stöchiometrie von 1.67 dargestellt. Die Diffusion der Elemente wird bei gleicher Temperzeit durch das überschüssige Cadmium behindert, die Elemente gelangen nur in eine Tiefe von 300 nm. Bei den unterstöchiometrisch implantierten Proben ist die Diffusion, wie bei 700 °C beschrieben, durch das Selen gehemmt und ähnlich langsam.

Verlängert man die Temperzeit auf 32 min (Abb. 6.6(e)), so bildet sich an der SiO_2/Si -Grenzfläche ein Band von nanokristallinen CdSe-Ausscheidungen (siehe Hellfeldaufnahme 6.14(a), S. 76) mit einem Cd:Se-Verhältnis von ungefähr 1. Auf Grund der Ostwaldreifung während des Abkühlens kommt es im Bereich zwischen 250 und 390 nm zu einer Verarmungszone von Cadmium und Selen. Ursache hierfür ist ein Materialtransport an die Grenzfläche, was dazu führt, dass sich dort das Profil aufsteilt und eine Konzentration für beide Elemente von ca. $5 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ erreicht wird. Im Vergleich zu anderen Proben aus dieser Serie ist diese die höchste. Wie auch bei 700 °C weist diejenige Schicht, welche ein Cd:Se-Verhältnis von 1.02 nach der Implantation besitzt, die schnellste Diffusion auf.

Allgemein wird bei dieser Temperatur der Prozess der Ostwaldreifung stark vom Vorhandensein von überstöchiometrischem Cadmium beeinflusst. Während bis zu einer implantierten Stöchiometrie von 1.22 oben beschriebene Verarmungszone in den Graphen zu erkennen ist (Abb. 6.6(c) bzw. (e)), tritt mit Erhöhung des Cd:Se-

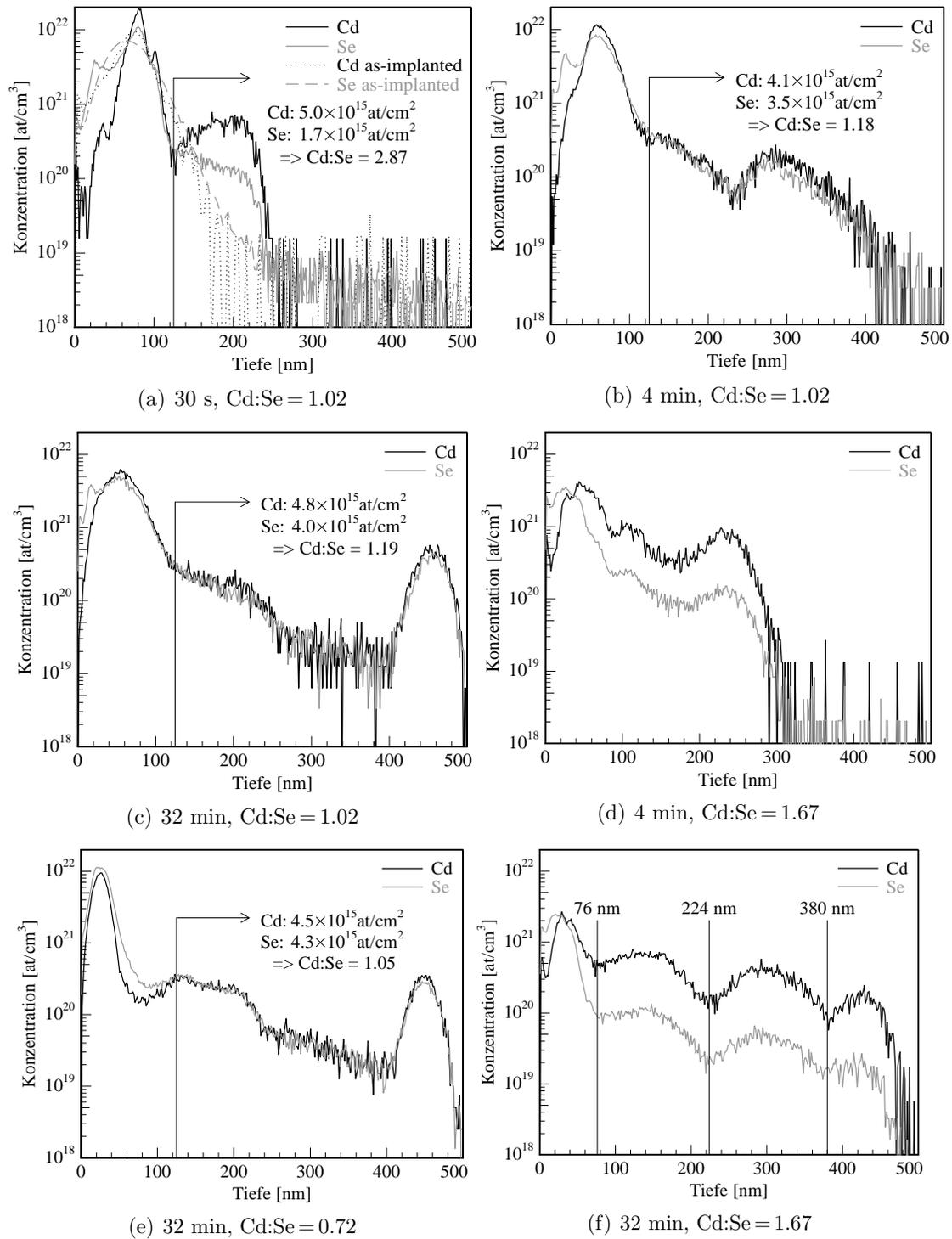


Abb. 6.6: Mittels SIMS gemessene Konzentrationstiefenprofile von Proben, die bei 800°C unterschiedlich lang getempert wurden. In (a)-(c) liegt das as-implanted Cd:Se-Verhältnis bei 1.02, in (d)-(f) bei 0.72 bzw. 1.67. Die as-implanted Se-Dosis beträgt bei allen $4.8 \times 10^{16} \text{ at}/\text{cm}^2$. Die in den Graphen angegebene Dosis für Cd bzw. Se beschreibt die ab der Markierung in die Tiefe diffundierte Materialmenge. In (a) sind zusätzlich die as-implanted Profile eingezeichnet.

Verhältnisses eine stärker werdende Strukturierung des Tiefenprofils auf. Ihre deutlichste Ausprägung ist, wie in Abb. 6.6(f) dargestellt, für eine implantierte Stöchiometrie von 1.67 zu beobachten. Eine selbstorganisierte Bänderstruktur nanokristalliner Ausscheidungen entsteht. Die Wellenlänge der Oszillationen, d.h. der Abstand zwischen zwei Minima im Profil, lässt sich aus dem Graphen zu ca. 150 nm bestimmen. Dabei scheint das überschüssige Cadmium die Entstehung der Oszillationen in der Konzentrationstiefenverteilung zu begünstigen. Denn die auftretende Strukturierung ist derjenigen ähnlich, die auch bei der bei 800 °C für 32 min getemperten Cd-Einzelimplantation (siehe Abb. 5.1(a), S. 44) zu erkennen ist.

Ein Vergleich der Abb. 6.6(d) und (f) (für beide Probe gilt: Cd:Se=1.67) belegt, dass sich Bänderstrukturen erst Verlauf der Abkühlphase und nicht schon während des Temperns bilden. Nach einer thermischen Nachbehandlung von 4 min ergibt sich in einer Tiefe von ca. 220 nm ein Maximum der Konzentration. Wird die Probe für 32 min getempert, so liegt an dieser Stelle dagegen ein lokales Minimum vor, d.h. würde sich die Strukturierung schon während der Temperns (bei zeitlich konstanter Temperatur) ausbilden, so müssten die Oszillationen synchron verlaufen. Dies ist aber nicht der Fall.

Thermische Nachbehandlung bei 1000 °C

Werden die Proben bei einer Temperatur von 1000 °C thermisch nachbehandelt, kommt es, wie in Abb. 6.7(a) dargestellt, bereits nach einer Temperzeit von 30 s zu beinahe deckungsgleichen Konzentrationsverteilungen von Selen und Cadmium. Wie aus den entsprechenden Abbildungen für 700 °C (Abb. 6.5(a), S. 56) und 800 °C (Abb. 6.6(a), S. 59) zu entnehmen ist, verringert sich die Differenz der Profile im oberflächennahen Bereich wegen der größer werdenden Diffusionskonstante mit steigender Temperatur. Vergleicht man die Position des Schwerpunktes der Konzentrationsverteilung für die verschiedenen Temperaturen (Abb. 6.5(a), Abb. 6.6(a), Abb. 6.7(a)), so ergibt sich mit Erhöhung der Temperatur eine Verlagerung in Richtung der Oberfläche. Damit einher geht außerdem eine Verringerung der dortigen Dosis auf Grund von Verlusten durch ein Verdampfen des Materials.

Wie bereits in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben, ist auch bei 1000 °C die Diffusion für ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis von 1.02 am schnellsten. Die Front erreicht bereits nach 2 min die SiO₂/Si-Grenzfläche, das Konzentrationsprofil steilt sich auf. Für alle anderen Stöchiometrien ist die Diffusionsfront zu diesem Zeitpunkt noch bis zu 100 nm entfernt. Verlängert man die Temperzeit nun auf 4 min, so

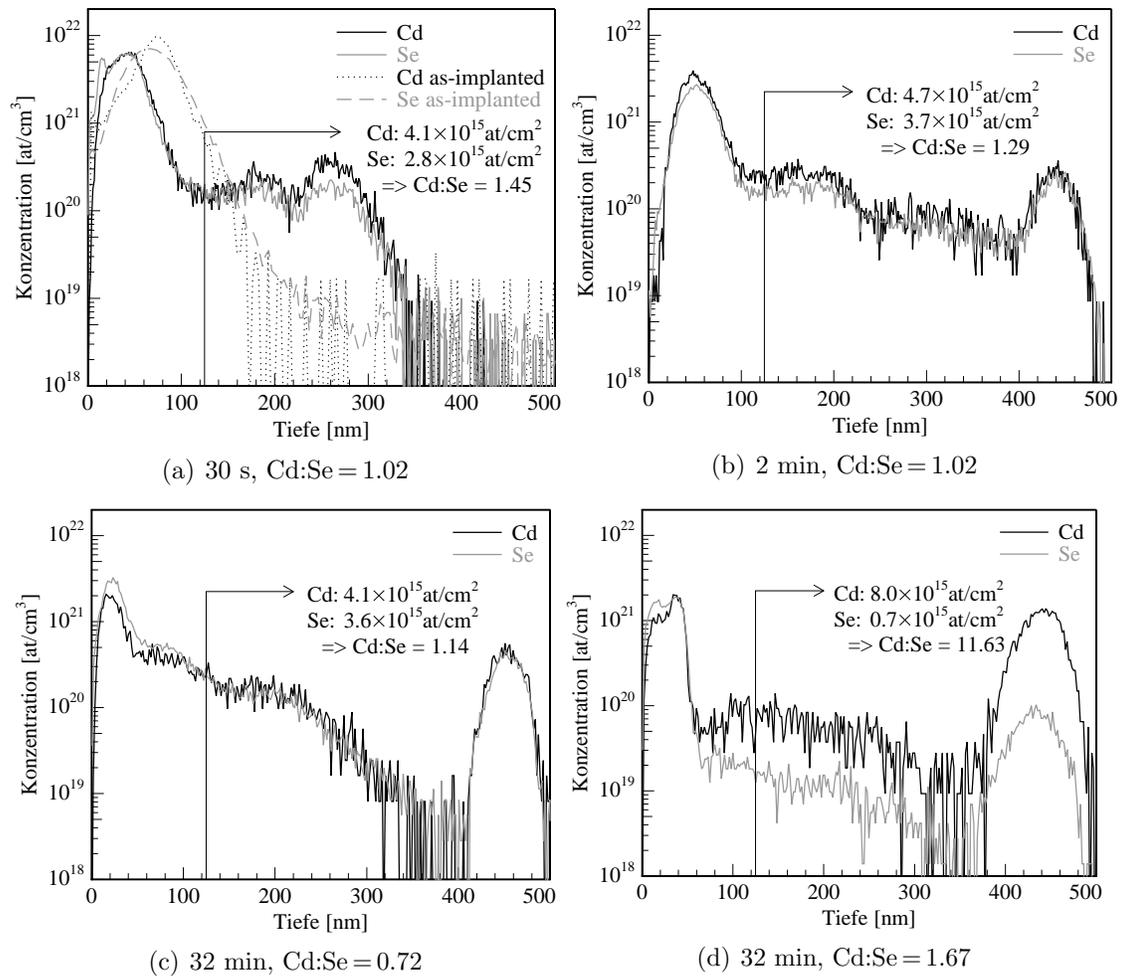


Abb. 6.7: Mittels SIMS gemessene Konzentrationstiefenprofile von Proben, die bei 1000 °C unterschiedlich lang getempert wurden. In (a) und (b) liegt das as-implanted Cd:Se-Verhältnis bei 1.02, in (c) und (d) bei 0.72 bzw. 1.67. Die as-implanted Se-Dosis beträgt bei allen 4.8×10^{16} at/cm². Die in den Graphen angegebene Dosis für Cd bzw. Se beschreibt die ab der Markierung in die Tiefe diffundierte Materialmenge. In (a) sind zusätzlich die as-implanted Profile eingezeichnet.

kann man für alle Cd:Se-Verhältnisse kleiner als 1.45 an der Grenzfläche die Bildung eines Maximums beobachten. Lediglich für höhere Stöchiometrien ist das Profil dort noch nicht soweit strukturiert, da durch den Cd-Überschuss die Diffusion zu stark gehemmt wird. Als Folge kann in dieser Zeit nicht genügend Material an die Grenzfläche transportiert werden, um dort zu akkumulieren. Eine weitere Verlängerung der Temperzeit führt zu keiner weiteren Strukturierung des Konzentrationstiefenprofils. Es erhöht sich lediglich die Konzentration der Elemente an der Grenzfläche und die Halbwertsbreite des dortigen Maximums nimmt mit der Temperzeit ab, da das Material bei der Bildung von Ausscheidungen näher an die Grenzfläche deponiert wird.

Alle bei 1000 °C getemperten Proben zeigen in der Konzentrationstiefenverteilung jedoch keine regelmäßigen Oszillationen, wie sie für eine Temperbedingung von 800 °C/32 min in Abb. 6.6(f) (S. 59) auftreten. Hier ist stets ein exponentieller Abfall der Konzentration von der Oberfläche bis zur Grenzfläche zu beobachten. Eine etwaige Abweichung davon hat ihre Ursache im Materialtransport in Richtung der Grenzfläche, wenn sich das Profil an dieser Stelle während der Ostwaldreifung aufsteilt (vgl. Abb. 6.7(b), (c)). Bedingt durch diesen Transport kommt es zur Bildung einer Verarmungszone im Konzentrationsprofil, die eine Ausdehnung von ca. 100 bis 150 nm hat und dem Maximum an der Grenzfläche vorgelagert ist. Zusammen mit der Breite des Maximums ergibt sich daraus für die Wellenlänge der Oszillation ein Wert von 200 bis 250 nm. Daraus folgt, dass sich über die Dicke des SiO₂-Substrats nur zwei Maxima ausbilden können: eines an der Oberfläche und eines an der Grenzfläche zum Si-Substrat.

Die Ergebnisse aus den Diffusionsuntersuchungen belegen, dass sich die Bildung einer Bänderstruktur in der Konzentrationstiefenverteilung mittels geeigneter Wahl der Temperbedingungen und der implantierten Cd:Se-Stöchiometrie steuern lässt bzw. entsprechende Voraussetzungen geschaffen werden, dass es zu einer Selbstorganisation des Systems kommt. Darauf soll im Folgenden weiter eingegangen werden.

Selbstorganisation

Die Selbstorganisation des Systems zu einer Bänderstruktur nanokristalliner Ausscheidungen hängt, wie gezeigt wurde, sehr stark von den Diffusionsgeschwindigkeiten der Elemente in der SiO₂-Matrix und der Prozessführung beim Tempern ab. Bereits bei 700 °C ist in den SIMS-Messungen eine leichte Ausbildung von Oszillationen in der Konzentrationstiefenverteilung zu erkennen. Am deutlichsten

treten diese im Falle einer Schicht mit implantierter Cd-Unterstöchiometrie auf (Abb. 6.5(e), S. 56). Bedingt durch die geringen Diffusionskonstanten beträgt die Periode hier nur ca. 50 nm. Der Kontrast zwischen Minima und Maxima in der Verteilung ist nur schwach ausgebildet, weil die Temperatur zu schnell unter eine Grenze fällt, ab der keine Diffusion mehr stattfindet. Damit wird die Ostwaldreifung beendet. Eine langsame Absenkung der Temperatur wäre bei der Prozessführung besser geeignet, da sich die Löslichkeitsgrenze entsprechend verringerte und damit den Dimeren mehr Zeit für die Diffusion während der Reifungsphase bliebe, was zu einer stärkeren Ausprägung der Oszillationen führen würde. Einen Beleg dafür liefert die Strukturierung bei 800 °C im Fall einer Cd-Überstöchiometrie (Abb. 6.6(f), S. 59). Während des Tempervorgangs wärmt sich neben dem Quarzreaktor, in dem sich die Proben befinden, auch das umgebende Gehäuse auf. Weil beim Abschalten der Lampen die Wärme aus dem Reaktor wegen der großen thermischen Masse der Umgebung nicht so schnell nach außen abgeführt wird, kommt es folglich zu keinem steilen Abfall der Probentemperatur am Ende des Prozesses. Vielmehr bildet sich im Temperaturverlauf eine Rampe aus, deren Steigung mit zunehmender Temperzeit flacher wird, was eine stärkere Strukturierung der Tiefenprofile bei höheren Temperaturen bewirkt (der Nachweis, dass die Strukturierung erst während der Abkühlphase erfolgt, wurde auf S. 60 anhand der Abb. 6.6(d) und (f) gegeben). Dennoch zeigt bei 800 °C nicht jede Probe eine solche Selbstorganisation, wie sie für ein implantiertes Verhältnis von 1.67 zu beobachten ist (Abb. 6.6(f), S. 59). Ursache hierfür ist die geringere Diffusionskonstante der Dimere auf Grund der Anwesenheit des überschüssigen Cadmiums. Ist dagegen, wie bei den anderen Schichten aus dieser Stöchiometrieserie, die Diffusionsgeschwindigkeit höher, verlängert sich die Wellenlänge der Oszillationen und es kann sich bei gegebener SiO₂-Schichtdicke keine solche regelmäßige Strukturierung ausbilden (siehe zugehörige Abb.6.6(c) und (e), S. 59). Eine Temperaturerhöhung auf 1000 °C vergrößert die Wellenlänge noch weiter, so dass keine Oszillationen mehr in der Konzentrationstiefenverteilung der Schichten auftreten. Stattdessen bildet sich bei allen implantierten Stöchiometrien ein Band nanokristalliner Ausscheidungen an der SiO₂/Si-Grenzfläche. Auf diese Präzipitate wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

Für die Entstehung solcher selbstorganisierten regelmäßigen Strukturen, welche für ionenstrahlsynthetisierte CdSe-Nanokristalle erstmalig in dieser Arbeit nachgewiesen werden, ist das Zusammenspiel von Temperatur, Zeit, Abkühlrate und Diffusionsgeschwindigkeit sehr kritisch. Bei den wenigsten der untersuchten Schichten

zeigen sich nach der thermischen Behandlung solche Strukturen. Aus den vorliegenden Ergebnissen ergibt sich für die Selbstorganisation im Bereich zwischen 700 °C und 800 °C ein Prozessfenster, das die Entstehung von periodischen Strukturen begünstigt.

6.2.2 Dosisverteilung an der SiO₂/Si-Grenzfläche

Für alle hier besprochenen Temperaturen erhält man bei genügend langen Temperzeiten im Allgemeinen eine Akkumulation der Konzentration an der SiO₂/Si-Grenzfläche. Die Materialkonzentration fällt dort umso stärker aus, je höher die Diffusionsgeschwindigkeit der Elemente bzw. der Dimere ist. Abhängig ist diese, wie im letzten Abschnitt dargelegt, von der implantierten Stöchiometrie und der Temperatur. TEM-Untersuchungen lassen an der Grenzfläche ein schmales Band kristalliner Ausscheidungen erkennen, welches, wie aus den SIMS-Profilen ersichtlich ist, gut von den restlichen im SiO₂ verteilten Präzipitaten separiert ist. So lassen sich durch geeignete Prozessführung Nanokristalle mit definierter Größe und Tiefenverteilung an der inneren SiO₂/Si-Grenzfläche synthetisieren.

In Abb. 6.8 sind die Materialmengen der beiden Elemente an der Grenzfläche für verschiedene Temperbedingungen zusammengefasst (Balkendiagramm). Die Bestimmung der Dosen erfolgte aus den SIMS Profilen, d.h. die Kurven wurden ab dem Knick im Profil bei ca. 400 nm bis hin zur Grenzfläche integriert. Nicht alle Proben aus den jeweiligen Serien sind mittels SIMS gemessen worden. In den Graphen sind die fehlenden mit Hinweis „n.g.“ (= nicht gemessen) vermerkt. Proben, bei denen sich an der Grenzfläche kein Aufsteilen des Tiefenprofils abzeichnet, sind in den Graphen mit dem Kürzel „n.v.“ (= nicht vorhanden) gekennzeichnet. Zusätzlich sind in den Graphen die Gesamtdosen beider Elemente nach der thermischen Nachbehandlung eingetragen, damit der Zusammenhang zwischen Gesamtdosis und Dosis an der Grenzfläche deutlich wird.

Bei einer Temperatur von 700 °C erreicht die Diffusionsfront nur bei einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 1.02 die SiO₂/Si-Grenzfläche; es kommt dort zu einer Aufteilung des Tiefenprofils. Die an die Grenzfläche transportierte Dosis beträgt für Cadmium 5×10^{14} at/cm² und für Selen 4×10^{14} at/cm². Dies entspricht jeweils ca. 1% der Gesamtdosis, d.h. der Dosis, die nach dem Tempern in der Schicht verbleibt. Die Halbwertsbreite des Maximums liegt für beide Elemente bei ca. 44 nm.

Ein Aufsteilen des Konzentrationsprofils ist bei einer Temperatur von 800 °C (Abb. 6.8(a)) nur bis zu einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 1.22 zu beob-

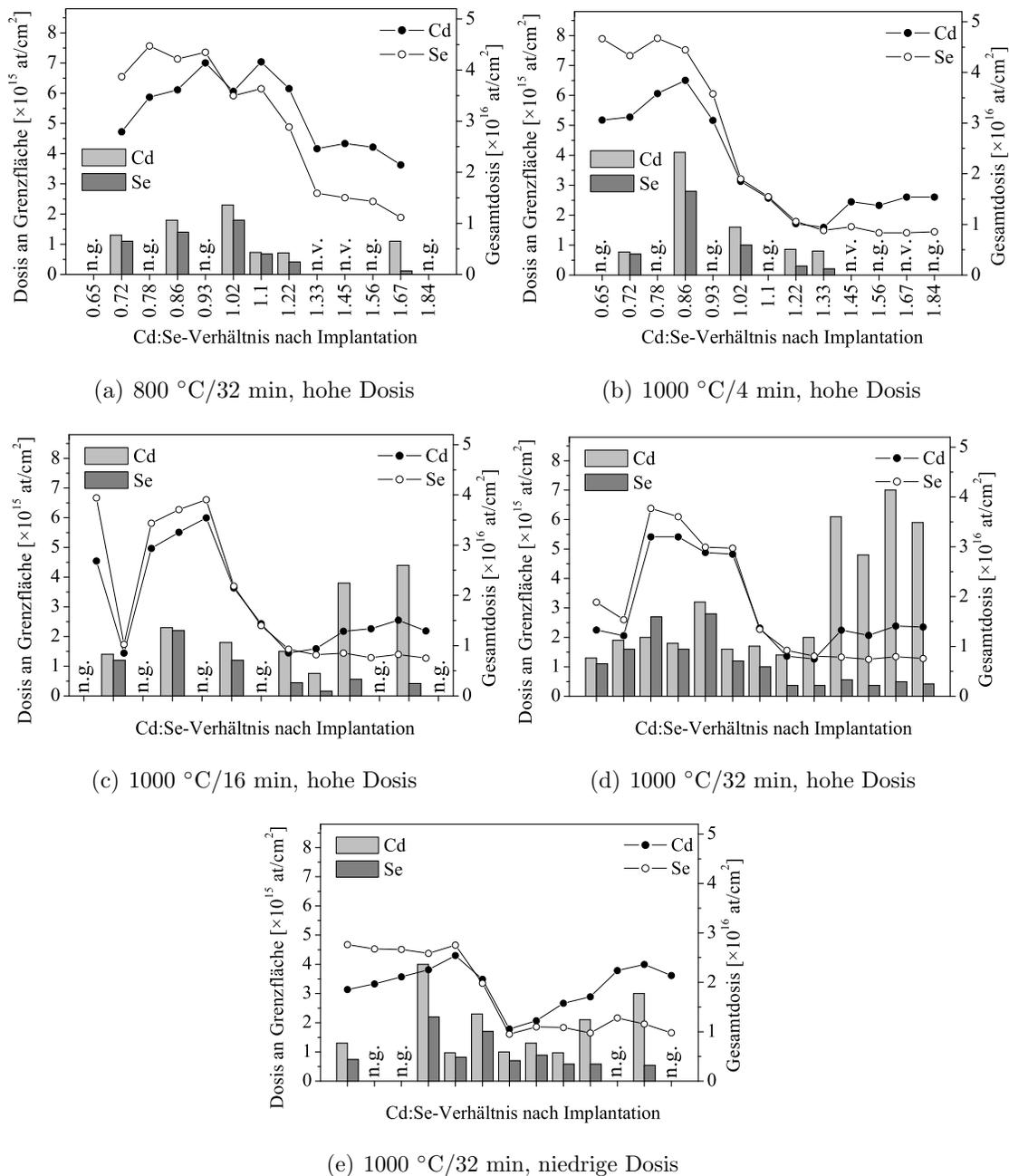


Abb. 6.8: Aus den SIMS-Messungen ermittelte Cd- bzw. Se-Dosen für verschiedene Temperbedingungen als Funktion des as-implanted Cd:Se-Verhältnisses. Ausgewertet wurde der direkt an der SiO₂/Si-Grenzfläche befindliche Peak in der Konzentrationstiefenverteilung (Balkendiagramme). In den Graphen sind diejenigen Punkte gekennzeichnet, für die kein SIMS-Profil gemessen wurde (n.g.) bzw. an der Grenzfläche ein Peak nicht vorliegt (n.v.). Zusätzlich ist zum Vergleich für beide Elemente die jeweilige Gesamtdosis in der Schicht nach dem Tempern aufgetragen (Liniengraphen).

achten. Für Werte darüber erreicht die Diffusionsfront gerade die Grenzfläche; die Ausbildung eines Maximums ist, bis auf die Ausnahme bei Cd:Se = 1.67, nicht zu beobachten. Mit dem Cd:Se-Verhältnis nimmt auch die Halbwertsbreite des Maximums von ca. 40 nm (Cd:Se = 0.72) auf bis zu 70 nm (Cd:Se = 1.67) kontinuierlich zu. Für beide Elemente ist die Breite im Rahmen der Messgenauigkeit jeweils identisch. Die höchste Dosis an der Grenzfläche findet sich für eine implantierte Cd:Se-Stöchiometrie von 1.02, obwohl an dieser Stelle die Gesamtdosis ein lokales Minimum hat (siehe Abb. 6.3(c), S. 53), d.h. trotz des höheren Verlusts von Cadmium bzw. Selen kann bei dieser Schicht auf Grund der höheren Diffusionsgeschwindigkeit mehr Material bis an die Grenzfläche transportiert werden.

Wird bei der thermischen Nachbehandlung eine Temperatur von 1000 °C verwendet, vergrößert sich damit zwar einerseits die Diffusionskonstante, so dass ein erhöhter Materialtransport an die Grenzfläche zu erwarten wäre, jedoch führt die gesteigerte Temperatur beim Tempern andererseits auch dazu, dass mehr Cadmium und Selen an die Oberfläche diffundieren und verdampfen. Dies wiederum hat zur Folge, dass der Konzentrationsgradient zwischen Oberfläche und Grenzfläche abnimmt und damit ein geringerer Materialfluss in die Tiefe zu erwarten ist. In Abb. 6.8(b) ist dieses Verhalten für eine Temperzeit von 4 min zu erkennen. So steigt zwar für ein Cd:Se-Verhältnis von 0.86 die Dosis beider Elemente an der Grenzfläche auf Grund der höheren Diffusionskonstante an, mit dem Materialverlust durch Verdampfung ($\text{Cd:Se} \geq 1.02$) verringert sich jedoch, im Vergleich zu 800 °C, die Gesamtdosis der Schicht. Folglich nimmt die Maximalkonzentration an der Oberfläche (vgl. SIMS-Messungen bei 800 °C und 1000 °C) ab und durch den geringeren Konzentrationsgradienten auch die Dosis an der SiO₂/Si-Grenzfläche. Bei längeren Temperzeiten von 16 bzw. 32 min (Abb. 6.8(c) bzw. (d)) verändert sich die Se-Dosis an der Grenzfläche im Vergleich zu 4 min nicht. Allerdings steigt mit der Zeit ab einem Cd:Se-Verhältnis von 1.33 die Cd-Dosis an der Grenzfläche stark an, obwohl sich auch die Gesamtdosis bei dieser Stöchiometrie nicht mehr ändert.

Dies lässt den Schluss zu, dass nach etwa 4 min eine CdSe-Diffusion in Form von Dimeren an die Grenzfläche abgeschlossen ist. Im weiteren zeitlichen Verlauf findet jedoch ein kontinuierlicher Materialtransport von Cadmium in die Tiefe statt, so dass die dortige Dosis nach einer Temperzeit von 32 min bis auf 50% der Gesamtdosis ansteigt (vgl. Abb. 6.8(d), Cd:Se = 1.67). Mit der starken Zunahme der Cd-Dosis ab einem Verhältnis von 1.45 sind in den Diffraktogrammen (Abb. 6.21, S. 90) Reflexe von hexagonalen Cd-Kristallen zu erkennen, d.h. das an die Grenzfläche diffundierte

Cadmium fällt vermutlich dort in Form von Nanokristallen aus. Wie auch bei 800 °C vergrößert sich die Halbwertsbreite des Profils an der Grenzfläche mit steigendem Cd:Se-Verhältnis von 40 nm (Cd:Se = 0.72) auf 60 nm (Cd:Se = 1.67).

Somit lassen sich CdSe-Nanokristalle in Abhängigkeit von Temperaturbedingung und implantierter Cd:Se-Stöchiometrie an einer inneren Grenzfläche (siehe nächstes Kapitel) definiert herstellen.

6.3 Morphologie

Die morphologischen Eigenschaften der CdSe-Schichten wurden anhand von transmissionselektronischen Untersuchungen am Probenquerschnitt bestimmt. Dadurch können Aussagen über die Kristallitgröße, die Verteilung der Nanokristalle in der Tiefe sowie die sich ausbildenden Schichtstrukturen getroffen werden.

6.3.1 Niedrige Se-Dosis: 2.7×10^{16} at/cm²

In Abb. 6.9 sind verschiedene TEM-Aufnahmen einer Probe mit einer implantierten Se-Dosis von 2.7×10^{16} at/cm² zusammengefasst. Das implantierte Cd:Se-Verhältnis beträgt 1.28; die Probe wurde bei 1000 °C für 30 s thermisch nachbehandelt.

Abb. 6.9(a) zeigt die Verteilung der Nanokristalle über den gesamten Probenquerschnitt, (b) stellt die mittels SIMS gemessene Konzentrationstiefenverteilung dar. Wie der TEM-Aufnahme zu entnehmen ist, bilden sich zwei Bänder mit einer bimodalen Größenverteilung sphärischer nanokristalliner Präzipitate in ca. 45 nm bzw. 95 nm Tiefe aus. Während beim tieferen der beiden der Durchmesser der Nanokristalle ca. 40 bis 50 nm beträgt, weisen die meisten Ausscheidungen im oberflächennahen Band eine Größe von ca. 15 bis 20 nm auf. Die bis in eine Tiefe von 380 nm reichende Diffusion von Cadmium und Selen im SIMS-Profil lässt sich in Abb. 6.9(a) als Verteilung von CdSe-Nanokristallen identifizieren. Allerdings ist in diesem Bereich in der TEM-Aufnahme die Strukturierung der Konzentrationstiefenverteilung, wie sie aus Abb. 6.9(b) hervorgeht, nur schwer zu sehen, da zum einen die Nanokristalldichte dort zu gering, und zum anderen der Kontrast zwischen Maximum und Minimum im Tiefenprofil zu schwach ausgeprägt ist, um die zu erwartende Bänderstruktur in der elektronenmikroskopischen Aufnahme erkennen zu können.

Abb. 6.9(c) macht eine Vergrößerung des oberflächennahen Bereichs der Probe deutlich. Die großen Ausscheidungen sind jeweils mit einem dunklen Ring gegenüber der SiO₂-Matrix abgegrenzt. Dabei handelt es sich jedoch nicht um einen Kontrast

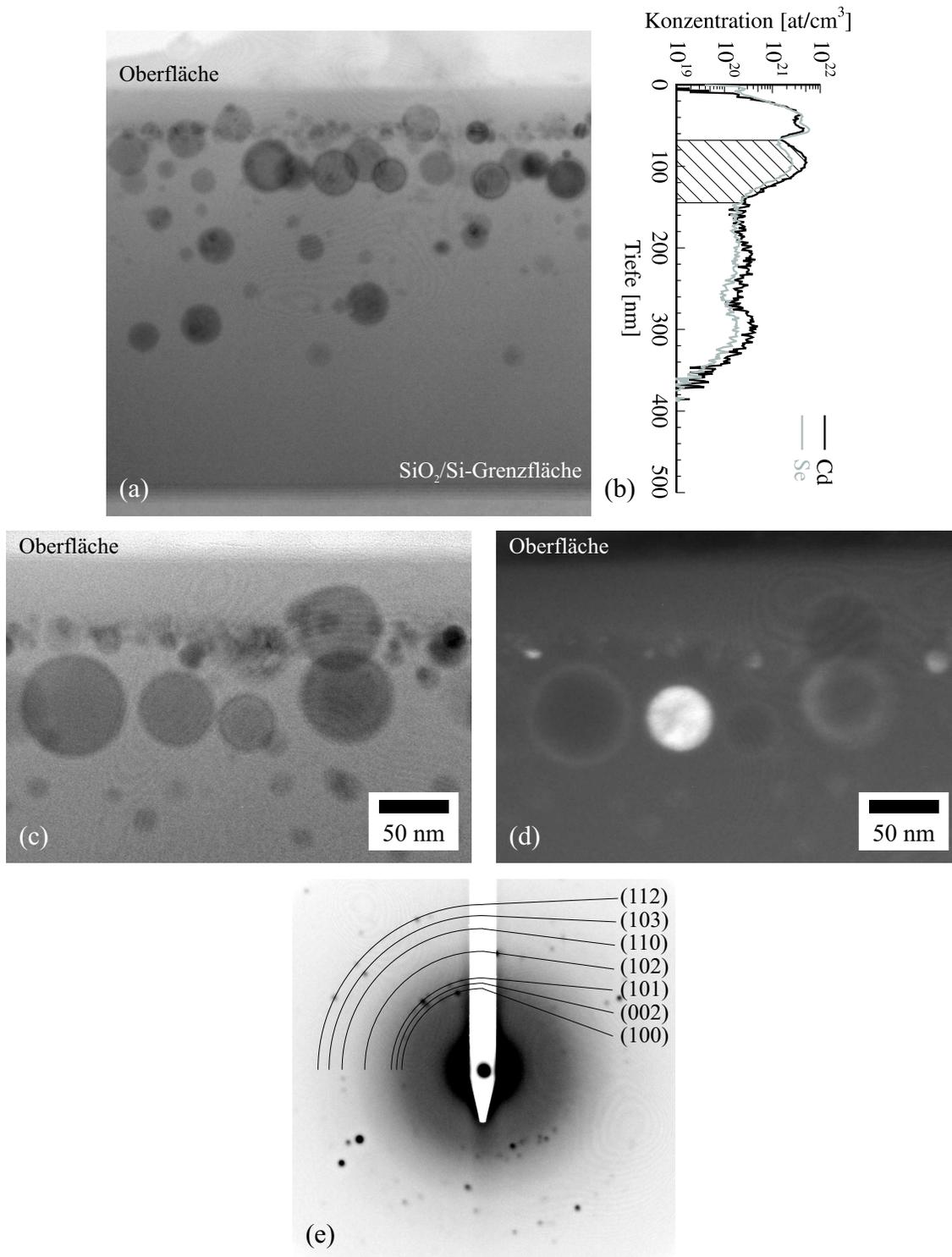


Abb. 6.9: XTEM-Aufnahmen einer Probe mit folgenden Herstellungsparametern: implantierte Se-Dosis: $2.7 \times 10^{16} \text{ at}/\text{cm}^2$, implantiertes Cd:Se-Verhältnis: 1.28, thermische Nachbehandlung bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 s. (a) Hellfeldaufnahme, (b) SIMS-Konzentrationsprofil, (c) Hellfeldaufnahme, (d) zugehörige Dunkelfeldaufnahme, (e) Beugungsaufnahme. Im Bild sind die Beugungsringe des hexagonalen CdSe eingetragen.

auf Grund von Beugung an der Nanokristalloberfläche, denn in der Dunkelfeldabbildung 6.9(d) zeichnet sich dieser Bereich im Vergleich zum übrigen Kristallit hell ab, d.h. die Präzipitate sind von einer kristallinen Schicht umgeben. In den Beugungsbildern lassen sich allerdings keine anderen Reflexe als die des CdSe erkennen, da das Volumen dieser Schicht wahrscheinlich zu klein ist, um deutliche Reflexe in der Aufnahme zu erzeugen. Aus der SIMS-Messung ergibt sich die Dosis innerhalb des schraffierten Bereichs für Cadmium (1.7×10^{16} at/cm²) und Selen (1.0×10^{16} at/cm²).

Das überschüssige Cadmium schlägt sich vermutlich auf den CdSe-Präzipitaten in Form einer kristallinen Hülle nieder, so dass sich eine so genannte „core-shell“-Ausscheidung bildet. Eine Detektion der kristallinen Phase des Cadmiums mittels Röntgendiffraktometrie ist bei der vorliegenden Überstöchiometrie gerade noch nicht möglich. Erst bei höheren implantierten Cd:Se-Verhältnissen ab 1.40 zeigen sich in den XRD-Messungen Reflexe des hexagonalen Cadmiums.

Die Entstehung so genannter „core-shell“-Ausscheidungen ist abhängig von der Prozessführung. Cattaruzza et al. [45] haben anhand von Silber- und Schwefel-Implantationen in Glas gezeigt, dass sich nach einer thermischen Nachbehandlung Ag-Kristallite mit einer Hülle aus AgS nur in bestimmten Tiefen der Probe bilden. Wegen der unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Implantationsprofile der beiden Elemente variiert das Ag:S-Verhältnis entsprechend. Somit ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Entstehung von „core-shell“-Präzipitaten und der nach der Implantation am Ort vorliegenden Stöchiometrie.

6.3.2 Hohe Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm²

Im Folgenden werden die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen an Proben mit einer hohen implantierten Se-Dosis von 4.8×10^{16} at/cm² erörtert. Das implantierte Cd:Se-Verhältnis beträgt für alle hier gezeigten Proben 1.22.

Thermische Nachbehandlung bei 700 °C

Temperaturzeit 30 s: Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probe sind in Abb. 6.10 zusammengestellt. Wie Dunkelfeldabbildungen (hier nicht aufgeführt) und Beugungsbild belegen, bilden sich bereits bei dieser kurzen Temperaturzeit nanokristalline Ausscheidungen. Da die SiO₂-Matrix amorph ist, besteht keine Vorzugsorientierung beim Wachstum der Nanokristalle. In der Beugungsaufnahme sind auf Grund dieser zufälligen Orientierung der Ausscheidungen Ringe zu erkennen, die sich der hexagonalen Phase von CdSe zuordnen lassen. Eine entsprechende Indizierung der

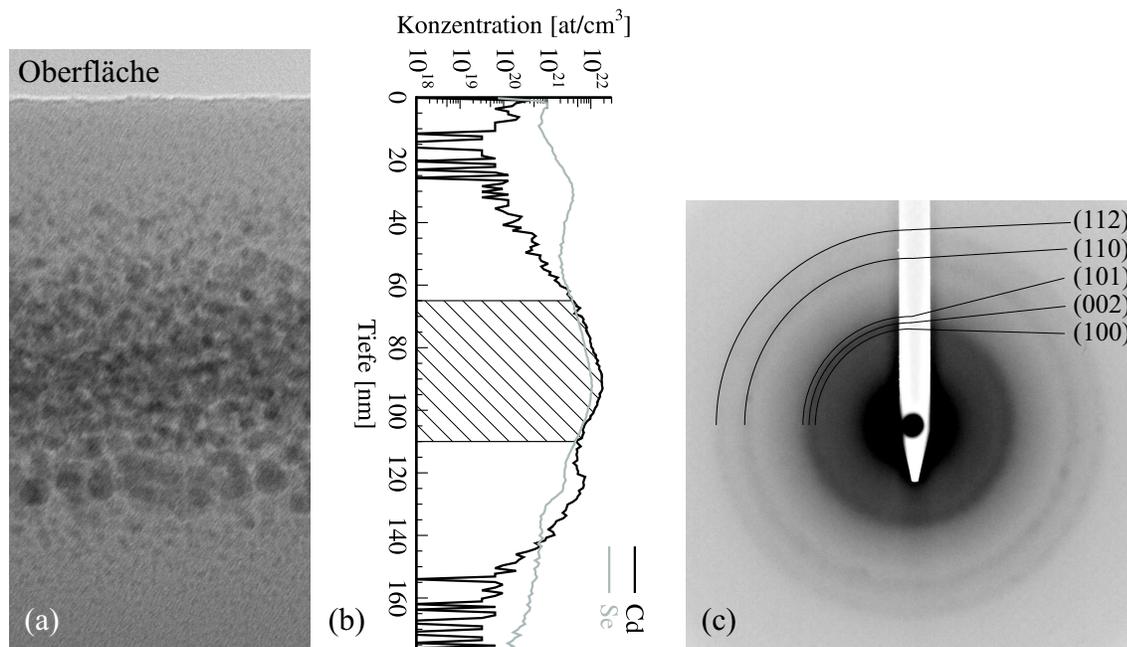


Abb. 6.10: XTEM-Aufnahmen einer Probe mit folgenden Herstellungsparametern: implantierte Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm², implantiertes Cd:Se-Verhältnis: 1.22, thermische Nachbehandlung bei 700 °C für 30 s. (a) Hellfeldaufnahme, (b) SIMS-Konzentrationsprofil, (c) Beugungsaufnahme. Im Bild sind die Beugungsringe des hexagonalen CdSe eingetragen.

Reflexe ist in der Aufnahme eingetragen.

Die SIMS-Messung in Abb. 6.10(b) zeigt nur eine geringe Abweichung des Konzentrationstiefenprofils vom implantierten, d.h. es kommt in dieser kurzen Zeit noch zu keiner Diffusion in die Tiefe bzw. an die Oberfläche. Lediglich eine leichte Strukturierung des Profils in einer Tiefe von ca. 110 nm ist zu beobachten. In der Hellfeldaufnahme 6.10(a) lässt sich dieses lokale Minimum in der Konzentrationstiefenverteilung als Abspaltung eines schmalen Bandes von Nanokristallen erkennen. Die Größe der Ausscheidungen liegt dort bei ca. 8 nm, während die restlichen im Hauptband in einer Tiefe zwischen 60 und 100 nm typischerweise einen Durchmesser von ca. 5 nm besitzen. Obwohl die Kristallite sehr dicht liegen, kommt es dennoch zu keiner Koaleszenz von Präzipitaten. Aus dem SIMS Profil (siehe Schraffur) lässt sich die Dosis in diesem Bereich für das jeweilige Element bestimmen. Diese beträgt für Cadmium 4.3×10^{16} at/cm² und für Selen 2.9×10^{16} at/cm², d.h. es liegt eine 40%ige Überstöchiometrie für Cadmium vor. In der Beugungsaufnahme sind keine Reflexe von kristallinem Cadmium zu erkennen, so dass das überschüssige Material entweder noch in der Matrix gelöst ist oder aber amorphe Ausscheidungen zwischen

den CdSe-Präzipitaten bildet.

An den Flanken des Tiefenprofils verringert sich entsprechend der Konzentration der beiden Elemente auch die Größe der Präzipitate auf ca. 1 bis 3 nm. In einer Tiefe von 30 nm zeigt die SIMS-Messung ein lokales Maximum der Se-Konzentration. In der Hellfeldaufnahme ist an dieser Stelle ein Band von kleinen Präzipitaten mit einem mittleren Durchmesser von ca. 3 nm erkennbar. Da an dieser Stelle Selen überstöchiometrisch vorliegt, handelt es sich hierbei wahrscheinlich um Se-Nanokristalle, die sich aber im Beugungsbild nicht nachweisen lassen. Denn das kristalline Volumen ist dafür zu klein, um messbare Reflexe zu erzeugen. Dass die Ausscheidungen aus kristallinem Selen bestehen, wurde bereits in Kapitel 5 anhand von PL-Messungen an Se-Einzelimplantationen belegt. Dort bildet sich nach der thermischen Nachbehandlung rhomboedrisches Selen in Form von kleinen Präzipitaten².

Temperzeit 32 min: Verlängert man die Temperzeit auf 32 min, so kommt es zu einer Koaleszenz der Präzipitate und es bildet sich, wie der Hellfeldaufnahme in Abb. 6.11(a) zu entnehmen ist, in einer Tiefe von ca. 90 nm eine geschlossene Schicht mit einer Breite von 50 nm aus. Mit Hilfe des SIMS-Profiles lassen sich in diesem Bereich (siehe Schraffur in Abb. 6.11(b)) die Cd-Dosis zu 5.1×10^{16} at/cm² und die Se-Dosis zu 2.6×10^{16} at/cm² bestimmen, d.h. es befindet sich an dieser Stelle ca. zweimal mehr Cadmium als Selen. In der Beugungsaufnahme 6.11(d) ist keine Bildung von kristallinen Cd-Präzipitaten belegbar. Bei einer Temperatur von 1000 °C und genügend langer Temperzeit führt bereits ein viel geringerer Cadmiumüberschuss zu einer mittels XRD nachweisbaren Bildung von Cd-Nanokristallen, daher muss bei 800 °C das überstöchiometrische Cadmium in amorpher Form in dieser geschlossenen Schicht vorliegen. Die Hellfeldabbildung 6.11(c) zeigt eine Vergrößerung des betreffenden Bereichs. Auf der linken Seite des Bildes ist eine längliche Ausscheidung zu sehen, bei der es sich wahrscheinlich um kristallines CdSe (k-CdSe) handelt. Zwischen den dunkleren Präzipitaten ist eine etwas hellere Struktur zu erkennen, die vermutlich aus amorphem Cd (a-Cd) besteht, das sich wie eine Hülle um die CdSe-Kristallite legt und die einzelnen Ausscheidungen auf Grund von Kapillarkräften miteinander verbindet.

Im Vergleich zu einer Temperzeit von 30 s hat sich die hintere Flanke des Tie-

²Dass es sich um kleine Präzipitate handelt, ergibt sich aus der Verschiebung der Exzitononlinie zu höheren Energien auf Grund des Quanten-Confinements.

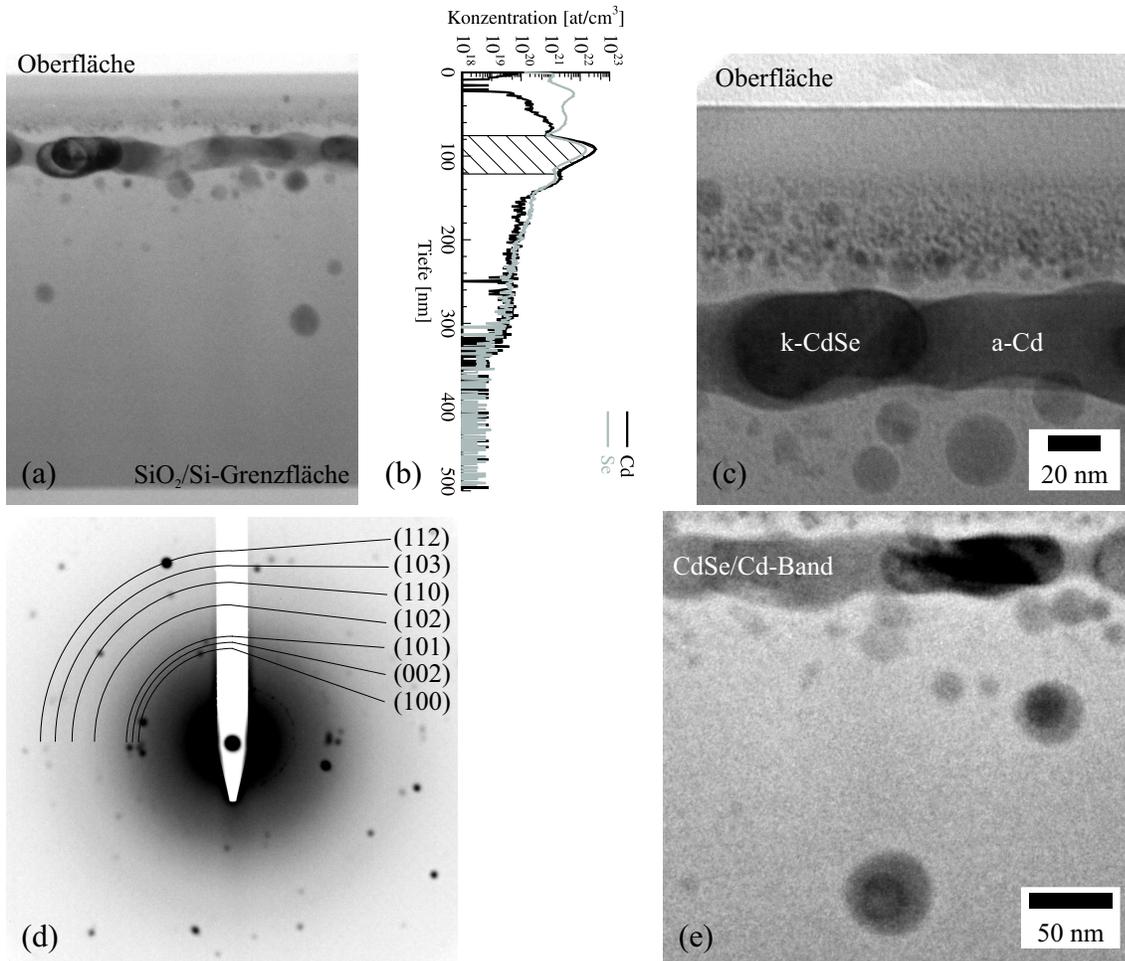


Abb. 6.11: XTEM-Aufnahmen einer Probe mit folgenden Herstellungsparametern: implantierte Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm², implantiertes Cd:Se-Verhältnis: 1.22, thermische Nachbehandlung bei 700 °C für 32 min. (a) Hellfeldaufnahme, (b) SIMS-Konzentrationsstiefenprofil, (c) Hellfeldaufnahme des oberflächennahen Bereichs, (d) Beugungsaufnahme. Im Bild sind die Beugungsringe des hexagonalen CdSe eingetragen.

fenprofils stark verändert. Das zuvor abseparierte Band von Ausscheidungen hat sich aufgelöst und die in dieser Tiefe liegenden Präzipitate sind durch die längere Temperzeit bis auf eine Größe von 20 bis 30 nm angewachsen. Aus den TEM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass es sich bei der in die Tiefe diffundierten Dosis um CdSe-Kristallite handelt. Denn beim Abkühlen der Probe sinkt die Löslichkeitsgrenze, die in Kap. 6.2.1 beschriebenen CdSe-Dimere werden aus der SiO₂-Matrix ausgeschieden und bilden kristalline CdSe-Präzipitate. Die Größenverteilung der Ausscheidungen liegt im Bereich zwischen 40 und 50 nm. Vereinzelt lassen sich auch in tieferen Regionen der Probe „core-shell“-Partikel in der Hellfeldaufnahme 6.11(e) erkennen. Der kristalline (dies zeigen Dunkelfeldaufnahmen) Kern besteht aus wahrscheinlich CdSe, welcher vermutlich mit einer amorphen Schicht aus Cadmium ummantelt ist.

Thermische Nachbehandlung bei 800 °C

Temperzeit 30 s: Eine Erhöhung der Temperatur um 100 °C bei einer gleichen Temperzeit von 30 s bewirkt eine stärkere Strukturierung des Konzentrationstiefenprofils (siehe Abb. 6.12(b)). So ist das separate Band von Nanokristallen in einer Tiefe von 120 nm markanter als bei 700 °C ausgeprägt. Der mittlere Durchmesser der Nanokristalle steigt hier, wie der Hellfeldaufnahme 6.12(a) zu entnehmen ist, auf Werte zwischen 10 und 12 nm. Im Hauptband (siehe Schraffur in 6.12(b)) erhöht sich die Cd-Dosis leicht auf 4.4×10^{16} at/cm², wohingegen die Se-Dosis auf einen Wert von 2.8×10^{16} at/cm² fällt, so dass in diesem Bereich die Cd-Überstöchiometrie auf 60% ansteigt. Außer den Reflexen des hexagonalen CdSe lassen sich auch hier, genau wie bei 700 °C, keine kristallinen Cd-Ausscheidungen in der Beugungsaufnahme 6.12(c) erkennen. Das lokale Maximum der Se-Konzentration in einer Tiefe von 30 nm verändert sich durch die Erhöhung der Temperatur auf 800 °C nicht (vgl. Abb. 6.10(b)), stattdessen kommt es zu einer Cd-Diffusion an dieser Stelle, das Konzentrationsprofil steilt sich auf und es bilden sich, wie aus der Hellfeldaufnahme ersichtlich, CdSe-Nanokristalle. Damit entsteht dort ein weiteres Band von Präzipitaten, dessen Ausprägung mit Verlängerung der Temperzeit stärker wird (siehe Abb. 6.13(b)).

Temperzeit 4 min: Durch die Verlängerung der Temperzeit auf 4 min kommt es (die zugehörigen TEM-Aufnahmen sind in Abb. 6.13 zusammengestellt), wie die Hellfeldaufnahme 6.13(a) zeigt, zu einer Koaleszenz der kleinen Ausscheidungen zu einem ca. 80 nm breiten Band in einer Tiefe von 75 nm. Genau wie für die Tem-

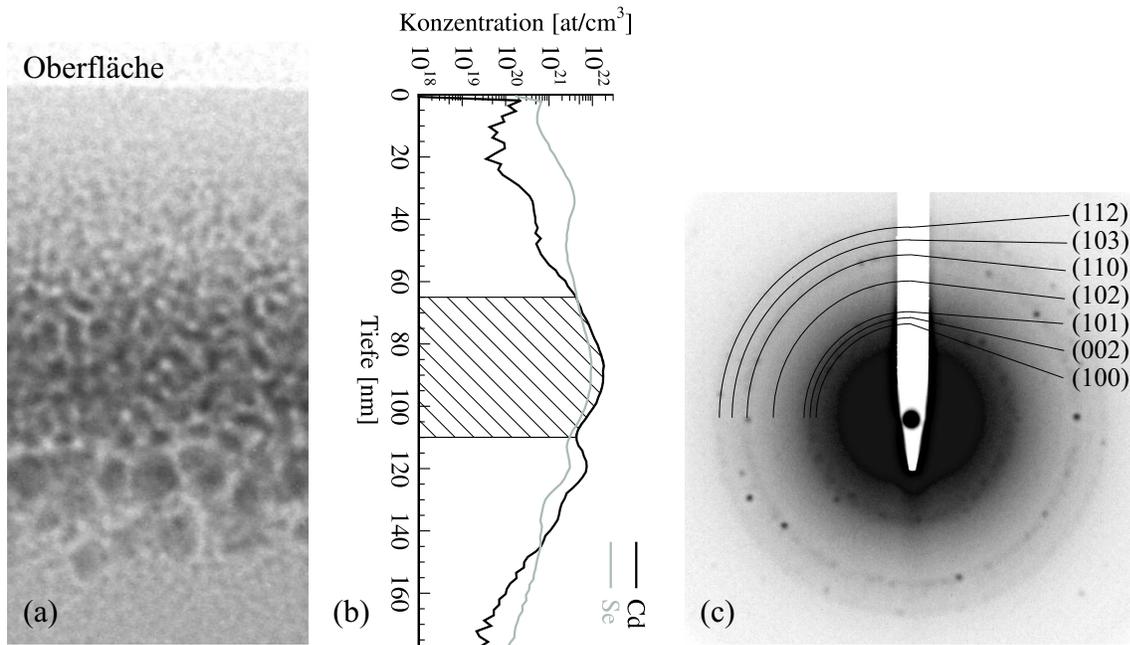


Abb. 6.12: XTEM-Aufnahmen einer Probe mit folgenden Herstellungsparametern: implantierte Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm², implantiertes Cd:Se-Verhältnis: 1.22, thermische Nachbehandlung bei 800 °C für 30 s. (a) Hellfeldaufnahme bei 800 °C für 30 s. (b) SIMS-Konzentrationsprofil, (c) Beugungsaufnahme. Im Bild sind die Beugungsringe des hexagonalen CdSe eingetragen.

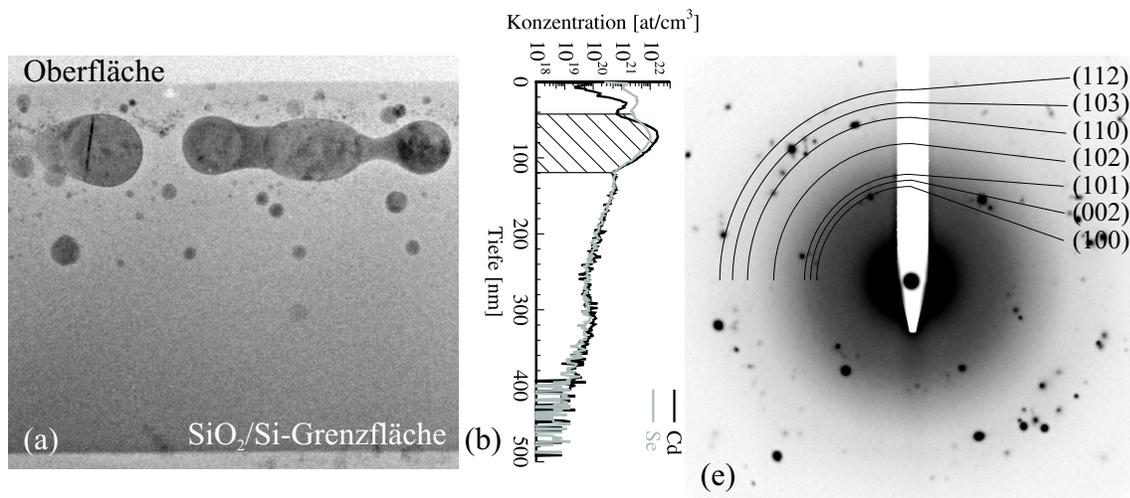


Abb. 6.13: XTEM-Aufnahmen einer Probe mit folgenden Herstellungsparametern: implantierte Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm², implantiertes Cd:Se-Verhältnis: 1.22, thermische Nachbehandlung bei 800 °C für 4 min. (a) Hellfeldaufnahme, (b) SIMS-Konzentrationsprofil, (c) Beugungsaufnahme. Im Bild sind die Beugungsringe des hexagonalen CdSe eingetragen.

perbedingung 700 °C/32 min ist in diesem Bereich die Bildung von kristallinen Präzipitaten zu beobachten, die von amorphem Material umhüllt sind. Allerdings ist diese Schicht nicht vollständig geschlossen, da das Cd:Se-Verhältnis (1.53 statt 1.96 bei 700 °C/32 min) in diesem Bereich (Schraffur in 6.13(b)) geringer ausfällt, d.h. die Cd-Dosis liegt hier zwar vergleichbar bei einem Wert von 5.2×10^{16} at/cm², die Se-Dosis ist dagegen mit 3.4×10^{16} at/cm² wesentlich höher. Dadurch, dass ein größerer Teil des Cadmiums zur Bildung von CdSe-Präzipitaten verbraucht wird, steht für das Füllen der Räume zwischen den Nanokristallen weniger zur Verfügung, so dass keine geschlossene Schicht mehr entsteht.

Wie sich bereits bei 800 °C/30 s angedeutet hat, bildet sich in einer Tiefe von ca. 25 nm ein schmales Band von kleineren Kristalliten mit einem Durchmesser von 5 bis 15 nm. Zwischen diesen und dem Band in 75 nm Tiefe befinden sich viele kleine kristalline Ausscheidungen mit einer Größe von ca. 3 nm. Dabei handelt es sich um während der Ostwaldreifung schrumpfende Präzipitate, die sich zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig aufgelöst und ihr Material an die größeren verloren haben.

Während der thermischen Nachbehandlung kommt es zu einer Diffusion von Material in Richtung der SiO₂/Si-Grenzfläche. Wie aus dem SIMS-Profil zu entnehmen ist, erreichen die Elemente dabei eine Tiefe von bis zu 400 nm und bilden dort im nicht implantierten Bereich des SiO₂ kristalline Präzipitate mit einer nahezu monomodalen Größenverteilung. Von einigen wenigen Ausnahmen abgesehen, beträgt der Durchmesser der Ausscheidungen ca. 20 nm.

Temperaturzeit 32 min: Wird die Temperaturzeit auf 32 min erhöht, so kommt es zu einer starken Ausdiffusion der beiden Elemente während der thermischen Nachbehandlung der Probe. Dabei verliert sie, so zeigt es die RBS-Messung (vgl. Abb. 6.3(c), S. 53), ca. 40% des implantierten Cadmiums und Selen. Dieser Verlust äußert sich durch eine Diffusion des Materials aus dem in Abb. 6.14(b) schraffierten Bereich zur Oberfläche hin, das dort dann verdampft. Die Dosis für Cadmium beträgt in der markierten Tiefe 2.9×10^{16} at/cm², für Selen 1.9×10^{16} at/cm².

Während bei einer Temperaturzeit von 30 s die mittlere Kristallitgröße in diesem Bereich bei weniger als 10 nm liegt, führt eine achtmal längere Zeit von 4 min zu einer Verachtfachung der Größe auf ca. 80 nm. Eine weitere Verachtfachung der Temperaturzeit auf 32 min lässt die Ausscheidungen lediglich auf eine Größe von 80 bis 100 nm weiterwachsen (siehe Hellfeldabb. 6.14(a)), d.h. der Prozess der Ostwaldreifung ist

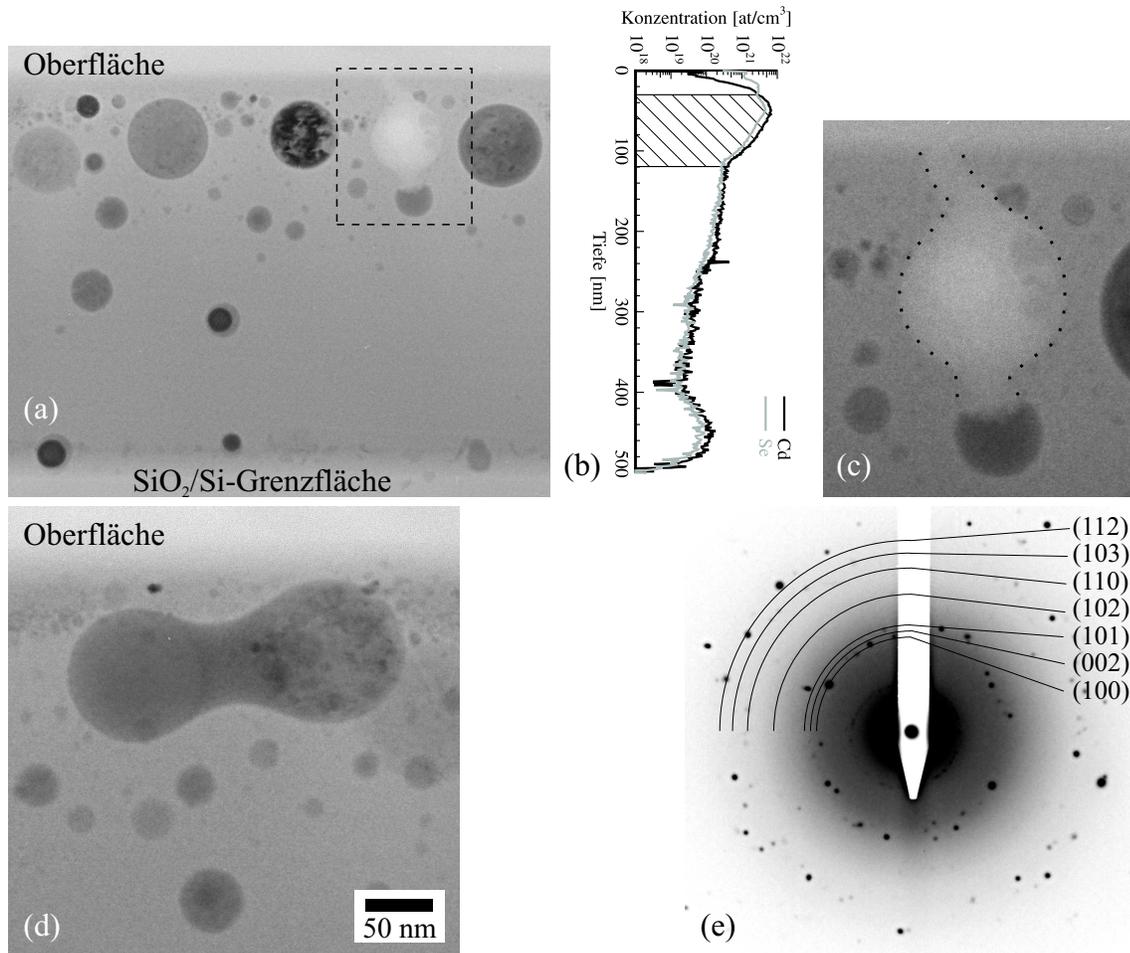


Abb. 6.14: XTEM-Aufnahmen einer Probe mit folgenden Herstellungsparametern: implantierte Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm², implantiertes Cd:Se-Verhältnis: 1.22, thermische Nachbehandlung bei 800 °C für 32 min. (a) Hellfeldaufnahme, (b) SIMS-Konzentrationsprofil, (c) vergrößerte Hellfeldaufnahme des in (a) markierten Bereichs, (d) vergrößerte Hellfeldaufnahme des oberflächennahen Bereichs, (e) Beugungsaufnahme. Im Bild sind die Beugungsringe des hexagonalen CdSe eingetragen.

nach 4 min weitgehend abgeschlossen. Im weiteren zeitlichen Verlauf kommt es dann zu einer Ausdiffusion der großen Präzipitate, denn diese sind wegen ihrer Größe weniger als 30 nm von der Oberfläche entfernt. So kann es, z.B. durch nicht ausgeheilte Defektstrukturen im SiO_2 , zu einer Bildung von Poren in der Oberfläche kommen, über die Cadmium und Selen aus den großen Nanokristallen ausdiffundieren kann, was dann zu einem Hohlraum in der Matrix führt. Ein solcher ist in Abb. 6.14(a) im gekennzeichneten Bereich zu identifizieren. Auf Grund der geringeren Absorption der Elektronen an dieser Stelle ist dieser gegenüber der umgebenden Matrix hell abgesetzt. In Abb. 6.14(c) ist der Hohlraum vergrößert dargestellt, die Grenze zur Matrix zur leichteren Unterscheidung zusätzlich markiert. Gut zu erkennen ist der Kanal, der den Hohlraum mit der Oberfläche verbindet. Gegenüber auf der anderen Seite lässt sich ein weiterer Kanal ausmachen, der zu einem kleineren Präzipitat reicht, welches bereits einen Teil seines Inhalts auf Grund der Ausdiffusion verloren hat.

Zwar hat sich die Cd-Dosis im schraffierten Bereich in Abb. 6.14(b) durch den Verlust beim Tempern stark verringert, dennoch liegt dort das Cadmium überstöchiometrisch vor. Im Vergleich zu einer Temperzeit von 4 min fällt dieser Überschuss wesentlich geringer aus, so dass eine Ansammlung des restlichen Cadmiums zwischen den Präzipitaten, wie in Abb. 6.14(d) zu sehen, nur noch selten zu beobachten ist.

Die SIMS-Messung zeigt eine Aufsteilung des Konzentrationstiefenprofils an der SiO_2/Si -Grenzfläche, was mit der aus Abb. 6.14(a) ersichtlichen Bildung von Cd:Se-Präzipitaten an dieser Stelle zusammenhängt. Die breite Größenverteilung der Nanokristalle liegt zwischen 20 und 50 nm.

Diese Ausscheidungen befinden sich wie an einer Perlenschnur aufgereiht wenige Nanometer von der Grenzfläche entfernt. Eine Abstandsvariation, wie sie anhand der Halbwertsbreite des Maximums im SIMS-Profil zu erwarten wäre, kann durch die TEM-Aufnahmen nicht bestätigt werden. Diese Diskrepanz erklärt sich aus einer Aufrauung des Sputterkraters während der Messung, bedingt durch die Hohlräume an der Probenoberfläche. Dies führt letztendlich zu einer Verbreiterung des Konzentrationsprofils.

Thermische Nachbehandlung bei 1000 °C

Temperzeit 30 s: In Abb. 6.15 sind die TEM-Aufnahmen zusammengestellt. Aus der Hellfeldaufnahme 6.15(a) geht hervor, dass sich bereits nach einer sehr kurzen Temperzeit in einer Tiefe von ca. 55 nm, d.h. im Maximum der Implantation, ein Band mit sehr großen CdSe-Präzipitaten bildet, deren Durchmesser zwischen 100 und 120 nm liegt. Damit reichen diese bis knapp an die Oberfläche heran (Abstand kleiner 20 nm); folglich kommt es bereits während der thermischen Nachbehandlung zu einer Ausdiffusion von Material aus den Kristalliten. In den Hellfeldabbildungen

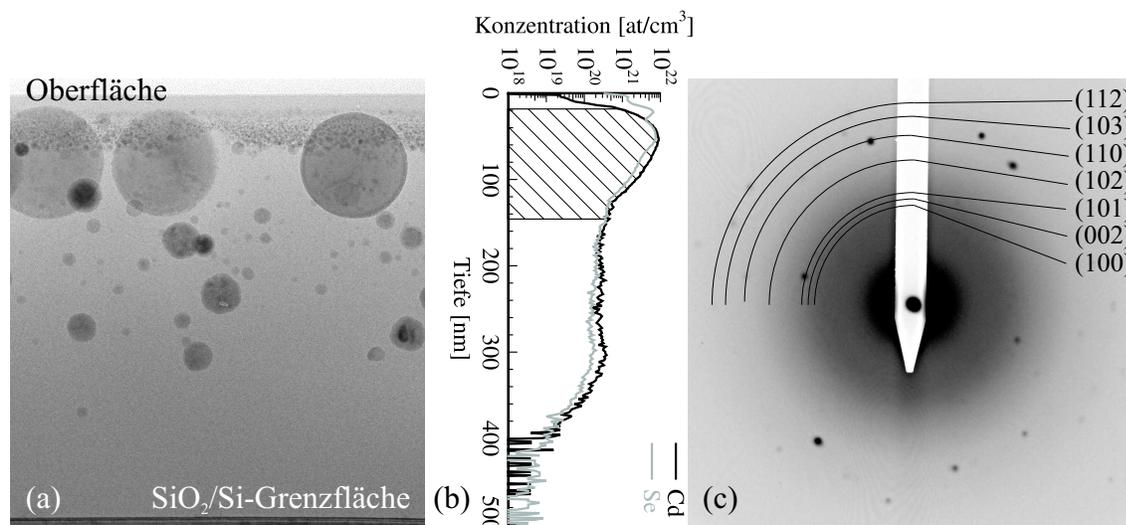


Abb. 6.15: XTEM-Aufnahmen einer Probe mit folgenden Herstellungsparametern: implantierte Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm², implantiertes Cd:Se-Verhältnis: 1.22, thermische Nachbehandlung bei 1000 °C für 30 s. (a) Hellfeldaufnahme, (b) SIMS-Konzentrationsprofil, (c) Beugungsaufnahme. Im Bild sind die Beugungsringe des hexagonalen CdSe eingetragen.

sind innerhalb des Bandes vereinzelt Hohlräume zu erkennen. Die Dosis im schraffierten Bereich von Abb. 6.15(b) beträgt für Cadmium 4.2×10^{16} at/cm² und für Selen 3.4×10^{16} at/cm², d.h. das Cd:Se-Verhältnis ergibt an dieser Stelle 1.22. Auf Grund des geringeren Cd-Überschusses, im Vergleich zu den bei 800 °C getemperten Proben, lassen sich keine zusammenhängenden Ausscheidungen mehr, wie z.B. in Abb. 6.13(a) (S. 74), beobachten. Im Beugungsbild 6.15(c) sind außer den CdSe-Reflexen keine weiteren von kristallinem Cadmium oder Selen festzustellen. Zwischen diesen großen Präzipitaten kann in einer Tiefe von 40 nm ein weiteres Band von Kristalliten identifiziert werden, deren Durchmesser maximal 5 nm beträgt und welcher mit der Konzentration der Elemente und damit mit geringer werdendem Abstand

zur Oberfläche kontinuierlich abnimmt.

Mittels SIMS lässt sich eine Diffusion der Elemente bis in eine Tiefe von 400 nm nachweisen. Die TEM-Aufnahme zeigt an dieser Stelle eine Bildung von CdSe-Ausscheidungen, deren Größenverteilung im Gegensatz zu den bei 800 °C getemperten Proben nicht monomodal ist. Die Durchmesser der Kristallite variieren zwischen 8 und 25 nm. Auf Grund der höheren Diffusionskonstante bei dieser Temperatur vergrößert sich bei der Ostwaldreifung das Einzugsgebiet der Präzipitate. Damit einher geht auch die gegenseitige Einflussnahme derselben, d.h. kleinere Ausscheidungen schrumpfen zugunsten größerer. Dies führt letztendlich zu einer Verbreiterung der Größenverteilung der Nanokristalle im direkten Vergleich zu den bei 800 °C getemperten Proben.

Temperaturzeit 32 min: Nach einer Temperaturzeit von 32 min weist die RBS-Analyse einen Rückgang der Gesamtdosis bei Cadmium auf 13% bzw. bei Selen auf 18% der implantierten Dosis auf. Wie die Hellfeldaufnahme in Abb. 6.16(a) beweist, ist die Ursache für den Verlust eine Ausdiffusion des Inhalts der nahe der Oberfläche gelegenen großen Kristallite. Alle dort befindlichen ehemals kristallinen Präzipitate haben sich im Verlauf der thermischen Nachbehandlung in Hohlräume umgewandelt. Zurück bleibt ein Band kleiner Nanokristalle, welche von einer Ausdiffusion, darauf weisen Vergrößerungen dieses Bereichs hin, nicht betroffen sind. Stattdessen führt die lange Temperaturzeit zu einer Reifung dieser Kristallite hin zu einer monomodalen Größenverteilung, d.h. die anfänglich sehr kleinen Ausscheidungen nahe der Oberfläche sind weiter gewachsen, die weiter entfernten größeren haben sich nur minimal verändert, so dass der mittlere Durchmesser bei nunmehr 5 nm liegt. Dieses Band ist scharf von der umgebenden SiO₂-Matrix abgetrennt, wie anhand der steilen Flanken im SIMS-Profil zu erkennen ist.

Die Größenverteilung der in der Tiefe liegenden Ausscheidungen hat sich gegenüber der für 30 s getemperten Proben nicht verändert. Entscheidend bei der Bildung der Nanokristalle ist demnach nicht die Temperaturzeit, sondern zum einen die Temperatur, und damit entsprechend der Diffusionskonstante die jeweilige Größe des Einzugsgebiets der Präzipitate bei der Ostwaldreifung, zum anderen die Länge der Abkühlphase beim Tempern, bei der die Löslichkeitsgrenze mit fallender Temperatur absinkt. Dabei findet dann das Wachstum der Kristallite statt. So führt die höhere Temperatur bei 1000 °C im Vergleich zu einer thermischen Nachbehandlung bei 800 °C zu einer Vergrößerung des mittleren Durchmessers der Präzipitate. Durch

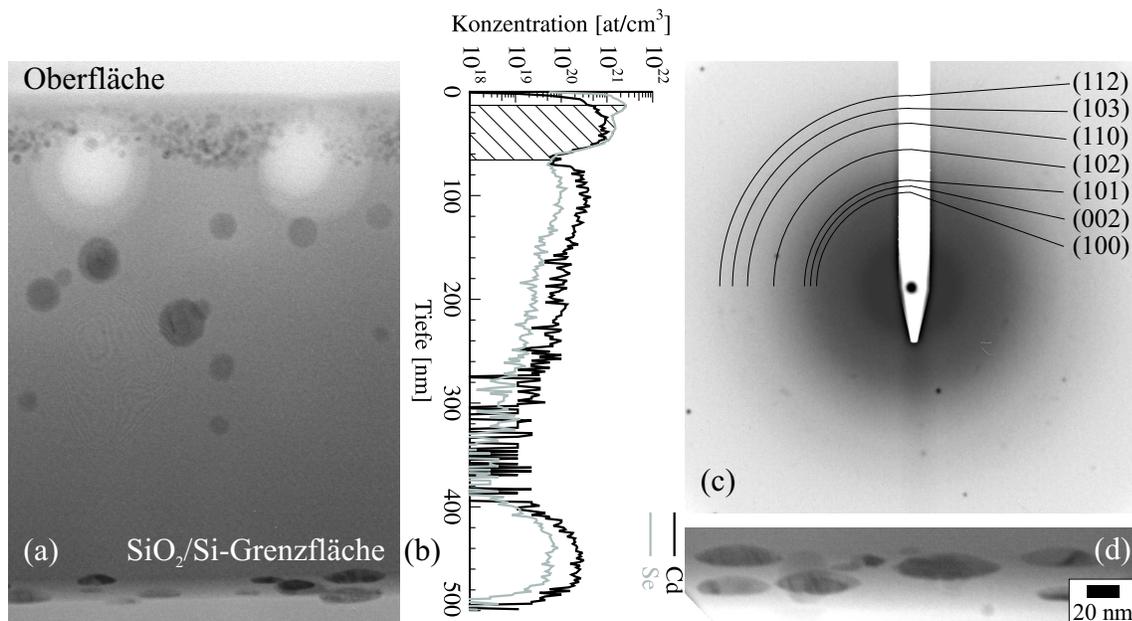


Abb. 6.16: XTEM-Aufnahmen einer Probe mit folgenden Herstellungsparametern: implantierte Se-Dosis: 4.8×10^{16} at/cm², implantiertes Cd:Se-Verhältnis: 1.22, thermische Nachbehandlung bei 1000 °C für 32 min. (a) Hellfeldaufnahme, (b) SIMS-Konzentrationsprofil, (c) Beugungsaufnahme. Im Bild sind die Beugungsringe des hexagonalen CdSe eingetragen. (d) Hellfeldaufnahme der Präzipitate an der SiO₂/Si-Grenzfläche.

die höhere Diffusionskonstante koppeln die Ausscheidungen stärker miteinander, d.h. ein Anwachsen größerer Präzipitate auf Kosten kleinerer ist vermehrt zu beobachten. Letztlich führt dies zu einer breiteren Größenverteilung der Nanokristalle.

An der Grenzfläche zum Si-Substrat kommt es wie bei 800 °C zu einer Bildung von kristallinen Ausscheidungen. Jedoch haben diese keine sphärische Gestalt, sondern, wie aus der Hellfeldaufnahme 6.16(d) hervorgeht, die Form eines Diskus. Ursache hierfür ist wahrscheinlich eine dortige Streckung des SiO₂-Netzwerkes beim Tempern entlang der Grenzfläche auf Grund des höheren Ausdehnungskoeffizienten von Silizium ($\alpha_{Si} = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{grad}^{-1}$, $\alpha_{SiO_2} \approx 0.5 \cdot 10^{-6} \text{grad}^{-1}$ aus [46]). In die länglichen „Hohlräume“, die durch diese laterale Aufweitung des Netzwerkes entstehen, wird dann CdSe eingelagert und es bilden sich die diskusförmigen Präzipitate.

Diese spezielle Form der CdSe-Präzipitate und die Abhängigkeit der Morphologie von den Temperbedingungen wurde erstmalig beobachtet.

6.4 Phasenanalyse

Da die Präparation von Proben für TEM-Untersuchungen sehr aufwändig ist, wurden für die schnelle Bestimmung der Phase, des mittleren Durchmessers der Kristallite und zur Beurteilung der Größe des kristallinen Volumens Röntgendiffraktogramme für eine größere Anzahl von Proben erstellt. Dies ermöglicht einen Überblick über die strukturbildenden Prozessparameter bei der thermischen Nachbehandlung der Proben.

Für die Ermittlung der Kristallitgröße wurde bei 41.97° der (110)-Reflex des hexagonalen Cadmiumselenids bzw. bei 38.35° der (101)-Reflex des hexagonalen Cadmiums verwendet. Die Gerätehalbwertsbreite wurde mittels einer Kupferprobe bestimmt, die speziell getempert wurde, um möglichst große Kristallite zu erzeugen. Die Auswertung der Durchmesser der CdSe- bzw. Cd-Nanokristalle erfolgte nach Gleichung 3.4 bzw. 3.5 (S. 29). Damit die einzelnen Messungen innerhalb einer Temperserie vergleichbar sind, wurden die Diffraktogramme auf die Höhe des Hintergrundsignals des amorphen SiO_2 normiert, um dadurch eine Höhenvariation der Reflexe auf Grund einer Veränderung der Bestrahlungsintensität durch den Messaufbau auszugleichen.

In den Diffraktogrammen sind die Positionen der Reflexe für hexagonales CdSe bzw. Cd unterhalb der Messungen eingezeichnet.

6.4.1 Niedrige Se-Dosis: $2.7 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$

Abb. 6.17 und Abb. 6.18 zeigen die Röntgendiffraktogramme für die Probenserien mit der niedrigen implantierten Se-Dosis von $2.7 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$. In den Tab. 6.2 und Tab. 6.3 sind die aus den XRD-Messungen bestimmten mittleren Kristallitgrößen zusammengefasst.

Thermische Nachbehandlung bei 700°C

Bereits nach 30 s bei einer Temperatur von 700°C kann anhand der Diffraktogramme (Abb. 6.17) für alle Cd:Se-Verhältnisse die Bildung von CdSe-Präzipitaten mit hexagonaler Gitterstruktur nachgewiesen werden. Deren Größe ist aber so klein, dass für implantierte Stöchiometrien bis 1.54 die drei Reflexe zwischen 23 und 27° zu einem einzigen breiten Peak verschmelzen. Die Auswertung des (110)-Reflexes ergibt einen mittleren Durchmesser der Nanokristalle von ca. 4 bis 5 nm (siehe Tab. 6.2, S. 83), was in guter Übereinstimmung mit XTEM-Aufnahmen ist (siehe Abb. 6.10(a), S. 70

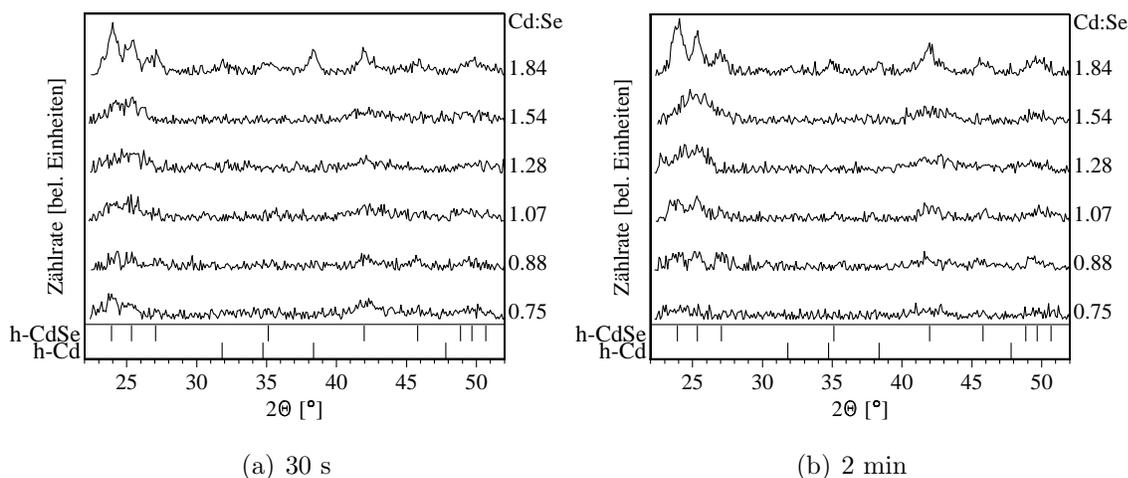


Abb. 6.17: Normierte Röntgendiffraktogramme von Proben, die bei 700 °C für 30 s bzw. 2 min thermisch nachbehandelt wurden. An der rechten Seite der Graphen ist das jeweilige implantierte Cd:Se-Verhältnis aufgetragen. Die implantierte Se-Dosis beträgt für alle Proben 2.7×10^{16} at/cm².

mit hoher Se-Dosis). Wird das Cd:Se-Verhältnis auf 1.84 erhöht, steigt die mittlere Größe der Präzipitate auf 11 nm an. Ferner kann im Diffraktogramm ein Reflex des hexagonalen Cadmiums beobachtet werden, d.h. das überschüssige Cadmium fällt in Form von kristallinen Ausscheidungen aus. Aus der Halbwertsbreite des Cd-(101)-Reflexes bei 38.35° ergibt sich deren mittlerer Durchmesser zu 20 nm. Da sich größere Ausscheidungen erst für hohe Cd-Überstöchiometrien bilden, liegt die Vermutung nahe, dass das überschüssige Cadmium die Bildung von großen CdSe-Präzipitaten behindert, indem es sich wahrscheinlich als Hülle um die Nanokristalle legt und so ein weiteres Wachstum während der Ostwaldreifung hemmt. Erst wenn der Anteil des überschüssigen Cadmiums groß genug ist, fällt dieser als Cd-Präzipitate aus (ab einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 1.84) und die CdSe-Kristallite können während der Reifungsphase weiter wachsen.

Erhöht man die Temperzeit auf 2 min, ist in den Diffraktogrammen ein leichtes Anwachsen der Peaks zu erkennen, d.h. es liegt, im Vergleich zu 30 s, mehr kristallines Material vor. Denn die längere Temperzeit bewirkt ein weiteres Ausfallen des implantierten Materials und damit die Bildung weiterer kristalliner Präzipitate. Durch die Ausdehnung der Phase der Ostwaldreifung kommt es außerdem zu einer Vergrößerung des Kristallitdurchmessers für ein Cd:Se-Verhältnis von 1.07. Für die anderen Stöchiometrien ist keine Veränderung zu beobachten, d.h. hier halten sich wahrscheinlich die Bildung neuer kleiner Ausscheidungen und die Vergrößerung bereits vorhandener die Waage, so dass die Halbwertsbreite der Röntgenreflexe und

Implantiertes Cd:Se-Verhältnis	CdSe-Kristallitgröße		Cd-Kristallitgröße	
	30 s	2 min	30 s	2 min
1.84	11 nm	9 nm	20 nm	★
1.54	4 nm	4 nm	—	—
1.28	4 nm	4 nm	—	—
1.07	4 nm	7 nm	—	—
0.88	★	★	—	—
0.75	5 nm	★	—	—

Tab. 6.2: Mittlere Kristallitgrößen der bei 700 °C getemperten Proben. Nicht auswertbare Diffraktogramme (★) bzw. nicht vorkommende Reflexe (—) sind in der Tabelle entsprechend gekennzeichnet. Die implantierte Se-Dosis beträgt 2.7×10^{16} at/cm².

damit der mittlere Durchmesser sich nicht ändert. Für ein Cd:Se-Verhältnis von 1.84 nimmt die Kristallitgröße sogar ab, jedoch liegt die Ursache nicht in schrumpfenden Präzipitaten, sondern vermutlich in einer Bildung weiterer kleiner Ausscheidungen. Aus dem zugehörigen Diffraktogramm ist eine Abnahme der Intensität der Cd-Reflexe zu erkennen. Während der thermischen Nachbehandlung kommt es nämlich, wie RBS-Untersuchungen (siehe Abb. 6.1(b), S. 50) belegen, zu einer Ausdiffusion des überschüssigen Cadmiums; es verbleiben somit weniger Cd-Nanokristalle in der Schicht. Auf Grund des hohen Rauschanteils im Signal lässt sich der mittlere Durchmesser der Cd-Präzipitate nicht bestimmen.

Thermische Nachbehandlung bei 1000 °C

Eine thermische Nachbehandlung der Proben bei 1000 °C führt, wie aus Tab. 6.3 hervorgeht, bereits nach einer Temperzeit von 30 s zu einer Ausbildung von großen CdSe-Nanokristallen. Wie schon in der XTEM-Aufnahme gezeigt wurde (Abb. 6.9(a) und (c), S. 68), entstehen auch dort bereits innerhalb von 30 s sehr große Präzipitate in einer Umgebung von kleinen Ausscheidungen, d.h. es liegt keine monomodale Größenverteilung vor. Aus Diffraktogrammen in Abb. 6.18(a) lässt sich eine Vergrößerung des mittleren Durchmessers mit zunehmender Stöchiometrie bis zu einem Cd:Se-Verhältnis von 1.54 erkennen. Ferner steigt die Intensität der Röntgenreflexe bis zu diesem Punkt kontinuierlich an, was wiederum auf eine Zunahme des kristallinen Volumens hindeutet; d.h. das überschüssige Cadmium scheint die Bildung von größeren CdSe-Ausscheidungen zu begünstigen. Für noch höhere Cd-Überstöchiometrien verringert sich sowohl die Intensität der Reflexe als auch der mittlere Kristallitdurchmesser. Ursache hierfür ist der Verlust von Material (RBS-

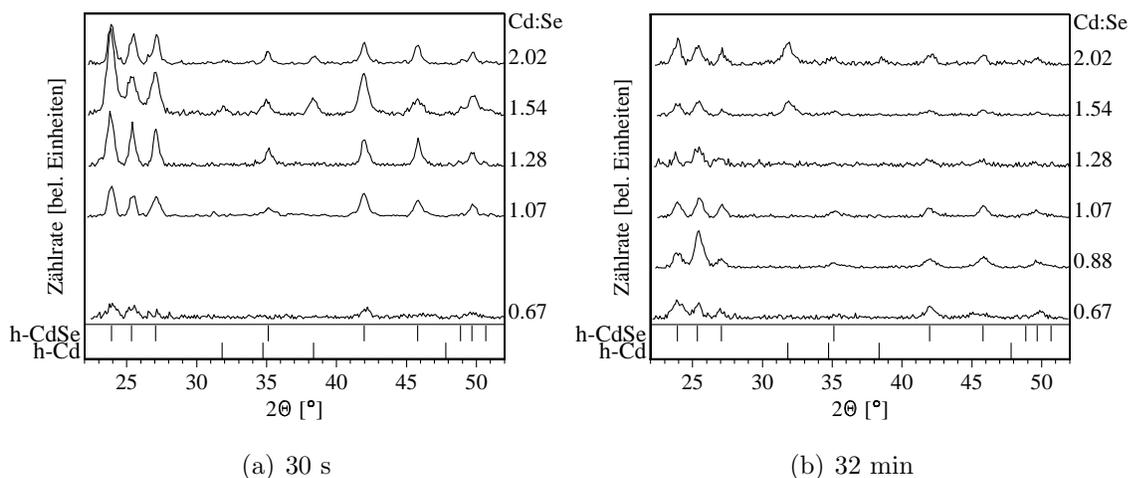


Abb. 6.18: Normierte Röntgendiffraktogramme von Proben, die bei 1000 °C für 30 s bzw. 32 min thermisch nachbehandelt wurden. An der rechten Seite der Graphen ist das jeweilige implantierte Cd:Se-Verhältnis aufgetragen. Die implantierte Se-Dosis beträgt für alle Proben 2.7×10^{16} at/cm².

Implantiertes Cd:Se-Verhältnis	CdSe-Kristallitgröße		Cd-Kristallitgröße	
	30 s	32 min	30 s	32 min
2.02	27 nm	23 nm	27 nm	21 nm
1.54	44 nm	13 nm	16 nm	14 nm
1.28	27 nm	21 nm	—	—
1.07	21 nm	17 nm	—	—
0.88		12 nm	—	—
0.67	25 nm	21 nm	—	—

Tab. 6.3: Mittlere Kristallitgrößen der bei 1000 °C getemperten Proben. Kommen die Reflexe in den Diffraktogrammen nicht vor, ist dies in der Tabelle gekennzeichnet (—). Die implantierte Se-Dosis beträgt 2.7×10^{16} at/cm².

Analyse Abb. 6.1(c), S. 50) durch die Ausdiffusion der großen Präzipitate (siehe auch Kap. 6.3.2, S. 78), wodurch es zu einer Abnahme der mittleren Größe kommt. In den Diffraktogrammen kann die Bildung von kristallinen Cd-Nanokristallen, deren Durchmesser mit Erhöhung der Cd-Überstöchiometrie stetig ansteigt, bereits ab einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 1.54 nachgewiesen werden.

Mit einer Verlängerung der Temperzeit auf 32 min verringert sich für alle Cd:Se-Stöchiometrien auf Grund der Ausdiffusion der großen Präzipitate der mittlere Nanokristalldurchmesser. Damit einher geht auch der Rückgang der Intensität der Reflexe, was bedeutet, dass für die Röntgenstreuung weniger kristallines Material zur Verfügung steht. Die Verringerung der mittleren Präzipitatgröße ist besonders bei einem Cd:Se-Verhältnis von 1.54 zu beobachten. Eine Ausdiffusion der großen

Ausscheidungen scheint hier besonders stark zu sein, denn in den Dosiskurven der Abb. 6.1(d) (S. 50) liegt an dieser Stelle ein lokales Minimum vor. In den Diffraktogrammen ist wie bei einer Temperzeit von 30 s ebenfalls erst ab einer implantierten Cd:Se-Stöchiometrie von 1.54 die Entstehung von kristallinen Cd-Präzipitaten nachweisbar, d.h. deren Bildung ist nicht abhängig von der Dauer der thermischen Nachbehandlung, sondern von der verwendeten Temperatur und dem implantierten Cd:Se-Verhältnis. So fällt das überschüssige Cadmium bei 700 °C erst ab einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 1.84 aus, bei 1000 °C dagegen schon bei niedrigeren Cd-Überstöchiometrien.

6.4.2 Hohe Se-Dosis: $4.8 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$

Analog zu den Probenserien mit niedriger Se-Dosis wurden für die Serien mit hoher implantierter Se-Dosis von $4.8 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ XRD-Untersuchungen durchgeführt. Die Diffraktogramme sind in den Abb. 6.19 bis 6.21 zusammengestellt; die Tab. 6.4 bis 6.6 beinhalten die Ergebnisse der Auswertung der Kristallitgrößen.

Thermische Nachbehandlung bei 700 °C

Bei einer Temperatur von 700 °C ist bereits nach einer Temperzeit von 30 s in den Diffraktogrammen die Bildung kristalliner CdSe-Präzipitate nachzuweisen. Im Vergleich zu den Proben mit niedriger Se-Dosis ist hier die Intensität der Röntgenreflexe stärker, d.h. durch die höhere implantierte Dosis liegt mehr kristallines Material vor, das Signal:Rausch-Verhältnis in Abb. 6.19(a) vergrößert sich. Eine Auswertung der Halbwertsbreiten zeigt (Tab. 6.4, S. 87), dass der mittlere Nanokristalldurchmesser etwas höher liegt als bei der Probenserie mit der niedrigen Se-Dosis. Ursache hierfür ist die höhere Cadmium- bzw. Selendichte im implantierten Bereich, was ein stärkeres Anwachsen der Präzipitate bewirkt. Denn durch die identische Diffusionskonstante ist zwar der Einzugsradius bei der Ostwaldreifung für die Kristallite gleich, allerdings führt die höhere Cd- bzw. Se-Konzentration innerhalb des Radius zu einem größeren mittleren Durchmesser der Ausscheidungen. Da es bei dieser Temperatur während der kurzen Temperzeit noch zu keiner ausgeprägten Diffusion kommt, ist die Größenverteilung der Präzipitate noch einigermaßen einheitlich, so dass die aus den Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe bestimmten Kristallitgrößen in guter Übereinstimmung mit den in der XTEM-Abb. 6.10(a) (S. 70, Cd:Se = 1.22) beobachteten sind. Lediglich die beiden Extrempunkte der Serie bilden eine Ausnahme: Sowohl für eine Cd-Überstöchiometrie von 1.67 als auch für eine Cd-Unterstöchiometrie von

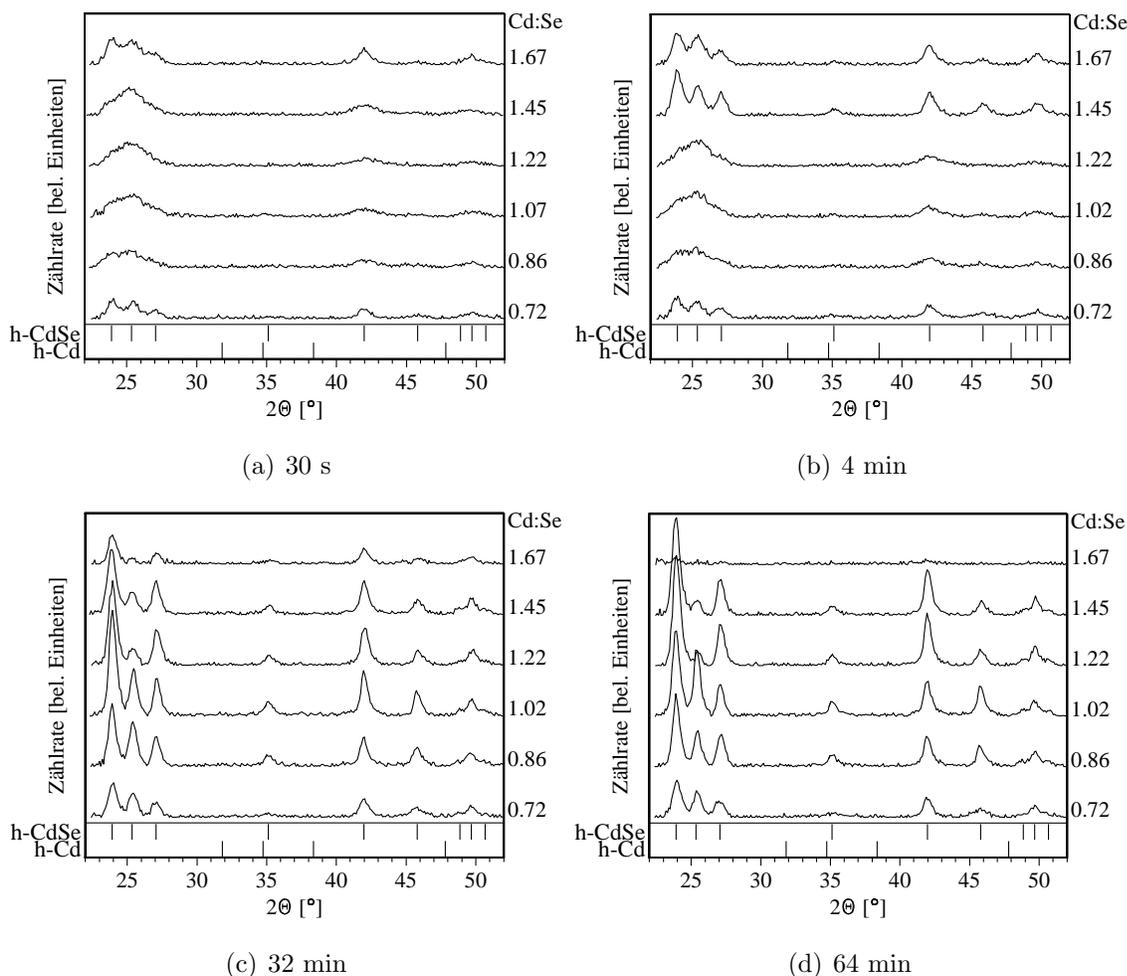


Abb. 6.19: Normierte Röntgendiffraktogramme von Proben, die bei 700 °C für 30 s bis 64 min thermisch nachbehandelt wurden. An der rechten Seite der Graphen ist das jeweilige implantierte Cd:Se-Verhältnis aufgetragen. Die implantierte Se-Dosis beträgt für alle Proben 4.8×10^{16} at/cm².

0.72 wird nach 30 s bereits ein doppelt so großer mittlerer Kristallitdurchmesser von über 10 nm erreicht. Hier scheint die deutliche Abweichung der Cd- von der Se-Dosis ein stärkeres Anwachsen der Kristallite während der Ostwaldreifung zu begünstigen. Möglich ist aber auch die Bildung einer bimodalen Verteilung, d.h. es entstehen neben den 5 nm großen Präzipitaten noch zusätzlich wesentlich größere Ausscheidungen.

Eine Verlängerung der Temperzeit auf 4 min führt, wie den Diffraktogrammen zu entnehmen ist, zu einer höheren Intensität der Reflexe; das kristalline Volumen nimmt zu. Speziell für Cd:Se-Verhältnisse ab 1.45 steigt die Intensität der drei Peaks zwischen 23 und 27° besonders stark an und damit einher geht eine Zunahme des mittleren Kristallitdurchmessers. Das überstöchiometrische Cadmium fördert in die-

Implantiertes Cd:Se-Verhältnis	CdSe-Kristallitgröße			
	30 s	4 min	32 min	64 min
1.67	11 nm	13 nm	17 nm	8 nm
1.45	5 nm	13 nm	18 nm	21 nm
1.22	5 nm	5 nm	18 nm	21 nm
1.02	5 nm	7 nm	21 nm	19 nm
0.86	7 nm	6 nm	20 nm	19 nm
0.72	13 nm	10 nm	15 nm	17 nm

Tab. 6.4: Mittlere Kristallitgrößen der bei 700 °C getemperten Proben. Die implantierte Se-Dosis beträgt 4.8×10^{16} at/cm².

sem Fall das Anwachsen der Präzipitate, während sich im Bereich der 1:1-Stöchiometrie der mittlere Durchmesser kaum verändert.

Nach einer Temperzeit von 32 min sind in allen Diffraktogrammen die Beugungsstrukturen deutlich entwickelt, da vor allem die großen Präzipitate zur Intensität beitragen. Entsprechend zeigt die Auswertung der Halbwertsbreite der Reflexe einen mittleren Durchmesser der Kristallite von 18 bis 20 nm. XTEM-Aufnahmen beweisen allerdings, dass die Größenverteilung sehr breit gefächert ist, so lassen sich z.B. in der TEM-Abb. 6.11(c) (S. 72) Präzipitate mit einem Durchmesser zwischen 5 und 50 nm erkennen. Der Dosisverlust ab einem Cd:Se-Verhältnis von 1.67 (vgl. Abb 6.2(c), S. 52) hinterlässt weniger kristallines Material in der Schicht, was den Rückgang der Intensität der Reflexe bewirkt.

Dies setzt sich bei einer weiteren Verlängerung der Temperzeit auf insgesamt 64 min fort, so dass für Cd:Se = 1.67 im Diffraktogramm die Reflexe des CdSe nur noch schwach zu erkennen sind. Demnach kommt es wahrscheinlich während der thermischen Nachbehandlung zu einer Ausdiffusion der großen Kristallite, während die kleinen erhalten bleiben und sich damit der mittlere Präzipitatdurchmesser auf nur noch 8 nm verringert. Für die anderen Cd:Se-Verhältnisse dagegen ist in den XRD-Messungen keine Änderung zu beobachten.

Vergleicht man die Diffraktogramme für die niedrige mit denen für die hohe Se-Dosis, fällt auf, dass sich bei Letzteren keine Bildung von Cd-Kristalliten nachweisen lässt. Denn wie aus der XTEM-Aufnahme Abb. 6.11(c) (S. 72) hervorgeht, wird das überschüssige Cadmium durch Kapillarkräfte zwischen die CdSe-Ausscheidungen gezogen und bildet dort amorphes Cadmium, anstatt in kristalline Präzipitate auszufallen. Liegt eine niedrigere Dosis vor, vergrößert sich der mittlere Abstand der CdSe-Kristallite, die Kapillarkräfte sind nicht mehr so wirksam, das überschüssige

Cadmium wird dann in Form kristalliner Präzipitate ausgeschieden.

Thermische Nachbehandlung bei 800 °C

Während einer Temperzeit von 30 s sind die CdSe-Nanokristalle bereits zu einer Größe von 5 bis 9 nm angewachsen (siehe Tab. 6.5, die Diffraktogramme sind in Abb. 6.20 zusammengefasst), was in guter Übereinstimmung mit den elektronenmikroskopischen Beobachtungen ist (siehe XTEM-Abb. 6.12, S. 74, Cd:Se=1.22). Wie auch bei 700 °C bilden die beiden Extrempunkte dieser Serie eine Ausnahme: Sowohl für eine Über- als auch für eine Unterstöchiometrie ist ein mittlerer Durchmesser von fast 20 nm nachweisbar. Damit ist dieser im Vergleich zu den anderen Cd:Se-Verhältnissen dieser Serie mehr als doppelt so groß, folglich steigt die Intensität der Reflexe im Diffraktogramm entsprechend an. Im Allgemeinen ist der mittlere Durchmesser der Kristallite größer als bei der thermischen Nachbehandlung bei 700 °C, da mit der Temperatur die Diffusionskonstante ansteigt und sich somit das Einzugsgebiet der Präzipitate bei der Ostwaldreifung ausdehnt.

Implantiertes Cd:Se-Verhältnis	CdSe-Kristallitgröße		
	30 s	4 min	32 min
1.67	19 nm	32 nm	24 nm
1.45	9 nm	21 nm	18 nm
1.22	7 nm	56 nm	∞
1.02	5 nm	22 nm	26 nm
0.86	9 nm	19 nm	16 nm
0.72	17 nm	32 nm	27 nm

Tab. 6.5: Mittlere Kristallitgrößen der bei 800 °C getemperten Proben. Die Größenangabe (∞) drückt einen nicht näher bestimmbar, sehr großen Durchmesser der Präzipitate aus. Die implantierte Se-Dosis beträgt 4.8×10^{16} at/cm².

Mit Verlängerung der Temperzeit auf 4 min erreicht der mittlere Durchmesser für fast alle Cd:Se-Verhältnisse seinen Maximalwert, d.h. es bilden sich viele große kristalline Ausscheidungen in einem oberflächennahen Band (siehe XTEM-Aufnahme 6.13(a), S. 74). Eine Ausdiffusion dieser Präzipitate tritt noch nicht auf, so dass im Vergleich zu einer Temperzeit von 32 min die Reflexe in den Diffraktogrammen in der Abb. 6.20 höher sind.

Aus den RBS-Analysen (Abb. 6.3(c), S. 53) der für 32 min getemperten Proben geht eine deutliche Abnahme der Cd- bzw. Se-Dosis während des Temperns hervor. Davon betroffen sind vor allem Proben, in die ein Cd:Se-Verhältnis von mehr als

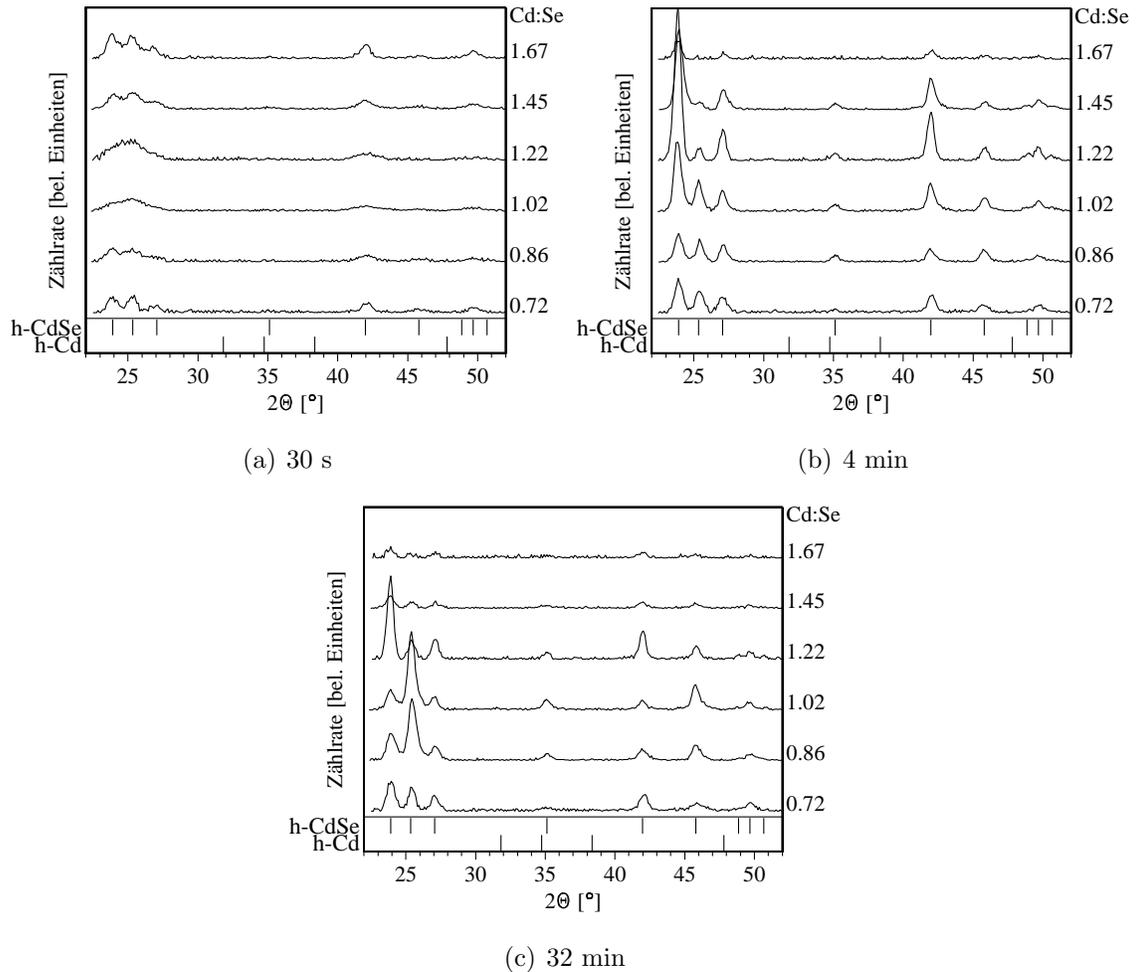


Abb. 6.20: Normierte Röntgendiffraktogramme von Proben, die bei 800 °C für 30 s bis 32 min thermisch nachbehandelt wurden. An der rechten Seite der Graphen ist das jeweilige implantierte Cd:Se-Verhältnis aufgetragen. Die implantierte Se-Dosis beträgt für alle Proben 4.8×10^{16} at/cm².

1.22 implantiert wurde. Die XTEM-Analyse zeigt hier eine Ausdiffusion der großen Präzipitate und folglich einen entsprechenden Verlust von kristallinem Material, was sich wiederum in einem Rückgang der Intensität der Beugungsreflexe in den Diffraktogrammen äußert. Entsprechend verringert sich der mittlere Kristallitdurchmesser. Dagegen steigt dieser für eine 1:1 bzw. geringe Cd-Unterstöchiometrie bedingt durch die Verlängerung der Ostwaldreifung noch weiter an; ein Materialverlust tritt hier nur in geringem Umfang auf.

Wie auch bei 700 °C ist zu keiner Zeit bzw. für kein Cd:Se-Verhältnis eine Bildung von kristallinen Cd-Präzipitaten anhand der Diffraktogramme nachweisbar.

Thermische Nachbehandlung bei 1000 °C

Bei einer Temperatur von 1000 °C kommt es bereits während einer Temperzeit von 30 s ab einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 1.33 (siehe RBS-Analyse Abb. 6.4, S. 54) zu einer Ausdiffusion von Material. Damit einher geht die Verringerung der Intensität der Reflexe in den Diffraktogrammen in Abb. 6.21(a), so dass sich die Halbwertsbreiten der Peaks nicht mehr auswerten lassen.

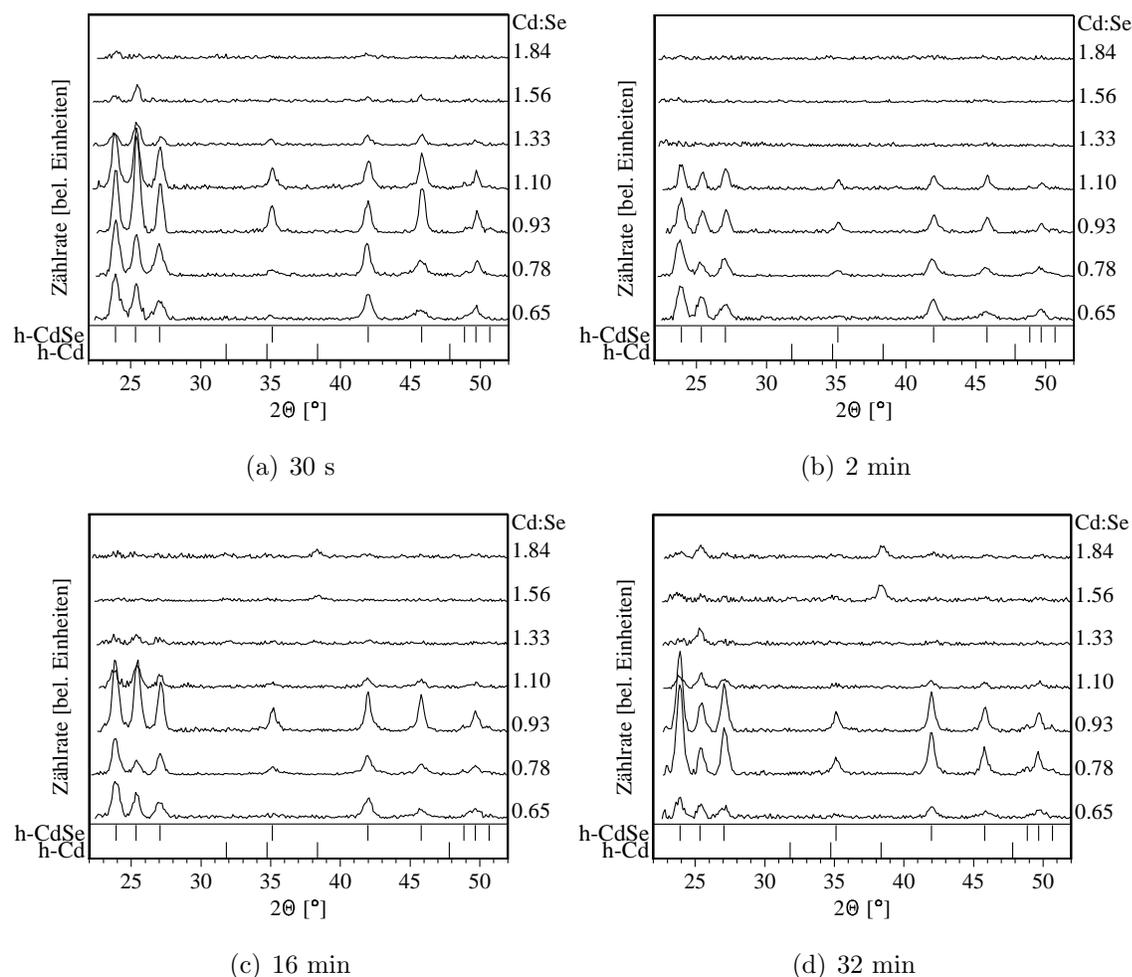


Abb. 6.21: Normierte Röntgendiffraktogramme von Proben, die bei 1000 °C für 30 s bis 32 min thermisch nachbehandelt wurden. An der rechten Seite der Graphen ist das jeweilige implantierte Cd:Se-Verhältnis aufgetragen. Die implantierte Se-Dosis beträgt für alle Proben 4.8×10^{16} at/cm².

In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 6.15, S. 78) für eine Probe mit einer implantierten Cd:Se-Stöchiometrie von 1.22 ist eine starke Diskrepanz der Größenverteilung zu beobachten, d.h. sehr große Kristallite nahe der Oberfläche sind von kleinen Präzipitaten umgeben. In den Diffraktogrammen ist dies als ei-

ne Überlagerung eines schmalen Peaks mit einem wesentlich breiteren zu erkennen. Diese Überlagerung lässt sich allerdings auf Grund des hohen Rauschanteils nicht auswerten, so dass die in der Tabelle 6.6 aufgeführten Kristallitgrößen vor allem den größeren Präzipitaten entsprechen und damit die bei diesen Proben auftretende sehr breite Größenverteilung nicht wiedergeben. Dennoch lässt sich aus den Daten eine

Implantiertes Cd:Se-Verhältnis	CdSe-Kristallitgröße				Cd-Kristallitgröße	
	30 s	2 min	16 min	32 min	16 min	23 min
1.84	*	—	*	*	34 nm	28 nm
1.56	*	—	*	*	14 nm	25 nm
1.33	28 nm	—	16 nm	*	14 nm	—
1.22	43 nm	33 nm	*	*	—	—
1.10	23 nm	32 nm	23 nm	24 nm	—	—
0.93	28 nm	22 nm	35 nm	39 nm	—	—
0.78	28 nm	18 nm	18 nm	32 nm	—	—
0.65	22 nm	35 nm	28 nm	21 nm	—	—

Tab. 6.6: Mittlere Kristallitgrößen der bei 1000 °C getemperten Proben. Nicht auswertbare Diffraktogramme (*) bzw. nicht vorkommende Reflexe (—) sind in der Tabelle entsprechend gekennzeichnet. Die implantierte Se-Dosis beträgt 4.8×10^{16} at/cm².

Abhängigkeit der mittleren Kristallitgröße von der in der Probe nach dem Tempern verbliebenen Dosis (Abb. 6.4(a), S. 54) feststellen, d.h. je höher der bildbare Anteil von CdSe ist, desto größer sind die CdSe-Präzipitate. So erreichen die Ausscheidungen bei einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 1.22 den maximalen mittleren Durchmesser. Dieser nimmt dann bei höheren Cd-Überstöchiometrien durch die Ausdiffusion der großen Präzipitate nahe der Oberfläche ab, bis eine Auswertung der Reflexe nicht mehr möglich ist.

Diese Ausdiffusion spielt bei einer Erhöhung der Temperzeit für den mittleren Kristallitdurchmesser eine entscheidende Rolle. Denn das implantierte Cd:Se-Verhältnis, ab welchem ein Materialverlust in den Graphen in Abb. 6.4 (S. 54) auftritt, verschiebt sich mit der Zeit zu immer geringeren Cd:Se-Stöchiometrien. So verringert sich der mittlere Durchmesser z.B. für ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis von 1.22 bereits für Temperzeiten von mehr als 30 s; ab 16 min sind die Halbwertsbreiten der Reflexe nicht mehr auszuwerten. Dagegen wachsen die Kristallite für ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis von 1.10 bis zu einer Temperzeit von 2 min auf eine Größe von 32 nm an. Erst für längere Temperzeiten kommt es dann zu einer Ausdiffusion der oberflächennahen großen Präzipitate und der mittlere Durchmesser

schrumpft entsprechend.

In den Diffraktogrammen sind ab einer Temperzeit von 16 min kristalline Cd-Ausscheidungen anhand des (101)-Reflexes bei 38.35° nachweisbar, dessen Intensität für ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis von 1.84 bzw. 1.56 mit der Dauer der thermischen Nachbehandlung ansteigt. Für eine Stöchiometrie von 1.33 verschwinden auf Grund der Ausdiffusion des Materials die Reflexe des hexagonalen Cadmiums für eine Temperzeit von 32 min wieder.

6.5 Photolumineszenz-Eigenschaften

Zur Messung der optischen Eigenschaften der Proben wurde der in Kap. 3.4.5 beschriebene Aufbau verwendet. Die Anregung erfolgte mit der 488 nm Linie ($E_\lambda = 2.54$ eV) des Ar⁺-Lasers. Mittels einer Blende wurde auf der Probe ein Strahlfleck mit einem Durchmesser von 0.5 mm erzeugt. Um eine Temperaturerhöhung der Schicht auf Grund des Energieeintrags durch den Laser auszuschließen, wurde die Gesamtleistung auf 1 mW beschränkt, so dass die maximale Leistungsdichte auf der Probe ca. 0.5 W/cm² betrug. Für alle gezeigten Messungen lag die Temperatur bei 15 K.

Die Energie für ein freies A-Exziton, bei dieser Temperatur für den niedrigsten, den 1S-Übergang, lässt sich nach Varshni Formel

$$E_{1S}(T) = E_{1S}(0) - \frac{T^2\delta}{\Theta + T} \quad (6.1)$$

zu 1.826 eV berechnen [47] (mit $E_{1S}(0) = 1.8265$ eV, $\delta = 17 \cdot 10^{-4}$ eV K⁻¹, $\Theta = 1150$ K).

Um eine Vergleichbarkeit der Spektren zu garantieren, wurde zu Beginn eines jeden Messzyklus eine Referenzprobe vermessen. Auf dieses Spektrum wurden dann die Spektren der anderen Proben normiert. Durch Kontrollmessungen während des Zyklus konnte eine Veränderung der Justage des Aufbaus erkannt und gegebenenfalls korrigiert werden.

6.5.1 Niedrige Se-Dosis: 2.7×10^{16} at/cm²

Thermische Nachbehandlung bei 700 °C

In Abb 6.22 sind die PL-Spektren der für 30 s bzw. 2 min bei 700 °C getemperten Proben zusammengestellt. Bereits nach 30 s ist für fast alle Proben ein Lumineszenzsignal messbar. Lediglich für ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis von 1.28 bzw.

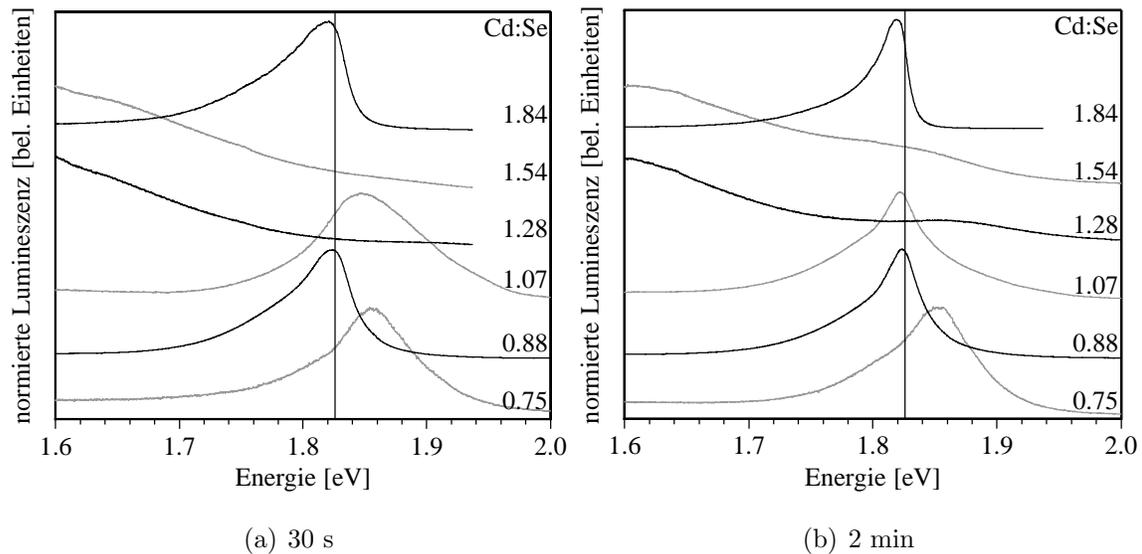


Abb. 6.22: Bei 15 K gemessene und normierte PL-Spektren von Proben, die bei 700 °C für 30 s bzw. 2 min thermisch nachbehandelt wurden. An der rechten Seite der Graphen ist das jeweilige implantierte Cd:Se-Verhältnis aufgetragen. Die implantierte Se-Dosis beträgt für alle Proben 2.7×10^{16} at/cm². Die eingezeichnete Linie entspricht der Exzitonen-Energie im Volumenkristall.

1.54 ist außer einer Lumineszenz bei niedrigen Energien, welches wahrscheinlich von Defekten in der Matrix herrührt, kein Signal von kristallinen CdSe-Präzipitaten feststellbar. Die Röntgendiffraktogramme (siehe Abb. 6.17(a), S. 82) weisen jedoch für diese Proben eindeutig die Existenz von CdSe-Nanokristallen nach, so dass vermutlich die Exzitonen über nicht strahlende Übergänge an Defekten an der Kristallitoberfläche zerfallen. Dieses Verhalten ist typisch für die beiden Cd:Se-Stöchiometrien und tritt reproduzierbar auch bei den Proben mit einer hohen Se-Dosis auf (vgl. Abb. 6.27(a), S. 100).

Vergleicht man die gemessenen Kristallitgrößen (Tab. 6.2, S. 83) mit der Einteilung aus Kap. 2.3, wäre bei den vorliegenden CdSe-Präzipitaten mit einem mittleren bis starken Quantum-Confinement in den PL-Spektren zu rechnen. Stattdessen kann bei diesen lediglich eine geringfügige Blauverschiebung beobachtet werden, deren stärkste Ausprägung bei einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 0.75 und einer Temperzeit von 30 s auftritt. Gegenüber der Exzitonenlinie des Volumenkristalls beträgt die Verschiebung ca. 30 meV. Wie aber aus den Absorptionsspektren von CdSe-Quantenpunkten in Abb. 6.23 hervorgeht, sollte man für Kristallitdurchmesser von ca. 4 bis 6 nm eine Blauverschiebung der Exzitonenlinie auf über 2 eV erhalten. Ursache für diese Diskrepanz ist wahrscheinlich der Zerfall der Exzitonen

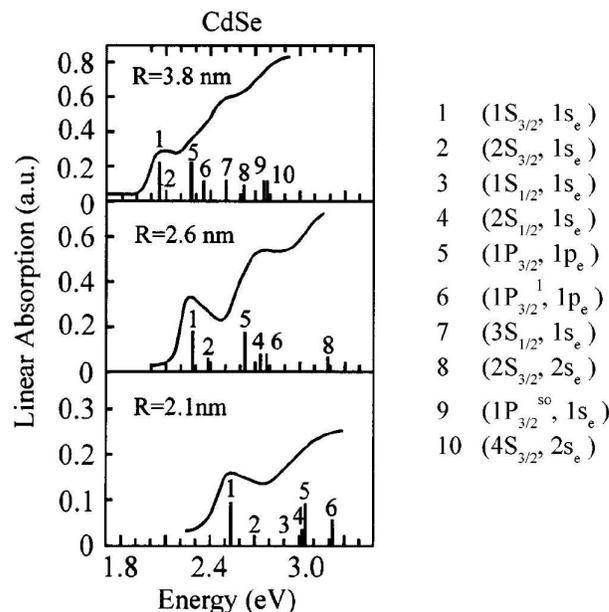


Abb. 6.23: Vergleich der experimentellen Absorptionsspektren von CdSe-Quantenpunkten mit berechneten Übergängen; die Linienhöhen entsprechen den relativen Übergangswahrscheinlichkeiten (aus [48]).

über nicht strahlende Übergänge an der Oberfläche der kleinen Kristallite. Nach der thermischen Nachbehandlung erhält man keine monomodale Größenverteilung der Kristallite in der Probe, sondern ein Ensemble von verschiedenen Größen. Da bei kleinen Präzipitaten das Oberflächen/Volumen-Verhältnis relativ groß ist, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für einen nicht strahlenden Zerfall des Elektron-Loch-Paares entsprechend im Vergleich zu einem größeren Kristallit. Bei einer thermischen Nachbehandlung bei 700 °C und einer kurzen Temperzeit sind Defekte in der Matrix und damit auch an der Kristallit/Matrix-Grenzfläche noch nicht ausgeheilt und bieten somit nicht strahlende Rekombinationskanäle für die Exzitonen. Eine geringere Rolle spielt die Oberfläche hingegen bei größeren Präzipitaten, was eine höhere Wahrscheinlichkeit für eine strahlende Rekombination ergibt, so dass in den PL-Spektren nur das Lumineszenzsignal dieser Kristallite zu sehen ist.

Verlängert man die Temperzeit auf 2 min, so zeigt die XRD-Messung für ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis von 1.07 eine Vergrößerung des mittleren Kristallitdurchmessers. Im zugehörigen PL-Spektrum (Abb. 6.22(b)) kommt es, durch die Verringerung des Confinement-Effekts, zu einer Verschiebung des Peaks hin zu niedrigeren Energien. Wie den beiden Spektren für Cd:Se = 1.28 und 1.54 zu entnehmen ist, führt die längere Temperzeit zu einem Ausheilen der Defekte. Denn in beiden Kurven flacht die Lumineszenz bei einer Energie von 1.6 eV ab (vgl. dazu

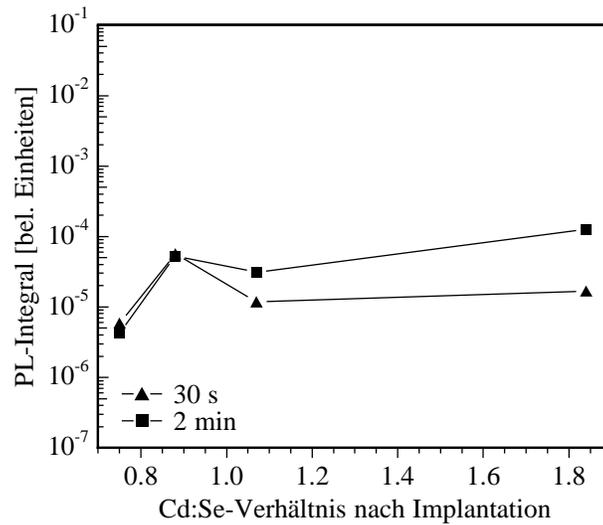


Abb. 6.24: Integral des Lumineszenzsignals als Funktion des implantierten Cd:Se-Verhältnisses für die bei 700 °C getemperten Proben. Die implantierte Se-Dosis beträgt 2.7×10^{16} at/cm².

as-implanted CdSe-Spektrum in Abb. 4.6, S. 40), es ist die Bildung eines Peaks bei 1.84 bzw. 1.88 eV feststellbar. Für ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis von 0.75 ist eine sehr geringe Rotverschiebung des Peaks zu beobachten, d.h. die Größe ändert sich für diese Präzipitate nur marginal. Stattdessen zeichnet sich eine Schulter an der niederenergetischen Flanke des Peaks ab, die auf die Entstehung von größeren Kristalliten hindeutet; es bildet sich insgesamt also eine bimodale Größenverteilung der Kristallite aus.

In Abb. 6.24 ist das integrierte PL-Signal als Funktion des implantierten Cd:Se-Verhältnisses aufgetragen. Mit zunehmender Temperzeit steigt für die höheren Stöchiometrien die Lumineszenzausbeute an, d.h. Defekte in der Matrix und den Kristalliten heilen aus und es gibt weniger parasitäre, nicht strahlende Übergänge. Aus den Graphen ist auch zu entnehmen, dass die Ausbeute stark vom implantierten Verhältnis der Elemente Cadmium und Selen abhängt. Während für Cd:Se = 0.75 das Signal sehr gering ist, steigt die Lumineszenz bereits bei einer geringfügigen Erhöhung der Stöchiometrie auf 0.88 um eine Größenordnung an. Ursache hierfür ist wahrscheinlich eine Passivierung der Nanokristalle durch eine Absättigung von „dangling-bonds“ der geschädigten SiO₂-Matrix mit Selen im Bereich der hohen Se-Konzentration. Denn die Diffusionskonstante von Silizium und Sauerstoff ist bei dieser Temperatur sehr gering, so dass eine Rekonstruktion des SiO₂-Netzwerkes und damit ein Ausheilen der Defekte nach der kurzen Temperzeit möglicherweise noch nicht vollständig erfolgt ist. Mit Erhöhung der implantierten Cd:Se-Stöchiometrie

steigt dann die Lumineszenz wieder an und erreicht bei einem Verhältnis von 1.84 und einer Temperzeit von 2 min ein Maximum. In diesem Fall spielt vermutlich das überstöchiometrische Cadmium die Rolle der Passivierung der Kristallitoberfläche, mit der Folge, dass eine strahlungslose Rekombination der Exzitonen verhindert wird.

Diese Erhöhung der Lumineszenz auf Grund einer Passivierung [49] ist unter anderem auch für die chemische Synthese der Nanokristalle bekannt und erfolgt bei dieser durch die Zugabe von Liganden in die Lösung, welche sich dann an die Oberfläche anlagern und den sogenannten „dunklen“ Zerfall der Exzitonen unterbinden [50, 51]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, sogenannte „core-shell“-Partikel zu erzeugen. Dabei wird auf den Kern der Nanokristalle ein Halbleiter mit einer größeren Bandlücke aufgewachsen, der dann für die Passivierung sorgt. Diese führt dann ebenfalls zu einer Steigerung der Lumineszenzausbeute [52, 53].

Thermische Nachbehandlung bei 1000 °C

Mit Erhöhung der Temperatur auf 1000 °C ist, wie in Abb. 6.25 zu erkennen, für alle Stöchiometrien ein deutliches Lumineszenzsignal feststellbar. Die Halbwertsbreite der Peaks hat sich im Vergleich zu den bei 700 °C getemperten Proben stark reduziert (z.B. für Cd:Se = 1.07 von 104 meV auf 21 meV bei einer Temperzeit von 30 s). Aus den XRD-Messungen ergeben sich mittlere Kristallitdurchmesser, die wesentlich größer als die Bohrradien für Löcher bzw. Elektronen sind. Damit zeigen sich in den Spektren die optischen Eigenschaften eines Volumenkristalls. Bereits nach einer Temperzeit von 30 s ist eine relativ schmalbandige Lumineszenz bei einer Energie von 1.808 eV messbar. Diese ist bezüglich der Exzitonlinie eines Volumenkristalls um ca. 18 meV ins Rote verschoben. Ursache hierfür sind wahrscheinlich Defekte in den Kristalliten, an denen die Exzitonen gebunden sind, so dass die Exzitonenergie um den Betrag der Bindungsenergie abgesenkt wird. Es ist anzunehmen, dass es sich bei diesen Defekten um eingebautes überstöchiometrisches Cadmium bzw. Selen handelt. Dieser Einbau bewirkt eine Verzerrung des Kristallgitters, was sich wiederum, so ist es in den PL-Spektren anderer Proben zu sehen, in einer Veränderung der Energie der LO-Phononen, im Vergleich zu der bei einem Einkristall, äußert (siehe Kap. 6.5.2).

Die bereits bei 700 °C beobachtbare Schulter im Spektrum der Probe mit einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 0.75 hat sich schon bei einer Temperzeit von 30 s bei 1000 °C zu einer Doppel-Peak-Struktur entwickelt. Die Aufspaltung der Kristal-

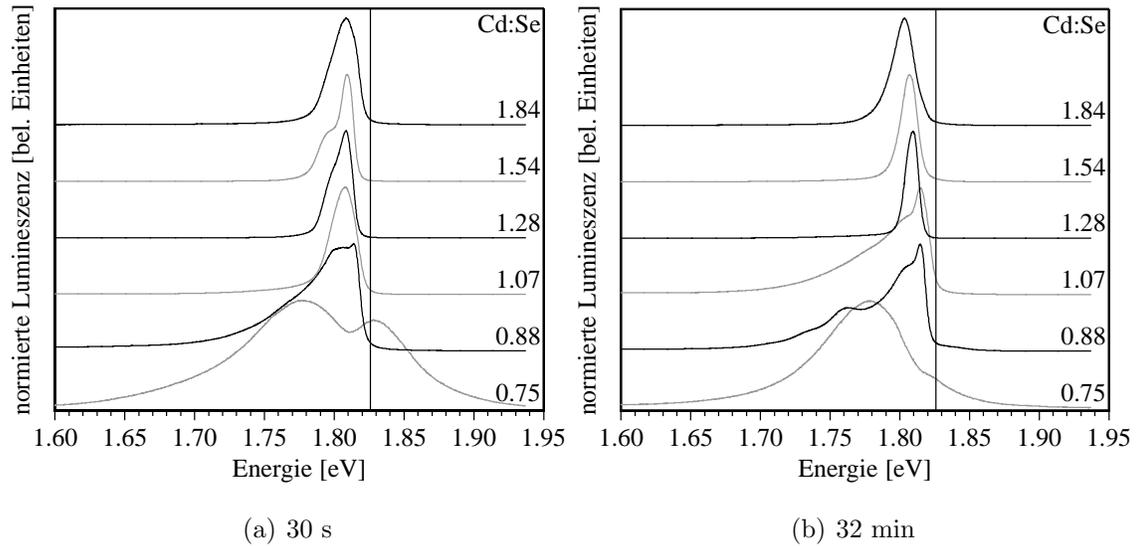


Abb. 6.25: Bei 15 K gemessene und normierte PL-Spektren von Proben, die bei 1000 °C für 30 s bzw. 32 min thermisch nachbehandelt wurden. An der rechten Seite der Graphen ist das jeweilige implantierte Cd:Se-Verhältnis aufgetragen. Die implantierte Se-Dosis beträgt für alle Proben 2.7×10^{16} at/cm². Die eingezeichnete Linie entspricht der Exzitonen-Energie im Volumenkristall.

litgrößen in eine bimodale Verteilung ist hier weiter fortgeschritten. Der höherenergetische Peak ist im Vergleich zu Abb. 6.22(b) (S. 93) weiter ins Rote verschoben, da der Kristallitdurchmesser zugenommen hat und das Quantum-Confinement nicht mehr so stark ist. Der niederenergetische Peak, der mit den größeren Kristalliten der Verteilung assoziiert werden kann, hat sich durch die höhere Temperatur und die damit verbundenen größeren Diffusionskonstanten bei der Ostwaldreifung deutlich herausgearbeitet. Die Peakposition liegt bei 1.777 eV und ist im Vergleich zu den anderen Proben um 31 meV rotverschoben. Grund hierfür ist wahrscheinlich überschüssiges Selen, das während der Reifung in die Kristallite eingebaut wird und die Bandlücke entsprechend verringert bzw. Störstellen darstellt, an die die Exzitonen binden. Dieser Effekt, wenn auch in abgeschwächter Form, ist ebenfalls bei der Probe mit einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 0.88 zu beobachten: Die niederenergetische Flanke des Peaks läuft im Vergleich zu den anderen Proben länger nach links aus.

Werden die Schichten für 32 min getempert, so ist für die Cd-überstöchiometrischen Proben eine weitere Reduzierung der Halbwertsbreite der Peaks bis auf einen Wert von 11 meV (Cd:Se = 1.28) zu erkennen. Zwar kommt es zu einer Ausdiffusion der großen Kristallite, dennoch bleibt der mittlere Durchmesser der Partikel ober-

halb der Bohrradien für Elektronen bzw. Löcher, so dass ein Quantum-Confinement in den Spektren nicht auftritt. Auf Grund der Ausdiffusion von CdSe vergrößert sich der relative Anteil des überstöchiometrischen Cadmiums in den Schichten und damit deren chemische Zusammensetzung, was vermutlich begründet, dass mit Erhöhung des Cd:Se-Verhältnisses die Lumineszenz hin zu niedrigeren Energien verschoben wird (1.803 eV für Cd:Se = 1.84).

Durch die längere Temperzeit bildet sich die bimodale Größenverteilung der mit einem Cd:Se-Verhältnis von 0.75 implantierten Schicht zurück. Der hochenergetische Peak verschwindet, denn durch die Ostwaldreifung wachsen die kleinen Präzipitate weiter und damit nimmt der Anteil des Quantum-Confinements im Spektrum ab.

Wie den Messungen zu entnehmen ist, ändert sich ab einer implantierten Cd:Se-Stöchiometrie von 1.28 die Peakform sehr stark. Während für höhere Verhältnisse ein einzelner Peak mit einer geringen Halbwertsbreite auftritt, bildet sich für niedrigere Stöchiometrien ein breites Lumineszenzsignal mit teilweise mehreren Peaks heraus. In den RBS-Untersuchungen ist an der Stelle des Übergangs ein Knick in der Dosiskurve zu erkennen (Abb. 6.1(d), S. 50). Es kommt zu einer starken Ausdiffusion von CdSe, von der vor allem die großen Kristallite betroffen sind. Damit verbunden ist auch eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung, die sich dann auf die Lumineszenz vermutlich dahingehend auswirkt, dass ein bestimmter Übergang der Exzitonen bevorzugt wird.

In Abb. 6.26(a) ist das integrierte Lumineszenzsignal der Proben dargestellt. Im Vergleich zu den bei 700 °C getemperten Proben steigt die Intensität der bei 1000 °C thermisch nachbehandelten Schichten um bis das 40-fache an. Dabei nimmt die Halbwertsbreite der Peaks ab, so dass der Anstieg der spektralen Leuchtdichte noch stärker ausfällt. Das Maximum der Intensität tritt bei einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 1.28 auf, wofür, wie bereits erwähnt, wahrscheinlich die Absättigung von Oberflächenzuständen mit Cadmium verantwortlich ist [51]. Eine weitere Erhöhung des Cd-Gehalts führt zu einer Abnahme der Intensität. Ursache hierfür können zwei Effekte sein. Zum einen kommt es, wie XRD-Messungen zeigen, zu einer Bildung von Cd-Präzipitaten, in denen das überstöchiometrische Cadmium gebunden wird, so dass dann vermutlich nicht mehr in ausreichendem Maße für eine Passivierung zur Verfügung steht. Zum anderen könnte das überschüssige Cadmium in die Nanokristalle eingebaut werden, so dass im Kristallgitter Defekte entstehen, an denen eine nicht strahlende Rekombination erfolgen kann. Mit diesem Einbau ist auch eine Veränderung der Bandstruktur verbunden, was sich in den

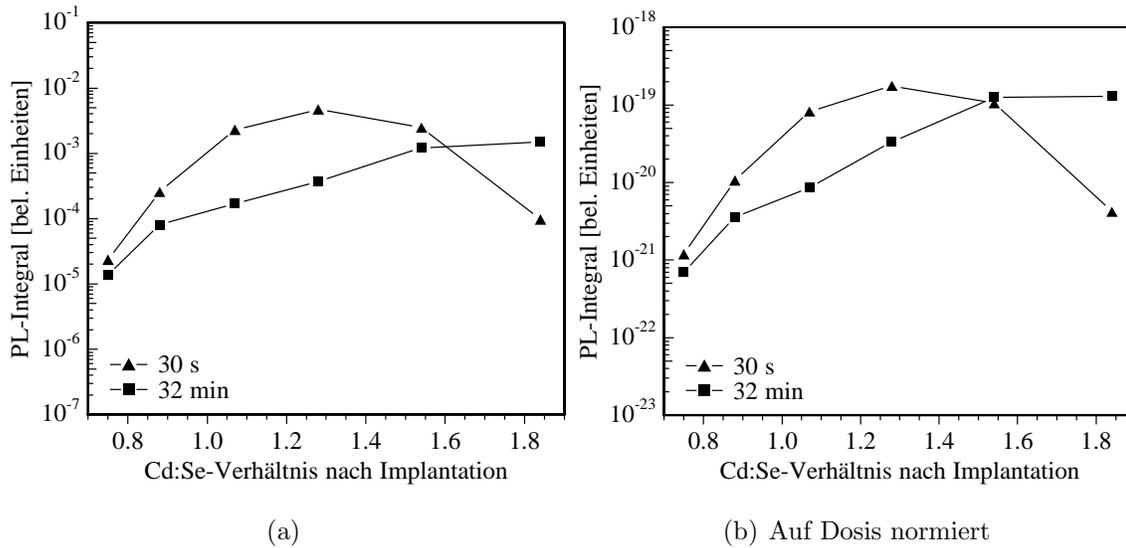


Abb. 6.26: Integral des Lumineszenzsignals als Funktion des implantierten Cd:Se-Verhältnisses für die bei 1000°C getemperten Proben. Die in Abb. (b) dargestellten Kurven sind auf die nach dem Tempern in der Probe verbliebenen Dosen normiert. Die implantierte Se-Dosis beträgt $2.7 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$.

Spektren durch eine Verschiebung des PL-Peaks hin zu niedrigeren Energien äußert. Mit Verlängerung der Temperzeit sinkt die Intensität der Photolumineszenz stark ab. Wie bereits erwähnt, ist die Ausdiffusion von CdSe dafür verantwortlich. Normiert man die Intensität auf die in der Probe verbliebene Dosis, wie in Abb. 6.26(b) dargestellt, so erkennt man, dass nicht nur die absolute Intensität, sondern auch die Effizienz durch die Verlängerung der thermischen Nachbehandlung zurückgeht. Da TEM-Untersuchungen zeigen, dass der Materialverlust vor allem große Präzipitate betrifft, ergibt sich daraus eine geringere Effizienz des Lumineszenzmechanismus (Erzeugung und Rekombination der Exzitonen) für kleine Nanokristalle.

6.5.2 Hohe Se-Dosis: $4.8 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$

Thermische Nachbehandlung bei 700°C

die Lumineszenzspektren der Proben, die für 30 s bis 64 min thermisch nachbehandelt wurden, sind in Abb. 6.27 zusammengestellt. Obwohl die XRD-Messungen (siehe Tab. 6.4, S. 87) auf Grund der höheren implantierten Dosis einen größeren mittleren Kristallitdurchmesser nachweisen, ist, genau wie bei den Proben mit der niedrigen Se-Dosis, für die implantierten Cd:Se-Verhältnisse 1.22 und 1.45 keine CdSe-Lumineszenz im Spektrum zu erkennen. Das bedeutet, eine Lumineszenz

dieser Proben hängt nicht von der Dosis und somit von der Konzentration im implantierten Bereich ab, sondern allein von der vorliegenden Stöchiometrie der beiden Elemente Cadmium und Selen. Denn eine Verschiebung des Verhältnisses auf 1.02 ergibt eine deutliche CdSe-Lumineszenz, obwohl sich dabei weder die Se-Dosis noch der Kristallitdurchmesser ändern.

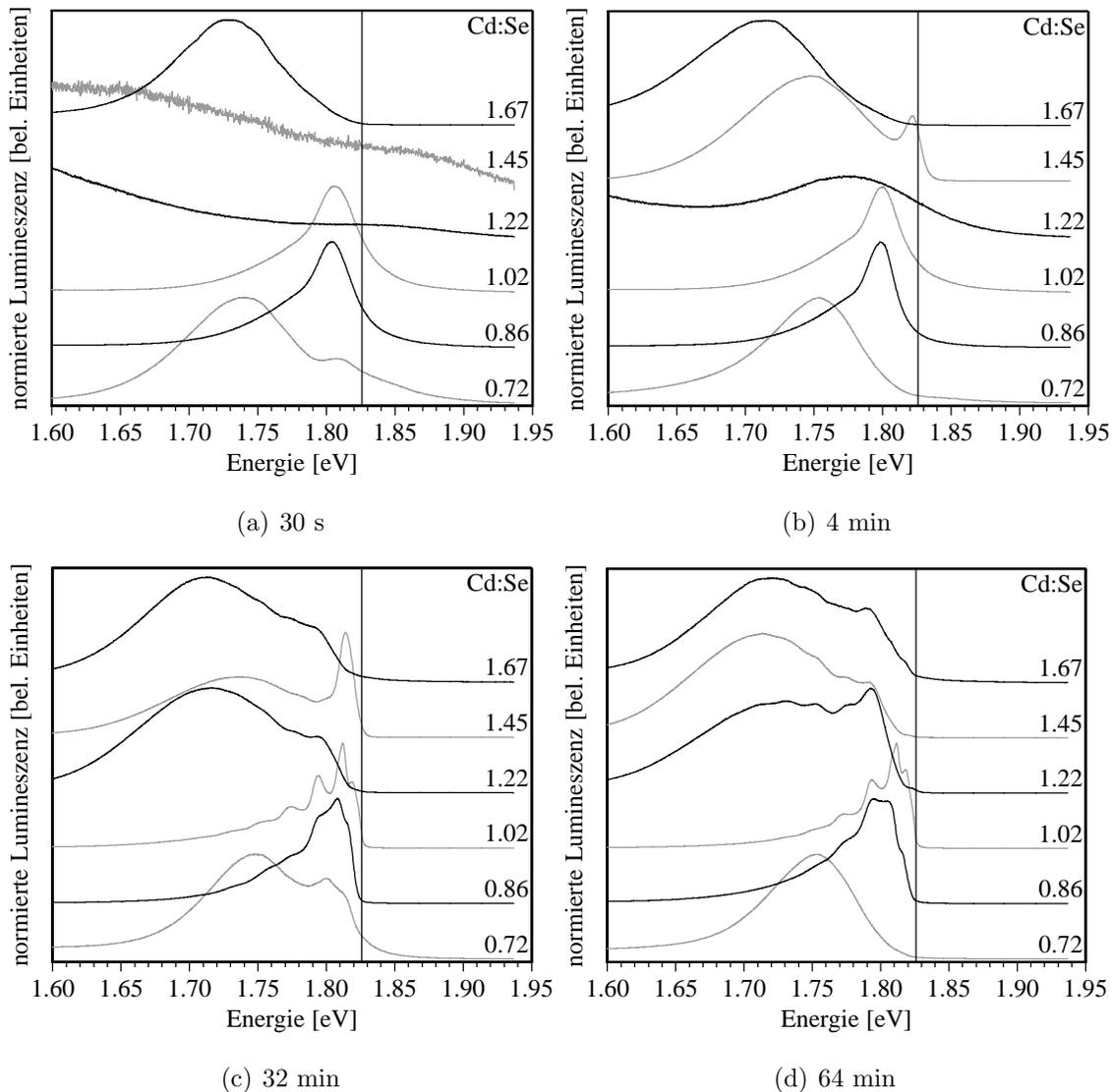


Abb. 6.27: Bei 15 K gemessene und normierte PL-Spektren von Proben, die bei 700 °C für 30 s bis 64 min thermisch nachbehandelt wurden. An der rechten Seite der Graphen ist das jeweilige implantierte Cd:Se-Verhältnis aufgetragen. Die implantierte Se-Dosis beträgt für alle Proben 4.8×10^{16} at/cm². Die eingezeichnete Linie entspricht der Exzitonen-Energie im Volumenkristall.

Für Proben mit der niedrigen Se-Dosis lässt sich für eine kurze Temperzeit von 30 s ein Quantum-Confinement in den Spektren beobachten. Mit Erhöhung der Implantationsdosis und dem damit verbundenen Anwachsen des mittleren Kristalldurchmesser ist dieses dagegen in den Messungen in Abb. 6.27(a) nur noch andeutungsweise für ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis von 0.72 zu erkennen. Eine Verlängerung der Temperzeit auf 2 min lässt die Präzipitate so weit anwachsen, dass ein Confinement der Exzitonen nicht mehr nachweisbar ist.

Mit dem schnelleren Wachstum der Kristallite während der Ostwaldreifung bilden sich bereits nach 4 min für die Cd:Se-Verhältnisse 1.22 und 1.45 Präzipitate, die im Gegensatz zu Abb. 6.22(b) (S. 93) ein deutliches CdSe-Lumineszenzsignal zeigen. Die insgesamt höhere Cd-Dosis führt wahrscheinlich zu einem vermehrten Einbau von Cadmium für höhere Cd:Se-Verhältnisse, was die starke Verschiebung des PL-Signals hin zu niedrigeren Energien erklären würde.

Eine weitere Verlängerung der Temperzeit auf 32 min führt, wie Abb. 6.27(c) belegt, zu einer stärkeren Strukturierung der Spektren. So ist für ein Cd:Se-Verhältnis von 1.02 eine deutliche Bildung von einzelnen Peaks zu erkennen. Dabei handelt es sich um das Rekombinationsleuchten der Exzitonen bei einer Energie von 1.812 eV und die zugehörigen LO-Phononenrepliken hin zu niedrigeren Energien. Im Vergleich zu einem CdSe-Volumenkristall ($E_{LO-Phonon} = 26$ meV) beträgt die hier vorliegende Phononenenergie nur 18 meV. Diese Divergenz erklärt sich einerseits aus der vom Volumenkristall abweichenden mittleren Gitterkonstante auf Grund des großen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses der Nanokristalle und andererseits aus dem Einbau von überschüssigem Cadmium oder Selen, so dass das Gitter entsprechend verzerrt wird. Je nach vorliegender Stöchiometrie treten die Repliken mehr oder weniger deutlich im Spektrum auf. Für ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis von 1.45 ist ebenfalls der Rekombinationspeak bei einer Energie von 1.812 eV zu beobachten. Dieser ist im Vergleich zu 4 min Temperzeit etwas ins Rote verschoben und stärker ausgeprägt, d.h. es findet eine Umverteilung der Intensitäten zwischen der Lumineszenz bei ca. 1.75 eV und der bei 1.812 eV statt. Der breite Peak entsteht, wie bereits erwähnt, wahrscheinlich durch den vermehrten Einbau von überstöchiometrischem Cadmium in die Nanokristalle. Durch eine Verlängerung der Temperzeit kommt es dann, so zeigen SIMS-Messungen, zu einer Diffusion von Cadmium und Selen und damit zu einer Umverteilung der lokalen Stöchiometrien, was sich entsprechend auf die PL-Eigenschaften auswirkt. Diese Umverteilung setzt sich mit Erhöhung der Temperzeit auf 64 min fort, was dazu führt, dass der Peak bei 1.812 eV fast völlig

verschwindet.

Abb. 6.28(a) zeigt das Integral des Lumineszenzsignals in Abhängigkeit von implantierter Stöchiometrie und Temperzeit. Wie schon bei den Proben mit niedriger

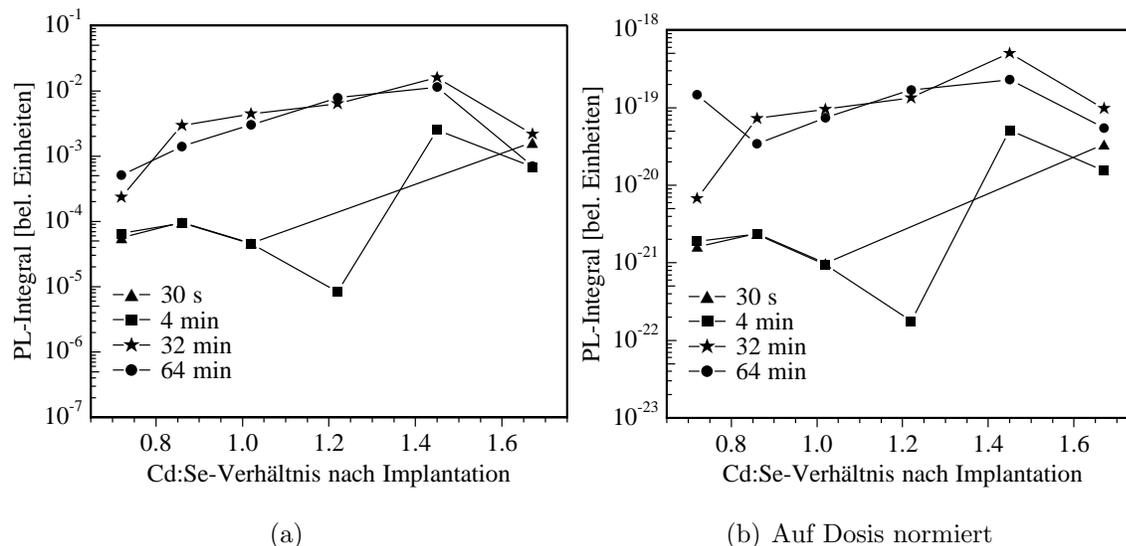


Abb. 6.28: Integral des Lumineszenzsignals als Funktion des implantierten Cd:Se-Verhältnisses für die bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ getemperten Proben. Die in Abb. (b) dargestellten Kurven sind auf die nach dem Tempern in der Probe verbliebenen Dosen normiert. Die implantierte Se-Dosis beträgt $4.8 \times 10^{16}\text{ at/cm}^2$.

Dosis bildet sich für kurze Temperzeiten bei einem Cd:Se-Verhältnis von 0.86 (dort 0.88) ein lokales Maximum der Intensität aus. Für die Steigerung der Ausbeute sind die gleichen Mechanismen verantwortlich, jedoch fällt auf Grund der höheren Dosis der Kontrast zu den benachbarten Datenpunkten nicht so stark aus, d.h. die Absättigung der „dangling-bonds“ mündet in eine Sättigung. Dennoch steigt das Signal linear mit der Dosis an, was sich aus der entsprechenden Skalierung der Anzahl der Lumineszenzzentren erklärt, da der mittlere Präzipitatdurchmesser nur geringfügig zunimmt. Der Anstieg der Intensität für hohe Cd:Se-Verhältnisse (> 1.4) fällt hier wesentlich stärker aus als bei den Proben mit niedriger Dosis. Während bei diesen in den XRD-Diffraktogrammen eine Bildung von Cd-Kristalliten zu beobachten und damit weniger Cadmium zur Passivierung vorhanden ist, tritt dies im Fall der hohen implantierten Dosis nicht auf. Somit steht mehr Cadmium für die Passivierung zur Verfügung, um nicht strahlende Übergänge zu verringern.

Mit Verlängerung der Temperzeit auf 32 min heilen Defekte in der Matrix und den Nanokristallen weiter aus, der Anteil der strahlungslosen Übergänge wird ver-

ringert, die Intensität steigt um ca. eine Größenordnung an. Das Maximum der Kurve liegt bei einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 1.45. Untersuchungen zur Stöchiometrie von nasschemisch synthetisierten CdSe-Nanokristallen haben gezeigt [51], dass sich überschüssiges Cadmium an bestimmten Facetten der Kristalle anlagert und diese passiviert. Dabei hängt die Menge des dazu nötigen Cadmiums und damit das Cd:Se-Verhältnis von der Größe der Präzipitate ab. Im Fall von ionenstrahlsynthetisierten Schichten beeinflussen mehrere Faktoren die Lumineszenzausbeute. Durch die unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Konzentrationstiefenverteilungen der Elemente nach der Implantation variiert das Cd:Se-Verhältnis lokal. Dadurch sind natürlich im nachfolgenden Temperprozess die Bedingungen der Ostwaldreifung entsprechend verschieden, was sich auf die Größenverteilung und damit auf die Passivierung auswirkt. Zusätzlich erfahren die Schichten je nach Temperatur, Zeit und implantierter Stöchiometrie einen unterschiedlich starken Materialverlust durch Ausdiffusion. Somit ist verständlich, dass für verschiedene Temperbedingungen in den Graphen das Maximum der Intensität bei verschiedenen Cd:Se-Verhältnissen liegt.

Thermische Nachbehandlung bei 800 °C

In Abb. 6.29 sind die PL-Spektren der bei 800 °C getemperten Proben zusammengestellt. Durch die Erhöhung der Temperatur bilden sich bereits nach 30 s relativ große Kristallite, so dass im Vergleich zu den bei 700 °C thermisch nachbehandelten Schichten kaum mehr ein Confinement zu erkennen ist. Lediglich für ein implantiertes Verhältnis von 0.72 verläuft die hochenergetische Flanke des Spektrums jenseits der eingezeichneten Exzitonlinie eines Volumenkristalls. Da die XRD-Messung jedoch einen mittleren Kristallitdurchmesser von ca. 17 nm ergibt, lässt sich mit dem Ergebnis der PL-Messung für dieses Cd:Se-Verhältnis auf eine bimodale Größenverteilung mit kleinen Kristalliten schließen, von welchen das Confinement-Signal im Spektrum stammt. Wie auch bei 700 °C kann für eine Stöchiometrie von 1.22 kein deutliches PL-Signal von CdSe gemessen werden, obwohl der mittlere Kristallitdurchmesser durch die Erhöhung der Temperatur angestiegen ist und damit im Vergleich zu den anderen Proben ein Signal zu erwarten wäre. Allerdings zeigen sich in der mit SIMS bestimmten Konzentrationstiefenverteilung keinerlei Veränderungen, so dass auch bei 800 °C die chemische Zusammensetzung der Probe ursächlich für die fehlende Lumineszenz ist. Dagegen ändert sich diese, wie die SIMS-Messung belegt, für ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis von 1.45 sehr stark, was wiederum zu

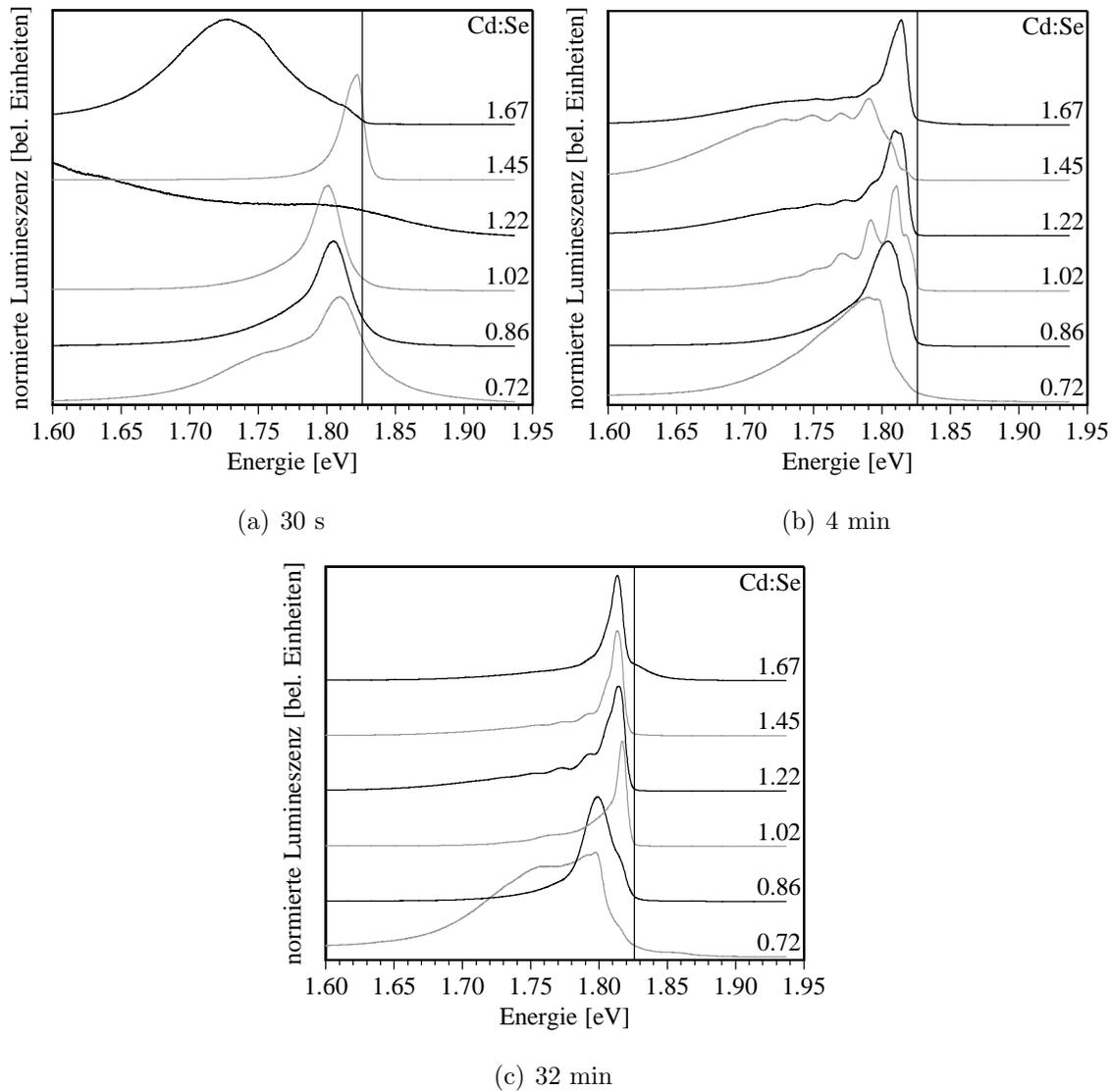


Abb. 6.29: Normierte PL-Spektren von Proben, die bei 800 °C für 30 s bis 64 min thermisch nachbehandelt wurden. An der rechten Seite der Graphen ist das jeweilige implantierte Cd:Se-Verhältnis aufgetragen. Die implantierte Se-Dosis beträgt für alle Proben 4.8×10^{16} at/cm². Die eingezeichnete Linie entspricht der Exzitonen-Energie im Volumenkristall.

einem deutlichen Signal im PL-Spektrum führt.

Eine Verlängerung der Temperzeit auf 4 min lässt für alle Stöchiometrien ein deutliches PL-Signal von CdSe erkennen (Abb. 6.29(b)). Durch die, im Vergleich zu 700 °C, höhere Diffusionsgeschwindigkeit bilden sich bereits nach 4 min große Kristallite, so dass in den Spektren Phononenrepliken auftreten. Die LO-Phononen haben dabei eine Energie von ca. 20 meV und liegen damit um 10% über den bei 700 °C auftretenden. Für das implantierte Cd:Se-Verhältnis von 1.22 kommt es durch die Diffusion der Elemente zu einer lokalen Veränderung der chemischen Zusammensetzung in der Schicht, so dass ein deutliches CdSe-Spektrum messbar wird. Bei einem Cd:Se-Verhältnis von 1.45 bewirkt die längere Temperzeit eine starke Veränderung der Lumineszenz. Während nach 30 s der mittlere Kristallitdurchmesser noch relativ klein ist und man im Spektrum eine geringfügige Blauverschiebung des Peaks erkennen kann, treten nach 4 min schon so große Kristallite auf, dass dadurch im Spektrum Phononenrepliken erscheinen.

Mit einer weiteren Verlängerung der Temperzeit auf 32 min tritt für ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis größer 1.2 der Lumineszenzübergang bei 1.813 eV in den Vordergrund (Abb. 6.29(c)). Diese Proben erfahren während der thermischen Nachbehandlung einen Dosisverlust, der unter anderem dazu führt, dass sich die Cd:Se-Stöchiometrien zu höheren Werten verschieben. Dieser Cd-Überschuss ist wahrscheinlich für das vergleichsweise starke Anwachsen dieses Peaks verantwortlich, indem eine Passivierung der Oberfläche der Nanokristalle erfolgt. Die bereits erwähnten Phononenrepliken sind weiterhin in den Spektren beobachtbar, auf Grund der Normierung aber nicht mehr so deutlich zu erkennen. Für ein implantiertes Verhältnis von 1.02 kommt es zu einer Umschichtung der Intensität des Peaks bei 1.810 eV (4 min) zum Peak bei 1.817 eV. Obwohl die SIMS-Tiefenprofile eine Änderung der lokalen chemischen Zusammensetzung zeigen, ändert sich für die beiden Proben mit dem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 0.86 und 0.72 trotz der längeren Temperzeit nichts an den PL-Spektren.

Wie auch schon bei den bei 700 °C getemperten Proben liegt das Maximum der Lumineszenzintensität im Bereich der Cd-Überstöchiometrie (siehe dazu Abb. 6.30(a)). Für eine kurze Temperzeit von 30 s ist in der Kurve ebenfalls ein lokales Maximum bei einem Verhältnis von 0.86 zu beobachten, d.h. auch hier sorgt das überstöchiometrische Selen für eine Absättigung der „dangling-bonds“ in der Matrix und damit für eine Steigerung der Lumineszenzausbeute. Durch die höhere Temperatur und die damit verbundene schnellere Diffusion bzw. raschere Aushei-

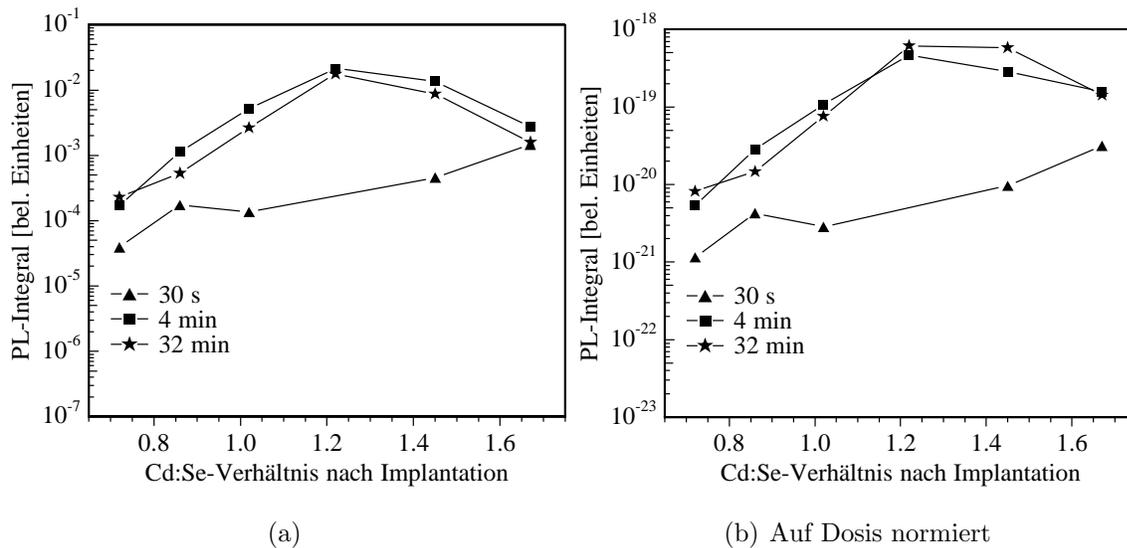


Abb. 6.30: Integral des Lumineszenzsignals als Funktion des implantierten Cd:Se-Verhältnisses für die bei 800 °C getemperten Proben. Die in Abb. (b) dargestellten Kurven sind auf die nach dem Tempern in der Probe verbliebenen Dosen normiert. Die implantierte Se-Dosis beträgt 4.8×10^{16} at/cm².

lung von Defekten liegt der Graph bei größeren Werten als bei einer Temperatur von 700 °C. Wird die Temperzeit auf 4 min verlängert, so steigt die Kurve um bis zu zwei Größenordnungen an und das Maximum befindet sich dann bei einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 1.22. Im Vergleich zu 700 °C ist dieses hier zu niedrigeren Stöchiometrien verschoben, da für eine Absättigung der Kristallitoberfläche mit Cadmium wegen der im Mittel größeren Präzipitate und dem damit verbundenen kleineren Oberfläche/Volumen-Verhältnis weniger Material nötig ist. Eine weitere Verlängerung der Temperzeit auf 32 min bewirkt keine Steigerung der Ausbeute mehr, stattdessen nimmt die absolute Intensität auf Grund der Ausdiffusion von CdSe ab, d.h. bereits nach 4 min ist bei dieser Temperatur die maximale Lumineszenz erreicht.

Bezieht man dagegen das Messsignal auf die in der Probe verbliebene Dosis, wie in Abb. 6.30(b) dargestellt, so sieht man, dass die Effizienz für bestimmte Cd:Se-Verhältnisse sogar noch weiter ansteigt (Cd:Se > 1.4), da während der längeren thermischen Nachbehandlung mehr Defekte in den Kristalliten und der umgebenden Matrix ausheilen können, somit also weniger Kanäle für eine nicht strahlende Rekombination der Exzitonen zur Verfügung stehen. Vergleicht man die Effizienzen mit denen der bei 700 °C getemperten Proben, so erkennt man eine dort insgesamt flacher

verlaufende Kurve, d.h. die Lumineszenz ist in einem breiten Stöchiometriebereich intensiv. Dagegen fällt für 800 °C das integrierte PL-Signal für Cd:Se-Verhältnisse unterhalb 1.2 um ein bis zwei Größenordnungen im Vergleich zum Maximum ab, die Intensitäts- und Effizienzverteilung ist also stärker gepeakt. Das Maximum selbst ist aber höher als bei 700 °C, so dass sich durch eine Steigerung der Temperatur bei der thermischen Nachbehandlung die Effizienz der Lumineszenz der Proben in einem mittleren Stöchiometriebereich noch weiter verbessern lässt.

Thermische Nachbehandlung bei 1000 °C

Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 1000 °C setzt die bei 700 und 800 °C beobachtete zeitliche Entwicklung der Spektren weiter fort. Während bei den beiden niedrigen Temperaturen lange Temperzeiten nötig sind, um den entsprechenden Zustand zu erreichen, genügt bei 1000 °C bereits eine sehr kurze thermische Nachbehandlung und damit nur ein geringes thermisches Budget, um eine solche Entwicklung hervorzubringen. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 6.31 die Spektren für verschiedene Temperzeiten zusammengefasst.

Bereits nach 30 s lässt sich für alle Cd:Se-Verhältnisse ein CdSe-Spektrum messen (Abb. 6.31(a)). Gegenüber den Spektren bei 800 °C/32 min sinkt die Halbwertsbreite der Peaks oberhalb eines implantiertes Cd:Se-Verhältnisses von 1.02 weiter ab. Der minimale Wert von 9 meV wird für eine Stöchiometrie von 1.22 erreicht (zum Vergleich: 17 meV für Cd:Se=1.22, 800 °C/32 min). Gleichzeitig liegt hier die größte Peakhöhe von allen untersuchten Proben vor, was bedeutet, dass sich mit dieser Synthese- und Temperbedingung Schichten mit einer sehr schmalbandigen und intensiven Lumineszenz erzielen lassen. Phononenrepliken, wie sie für 700 und 800 °C beobachtet wurden, treten im überstöchiometrischen Fall nicht mehr auf. Lediglich für ein Cd:Se-Verhältnis von 0.86 lassen sich diese finden. Die Energie der Phononen steigt im Vergleich zu 800 °C geringfügig auf ca. 21 meV an. Zwar liegt diese immer noch unterhalb der Phononenenergie im ausgedehnten Kristall, jedoch nimmt die gemessene Energie mit steigender Temperatur und Kristallitdurchmesser stetig zu. Genau wie bei den Temperaturen 700 und 800 °C lässt sich eine Lumineszenz jenseits der in Abb. 6.31(a) eingezeichneten Exzitonlinie im Volumenkristall erkennen. Obwohl die Diffusionskonstante der Elemente bei dieser Temperatur hoch ist und sich somit bereits nach 30 s große Kristallite gebildet haben (vgl. Tab.6.6, S. 91), ist also weiterhin ein Confinement zu beobachten. Demnach liegen auch hier kleine Kristallite vor, die eine entsprechende blauverschobene Lumineszenz zei-

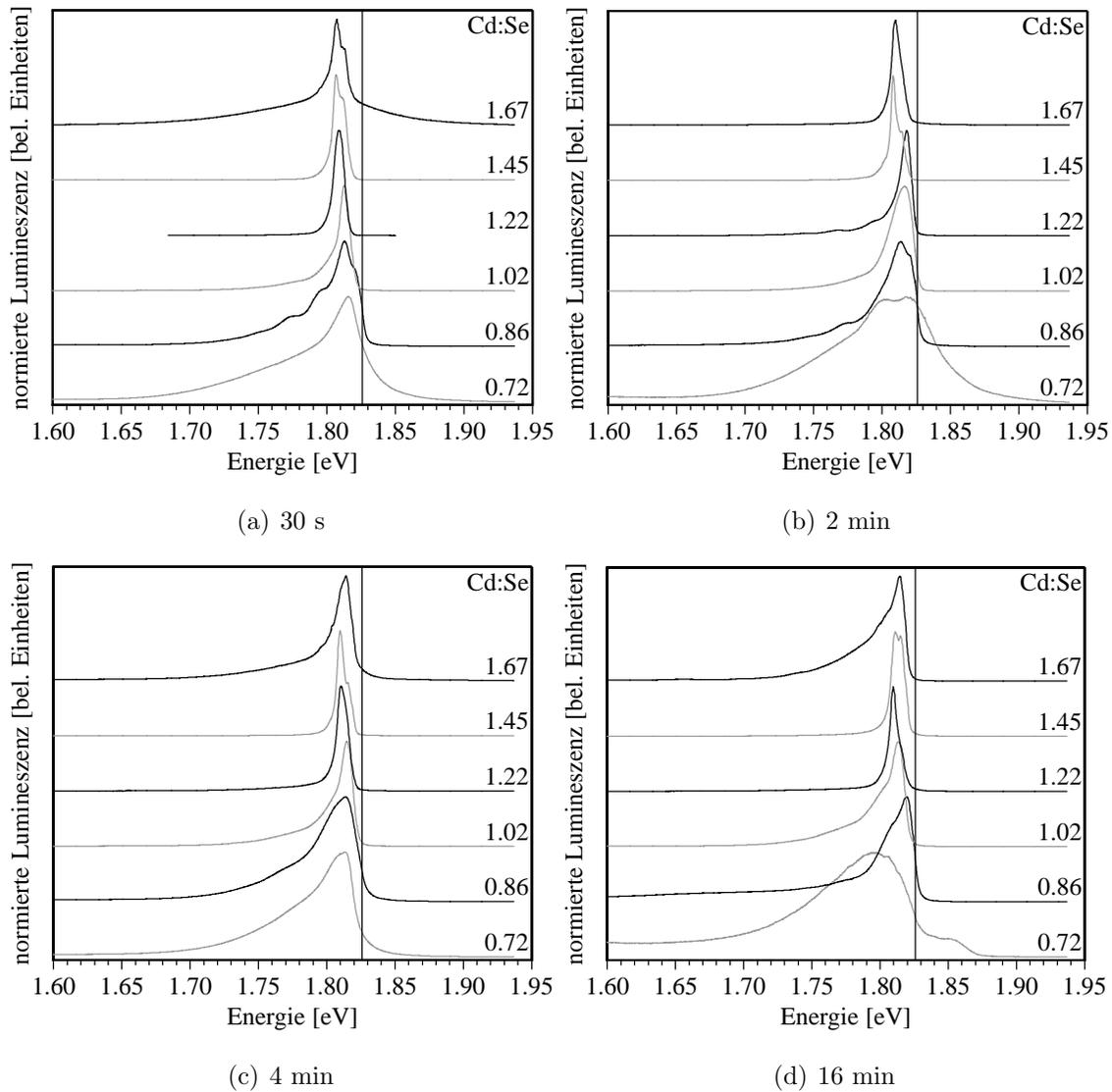


Abb. 6.31: Normierte PL-Spektren von Proben, die bei 1000 °C für 30 s bis 16 min thermisch nachbehandelt wurden. An der rechten Seite der Graphen ist das jeweilige implantierte Cd:Se-Verhältnis aufgetragen. Die implantierte Se-Dosis beträgt für alle Proben 4.8×10^{16} at/cm². Die eingezeichnete Linie entspricht der Exzitonen-Energie im Volumenkristall.

gen. Damit ist die Bildung von kleinen Präzipitaten zu Beginn des Tempervorgangs temperatur- und zeitstabil (siehe Abb. 6.31(b)-(d) für Cd:Se < 1), d.h. die vorliegende Se-Überstöchiometrie scheint die kleinen Kristallite zu stabilisieren, so dass diese Lumineszenz für jede Temperbedingung auftritt.

Wird die Temperzeit auf 2 min verlängert, kommt es durch die auftretende Ausdiffusion vor allem der großen Präzipitate zu einer Verbreiterung der relativen Größenverteilung der Kristallite und damit, wie aus Abb. 6.31(b) ersichtlich, zu einer Zunahme der Halbwertsbreite der Peaks. Mit dem Verschwinden der großen CdSe-Ausscheidungen verringert sich demzufolge ebenfalls die Intensität der Phononenrepliken (siehe Cd:Se = 0.86) und der Beitrag der kleinen Nanokristalle zum Spektrum vergrößert sich, so dass das Quantum-Confinement deutlicher hervortritt (siehe Cd:Se = 0.72).

Mit einer weiteren Erhöhung der Temperzeit auf 4 min gleichen sich die Spektren für implantierte Cd:Se-Verhältnisse größer als eins (Abb. 6.31(c)). SIMS-Messungen zeigen bei allen Proben, dass die Diffusionsfront die SiO₂/Si-Grenzfläche erreicht hat. Da der Dosisverlust der Proben nur den oberflächennahen Teil betrifft, erhöht sich folglich der Lumineszenzanteil der Kristallite, die sich zwischen Implantationsbereich und Grenzfläche gebildet haben. Diese Präzipitate liegen wahrscheinlich in einer 1:1-Stöchiometrie vor und man erhält trotz des unterschiedlichen Cd:Se-Verhältnisses (vgl. auch Abb. 6.4(c), S. 54) zwischen den einzelnen Proben dennoch sehr ähnliche PL-Spektren.

Nach einer thermischen Nachbehandlung von 16 min kommt es für ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis von 1.45 zu einer Umschichtung der Intensitäten zwischen dem Peak bei 1.811 eV und dem Peak bei 1.815 eV. Auf Grund der geringen Halbwertsbreite der Peaks ist eine bimodale Größenverteilung der Kristallite auszuschließen. Vielmehr ist wahrscheinlich die Bindung eines Exzitons an einen Defekt im Kristallit, z.B. an überstöchiometrisches Cadmium, dafür verantwortlich, d.h. der Exzitonenübergang ist um 4 meV abgesenkt. Da sich, dies belegt die RBS-Messung, weder die Gesamtdosis noch die Gesamtstöchiometrie der Probe ändert, kann die Ursache für die geänderte Intensitätsverteilung eine Variation der lokalen chemischen Zusammensetzung der Kristallite im implantierten Bereich sein oder aber der Lumineszenzanteil der Präzipitate an der SiO₂/Si-Grenzfläche vergrößert sich³, da

³Unter der Annahme, dass die dortigen Nanokristalle frei von Defekten sind. Die Annahme ist insoweit berechtigt, als die Diffusion von CdSe in Form von Dimeren erfolgt, damit bei der Bildung der Präzipitate während der Ostwaldreifung eine 1:1-Stöchiometrie vorliegt und die Kristallisation in einer ungestörten Matrix geschieht.

durch Diffusion die Materialmenge dort weiter zunimmt. Beide Effekte lassen sich anhand der SIMS-Tiefenprofile belegen.

Mit einer Temperzeit von 16 min ist die zeitliche Entwicklung der PL-Spektren abgeschlossen, d.h. die Spektren verändern sich auch bei einer weiteren Verlängerung der Temperzeit nicht mehr signifikant.

Abb. 6.32(a) zeigt das Integral des Lumineszenzsignals in Abhängigkeit des implantierten Cd:Se-Verhältnisses und der Dauer der thermischen Nachbehandlung. Für eine kurze Temperzeit von 30 s und bei einer Cd:Se-Stöchiometrie von 1.22 wird

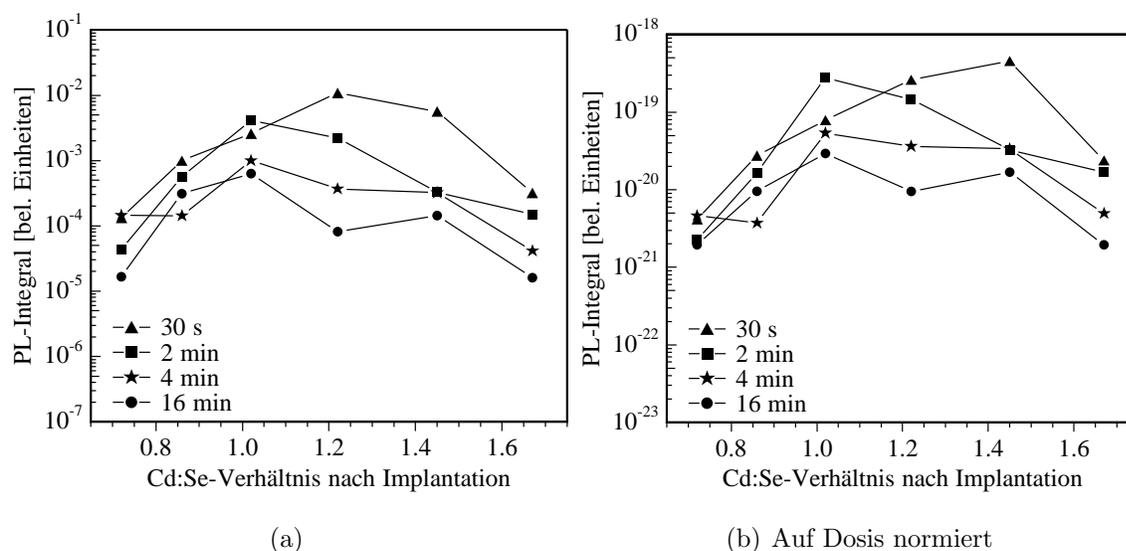


Abb. 6.32: Integral des Lumineszenzsignals als Funktion des implantierten Cd:Se-Verhältnisses für die bei 1000 °C getemperten Proben. Die in Abb. (b) dargestellten Kurven sind auf die nach dem Tempern in der Probe verbliebenen Dosen normiert. Die implantierte Se-Dosis beträgt 4.8×10^{16} at/cm².

die maximale Intensität erreicht. Der Verlauf des Graphen ist nahezu identisch zu dem bei 800 °C/4 min, der Absolutwert liegt dort sogar etwas höher. Jedoch ist bei der niedrigeren Temperatur die Halbwertsbreite des Peaks wesentlich größer, d.h. die spektrale Intensität steigt durch die thermische Nachbehandlung bei 1000 °C stark an. Generell ist eine Abnahme der Lumineszenz auf Grund des Materialverlustes während des Temperns mit länger werdender Dauer feststellbar. Interessanterweise ist aber das Ausmaß sehr stark von der implantierten Stöchiometrie abhängig. Während sich die Intensität für eine hohe Über- bzw. Unterstöchiometrie nur um ca. eine Größenordnung verändert, ist für ein Cd:Se-Verhältnis von 1.22 eine Variation von zweieinhalb Größenordnungen zu beobachten. Für eine Temperzeit von 16 min

tritt an dieser Stelle sogar ein lokales Minimum in der Kurve auf, d.h. für kurze Temperzeiten erweist sich eine implantierte Überstöchiometrie als besonders effizient, bei einer längeren Nachbehandlung dagegen verschiebt sich das Maximum in einen Stöchiometriebereich mit möglichst geringem Dosisverlust. Dementsprechend verlaufen auch die Kurven bezüglich der Effizienz. In Abb. 6.32(b) sind die Intensitäten dargestellt, welche auf Dosen normiert sind, die nach dem Tempern in den Proben verliehen sind. Die höchste Effizienz wird für ein Cd:Se-Verhältnis von 1.45 erreicht, d.h. gemessen an der Dosis emittiert diese Schicht das meiste Licht. Da bei der Ausdiffusion von CdSe vor allem die großen Präzipitate betroffen sind, ist ein entsprechend größeres Cd:Se-Verhältnis notwendig, um die Oberfläche der verbliebenen kleinen Nanokristalle zu passivieren und damit eine Steigerung der Effizienz zu erzielen.

Bei Verlängerung der Temperzeit verschiebt sich das Maximum in Richtung eines 1:1-Verhältnisses. In diesem Stöchiometriebereich tritt die geringste Ausdiffusion auf, dies führt bei längeren Temperzeiten zu den vergleichsweise größten Kristallitdurchmessern (vgl. Abb. 6.6, S. 91). Insgesamt lässt sich daraus ableiten, dass die Effizienz der Lumineszenz bei längeren Temperzeiten vor allem durch die großen Präzipitate bestimmt wird, während bei kurzen Zeiten die Passivierung der Oberfläche der kleineren Kristallite eine wichtigere Rolle spielt.

6.6 Verstärkte spontane Emission

Die verstärkte spontane Emission, kurz ASE (Amplified Spontaneous Emission), soll im Nachfolgenden in Abhängigkeit von den verschiedenen Stöchiometrien und den Temperbedingungen diskutiert werden. Die ASE eignet sich um Aussagen über Verwendbarkeit der CdSe-Schichten als laseraktives Medium zu treffen [54], da die hier vorliegenden Proben nicht in einen Resonator eingebettet werden konnten, um eine direkte Lasertätigkeit zu beobachten.

Als Messanordnung wird hierzu typischerweise ein wie in [55] beschriebener und schematisch in Abb. 6.33(a) dargestellter Aufbau verwendet. Die Probe wird dabei vom Rand her und senkrecht dazu mit einer linienförmigen Lichtquelle beleuchtet. Die Linienlänge ist variabel, wohingegen die Leistungsdichte konstant bleibt. Das senkrecht zum Pumplicht am Rand austretende Signal wird mit einer entsprechenden Optik eingesammelt und analysiert. Die gemessene Intensität wird als Funktion der Linienlänge aufgetragen. Zeigt nun die Probe eine Eignung als Lasermedium, so

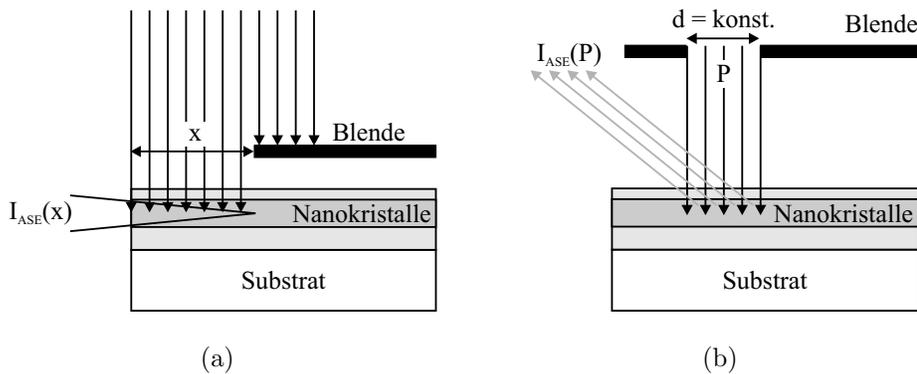


Abb. 6.33: Schematische Messaufbauten zur Bestimmung der ASE. (a) Messung der ASE-Intensität als Funktion der Anregungslänge, (b) Messung der ASE-Intensität als Funktion der Anregungsleistung.

erhält man für die Steigung der Kurve einen Wert größer eins, d.h. der Zusammenhang zwischen Eingangs- und Ausgangssignal ist nichtlinear.

Für verschiedene nanokristalline Systeme [56, 57, 58, 59] wurde ein solcher superlinearer Zusammenhang gefunden, mit einer Einbettung des Systems in einen Resonator kann dann eine Lasertätigkeit nachgewiesen werden [60, 61, 62].

Bei den hier diskutierten CdSe-Proben ist eine Messung mit obigem Aufbau nicht realisierbar, da aus geometrischen Gründen beim Kryostaten eine seitliche Aufnahme des aus der Schicht kommenden Signals nicht möglich ist. Daher wurde die in Kap. 3.4.5 beschriebene Aufbau verwendet und anstatt einer linienförmigen Beleuchtung der Probe kam eine scheibenförmige zum Einsatz. Im Gegensatz zu oben beschriebener Messanordnung wird hier nicht die Anregungslänge, sondern die Anregungsleistung variiert (schematischer Aufbau siehe Abb. 6.33(b)). Dies ermöglicht ebenfalls eine Analyse des Systems bezüglich eines nichtlinearen Verhaltens der Intensität.

Für die Messungen wurde eine maximale Pumpleistung von 1 mW eingestellt. Niedrigere Leistungen wurden durch entsprechende Filter im Strahlengang erreicht, damit die Einstellungen des Lasers nicht geändert werden mussten und so ein stabiler Betrieb während der Messdauer gewährleistet war. Insgesamt konnte damit ein Leistungsbereich zwischen 10 nW bis 1 mW realisiert werden.

Aus Abb. 6.34(a) gehen die PL-Spektren einer Probe mit einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 1.02 hervor. Die thermische Nachbehandlung erfolgte bei 800 °C für eine Dauer von 32 min. Bereits ab einer Anregungsleistung von 100 nW ist ein Spektrum messbar. Zu erkennen sind die Phononenrepliken des bei 1.755 eV

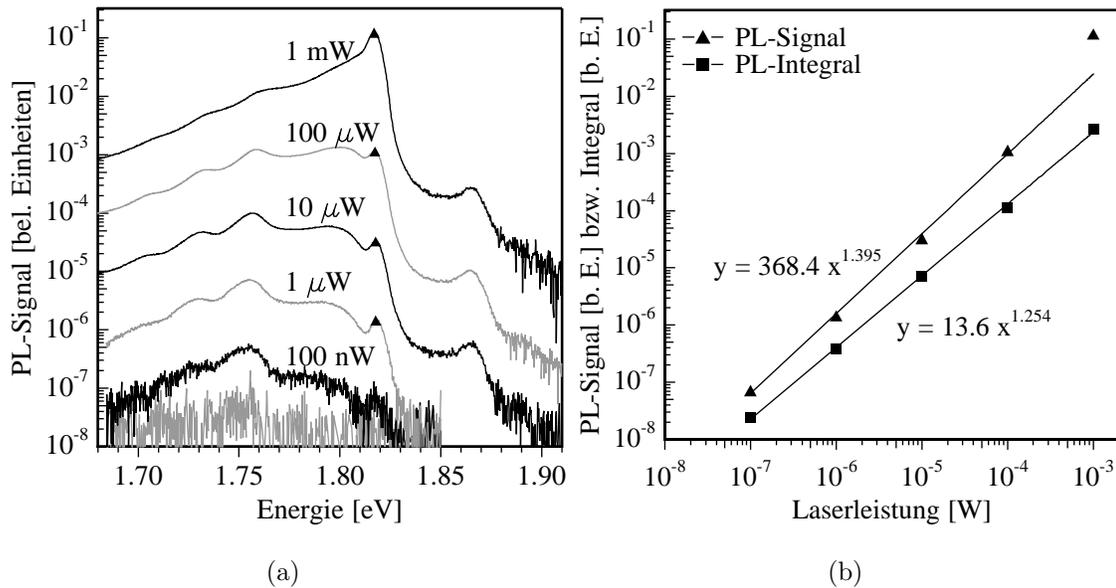


Abb. 6.34: (a) zeigt die PL-Spektren für verschiedene Anregungsleistungen einer bei 15 K gemessenen Probe, die bei 800 °C für 32 min getempert wurde. Die implantierte Se-Dosis beträgt 4.8×10^{16} at/cm², das Cd:Se-Verhältnis 1.02. In (b) sind die Peakhöhen (der untersuchte Peak ist in (a) gekennzeichnet) bzw. das Integral des PL-Signals als Funktion der Laserleistung dargestellt. Die Werte sind jeweils mit einer Potenzfunktion $y = a * x^b$ angefitet.

liegenden Peaks. Bei 1.865 eV zeigt das PL-Signal das Quanten-Confinement kleiner CdSe-Kristallite. Mit Ausnahme des Peaks bei 1.818 eV, der stärker wächst als die anderen, ändert sich das Spektrum mit Erhöhung der Pumpleistung nicht. Trägt man die Höhe dieses Peaks als Funktion der Laserleistung auf, ergibt sich der in Abb. (b) dargestellte Verlauf. Um eine Nichtlinearität festzustellen, wurden die Messwerte für einen Leistungsbereich zwischen 10⁻⁷ bis 10⁻⁴ W mit einer Potenzfunktion gefittet. Der Exponent liegt bei 1.395 und ist damit deutlich über eins, d.h. die Peakhöhe wächst mit der Laserleistung überproportional an, so dass es sich hierbei um ASE handelt. Für eine Anregungsleistung von 1 mW ist sogar noch eine sehr viel größere Zunahme zu erkennen: Mit Verzehnfachung der Pumpleistung steigt das Signal an dieser Stelle um mehr als das Hundertfache an. Der Grund für diesen starken Anstieg könnte mit einem Förster-Übergang zusammenhängen, bei welchem es zu einem elektronischen Energietransfer von den kleinen zu den großen Nanokristallen kommt [63]. Wie XRD-Messungen zeigen, ist der mittlere Durchmesser der Präzipitate relativ groß (siehe Tab. 6.5). Dennoch sind, wie aus der PL-Messung hervorgeht, auch kleine Kristallite vorhanden. Da eine Ausdiffusion bei dieser Tem-

peratur vergleichsweise moderat ausfällt, muss im implantierten Bereich noch relativ viel CdSe vorliegen und damit befinden sich die kleinen und großen Präzipitate in unmittelbarer Nachbarschaft (vgl. auch TEM-Aufnahmen in Abb. 6.14). Ein Transfer ist demzufolge möglich, was wiederum zu einer Verstärkung der spontanen Emission führt. Um letztendlich Klarheit über die Ursache für diesen Effekt zu erhalten, müssten zeitaufgelöste und Absorptionsmessungen vorgenommen werden.

Dass eine verstärkte spontane Emission nicht allein auf einen bestimmten optischen Übergang bzw. einen Peak beschränkt ist, beweist die zweite Kurve in Abb. 6.34(b). Hier ist das integrierte PL-Signal gegen die Laserleistung aufgetragen. Ein Fit der Messwerte ergibt ebenfalls einen Exponenten größer eins, der aber ca. 10% unterhalb des für den Peak ermittelten liegt. Damit lässt sich für den gesamten Lumineszenzbereich eine verstärkte spontane Emission nachweisen, die allerdings etwas geringer ausfällt als für den einzelnen Peak.

In Abb. 6.35 sind die Exponenten der Fits für alle untersuchten Proben zusammengestellt, wobei als Datenpunkte das jeweilige Integral des PL-Signals verwendet wurde. Die Lumineszenzmessungen wurden bei 15 K durchgeführt. Generell lassen sich die Proben in zwei Gruppen einteilen: Schichten mit einem Exponenten größer 1.1 und kleiner 1.1. Nur bei Proben mit einem Exponenten größer als 1.1 ist eine Veränderung des Spektrums mit Erhöhung der Anregungsleistung zu erkennen, d.h. ein Peak bildet sich dann, analog zu Abb. 6.34(a), besonders heraus. Liegt dagegen der Exponent unterhalb von 1.1, so ist zwar die ASE nur schwach ausgeprägt, aber gleichmäßig auf das komplette Spektrum verteilt, d.h. das Verhältnis der verschiedenen Peaks zueinander bleibt dabei konstant. Ein Indiz für den Zusammenhang zwischen der ASE und einem Förster-Übergang liefern die Abb. (a), (b) und (d). Der Exponent ist jeweils dann am größten, wenn auch im PL-Spektrum eine Existenz von kleinen Nanokristallen in Form eines Quanten-Confinement nachgewiesen werden kann.

Generell findet sich ein großer Exponent für niedrige implantierte Cd:Se-Verhältnisse kleiner 1.1. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Intensitäten der PL-Untersuchungen, so ergibt sich an diesen Stellen eine eher geringe Lumineszenzausbeute. Offenbar zeigen Proben mit einer guten PL-Effizienz nur eine geringe ASE, während dagegen ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis von eins bzw. eine leichte Se-Überstöchiometrie zu einer hohen ASE führt, die Proben dabei aber nur mäßig leuchten. Die Ursachen für diese Zusammenhänge sind noch nicht geklärt und bedürfen weiterer Untersuchungen.

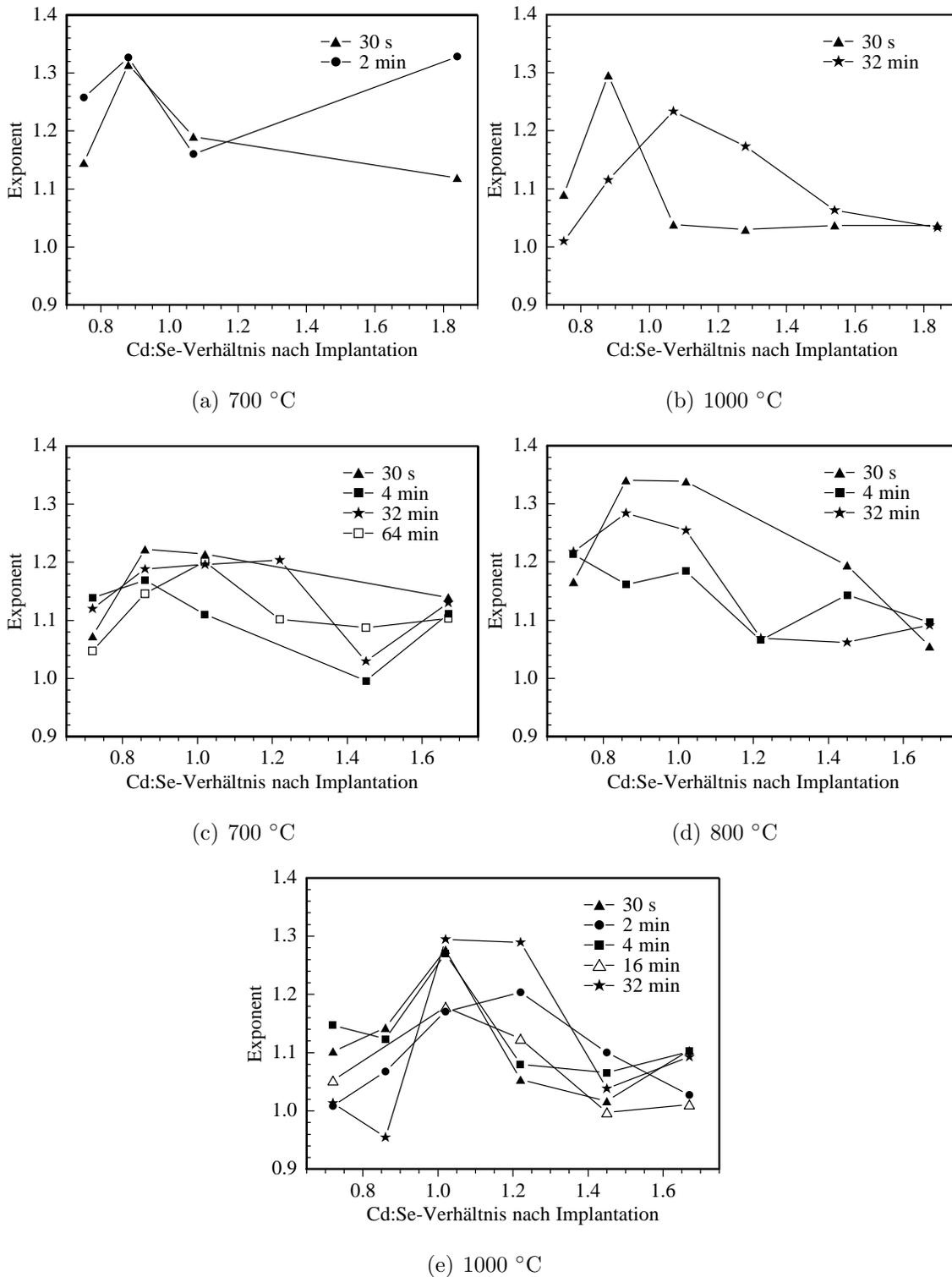


Abb. 6.35: Exponenten b der Potenzfunktion $y = a * x^b$, die an die Datenpunkte, analog zu Abb. 6.34(b), angepasst wurden. Als Datenbasis wurde das integrierte PL-Signal verwendet. Die Lumineszenzmessungen erfolgten bei 15 K. Die in (a) und (b) gezeigten Ergebnisse stammen von Proben mit einer implantierten Se-Dosis von 2.7×10^{16} at/cm². In (c)-(e) beträgt die implantierte Se-Dosis 4.8×10^{16} at/cm². Die verschiedenen Temperbedingungen gehen aus den Abbildungen hervor.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der strukturellen und optischen Eigenschaften von ionenstrahlsynthetisierten CdSe-Nanokristallen in SiO₂. Dazu wurde ein spezieller Probenhalter entwickelt, der es ermöglicht auf einem Wafer ein Dosis- und Stöchiometrieraster der zu implantierenden Elemente Cadmium und Selen zu verwirklichen. So lassen sich unter identischen Implantationsbedingungen verschiedene Cd:Se-Verhältnisse sowie unterschiedliche Gesamtdosen der Elemente realisieren. Während einer anschließenden thermischen Nachbehandlung wird die Bildung der CdSe-Nanokristalle initiiert. Mittels geeigneter Wahl der Parameter Temperatur und Temperaturzeit lassen sich verschiedene strukturelle und optische Eigenschaften der CdSe-Schichten erzielen.

Für die Implantation wurden zwei Se-Dosiswerte verwendet: eine niedrige mit 2.7×10^{16} at/cm² und eine hohe mit 4.8×10^{16} at/cm². Ausgehend von diesen beiden Dosen wurden diejenigen des Cadmiums derart angepasst, dass nach der Implantation Proben mit einem Cd:Se-Verhältnis zwischen 0.65 (= Selen überstöchiometrisch) und 2.02 (= Cd überstöchiometrisch) vorlagen. Um während des Prozesses Diffusion und Kristallitbildung zu unterbinden, erfolgte die Implantation bei einer Temperatur von ca. 91 K. Anschließend wurden die Proben bei Atmosphärendruck unter Argon bei 700 bis 1000 °C zwischen 30 s und 64 min lang getempert.

In dieser Arbeit konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass es durch die starke Cadmium- und Selenübersättigung im implantierten Bereich bereits bei einer Temperatur von 700 °C und einer Temperaturzeit von 30 s zu einer Bildung von CdSe-Nanokristallen unabhängig von Dosis und Stöchiometrie kommt. Es ist somit nur ein geringes thermisches Budget für die Synthese nötig. Für Proben mit niedriger Dosis erreichen die Nanokristalle dabei einen mittleren Durchmesser von ca. 4 nm. Dieser steigt mit Dosis, Temperatur und Zeit auf bis zu 50 nm an.

Während der thermischen Nachbehandlung kommt es zu einer teilweisen Ausdiffusion von CdSe an die Oberfläche, wo dieses dann verdampft. Dabei ist die Menge abhängig von der implantierten Dosis und Stöchiometrie. Proben mit der niedrigen Se-Dosis weisen einen prozentual geringeren Verlust als Proben mit der hohen Se-Dosis auf. RBS-Untersuchungen belegen einen direkten Zusammenhang zwischen dem CdSe-Verhältnis und der ausdiffundierten Dosis. Besonders stark ist der Materialverlust für eine Cd-Überstöchiometrie, d.h. Cadmium fungiert als eine Art „Flussmittel“, welches Selen mit an die Oberfläche transportiert.

Diese Beobachtung wird durch SIMS-Analysen bestätigt. Um die einzelnen Effekte voneinander abseparieren zu können, wurden Vergleichsproben erstellt, die entweder nur Cadmium oder nur Selen enthalten. Selen zeigt selbst bei einer hohen Temperatur von 1000 °C und einer langen Temperzeiten von 32 min nur eine sehr geringe Diffusion, wohingegen Cadmium bereits bei 800 °C und 30 s stark diffundiert. Liegen nun beide Elemente gemeinsam in der Schicht vor, wird die Immobilität des Selens durch das Cadmium aufgehoben, indem es sofort zu Beginn des Temperns im Implantationsbereich zu einer Bildung von CdSe-Dimeren kommt. Deren Diffusionskonstante ist vergleichbar mit der des Cadmiums. Damit erklärt sich die Stöchiometrieabhängigkeit der Ausdiffusion von CdSe, da je nach vorliegendem Cd:Se-Verhältnis mehr oder weniger Selen zur Oberfläche transportiert wird.

Durch die hohe Diffusionskonstante der Dimere ergibt sich bereits bei niedrigen Temperaturen und genügend langen Zeiten eine Diffusion von CdSe bis an die SiO₂/Si-Grenzfläche in einer Tiefe von 500 nm. Am Ende der thermischen Nachbehandlung, wenn die Temperatur fällt, kommt es während der Ostwaldreifung zu einer Strukturierung der Konzentrationstiefenverteilung, d.h. es tritt eine Selbstorganisation auf. Dabei bilden sich Bänder von Nanokristallen in verschiedenen Tiefen aus, deren Breite, Abstand und Anzahl abhängig von der Temperbedingung und der implantierten Stöchiometrie ist. Besonders ausgeprägt ist eine solche Struktur für ein implantiertes Cd:Se-Verhältnis von 1.67 bei einer Se-Dosis von 4.8×10^{16} at/cm² zu beobachten. Die thermische Nachbehandlung erfolgte bei einer Temperatur von 800 °C für 32 min. In den SIMS-Messungen sind dann drei Oszillationen in der Konzentrationstiefenverteilung zu erkennen. Wird das Cd:Se-Verhältnis verändert, so treten nur noch geringe bis gar keine Oszillationen mehr auf. Genauere Untersuchungen zeigen einen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Probe und der daraus resultierenden Diffusionskonstante, die sich wiederum in einer Variation der Wellenlänge der Oszillation äußert. Darüber hinaus geben die SIMS-Messungen

einen Hinweis auf eine Abhängigkeit der Ausprägung der Oszillationen von der Prozessführung beim Tempern. Dabei spielt die Abkühldauer, die den Materialtransport und damit u.a. die Amplitude der Oszillationen beeinflusst, eine entscheidende Rolle. Zusätzliche Experimente zur systematischen Analyse des Einflusses der Prozessführung auf die Selbstorganisation sollten hier weitere Klarheit bringen.

Mittels TEM wurden die Proben hinsichtlich ihrer morphologischen Eigenschaften charakterisiert. Für kurze Temperzeiten bei niedrigen Temperaturen liegt in den Schichten eine nahezu monomodale Größenverteilung der Präzipitate vor. Mit Erhöhung der Temperatur auf 1000 °C bildet sich dann im Bereich der Implantation bereits nach 30 s eine bimodale Verteilung aus: Kleine Ausscheidungen mit Durchmessern unter 10 nm umgeben sehr große Ausscheidungen mit einer Größe von bis zu 100 nm. Der bei den RBS-Untersuchungen beobachtete Materialverlust lässt sich auf eine Ausdiffusion der großen CdSe-Präzipitate zurückführen, so dass Hohlräume in der Matrix zurückbleiben. Ferner konnten je nach Temperbedingung kristalline Ausscheidungen an der SiO₂/Si-Grenzfläche nachgewiesen werden. Damit lassen sich mittels der Ionenimplantation und einer entsprechenden thermischen Nachbehandlung Nanokristalle erzeugen, die sich in einem definierten Abstand zur inneren Grenzfläche in einer defektfreien Matrix befinden. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass sich die Morphologie dieser Präzipitate mit Hilfe einer geeigneten Wahl der Prozessführung beeinflussen lässt.

Eine starke Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von den Cd:Se-Verhältnissen konnte mittels Photolumineszenzmessungen nachgewiesen werden. Dabei wurde eine besonders intensive Lumineszenz für Proben mit einer implantierten Cd:Se-Stöchiometrie von ca. 1.2 beobachtet. Dies lässt sich mit einer Oberflächenpassivierung der Nanokristalle erklären, die einen Zerfall der Exzitonen, z.B. an Defekten an der Kristallit/Matrix-Grenzfläche, über nicht strahlende Übergänge unterbindet. Diese Passivierung erfolgt durch überschüssiges Cadmium, welches sich während des Temperns auf die Oberfläche der Nanokristalle legt. Die mit Abstand stärkste Lumineszenz wurde für eine Temperbedingung von 1000 °C bei 30 s gemessen. Obwohl die hier verwendeten CdSe-Materialmengen sehr gering sind, leuchtet die Probe wesentlich intensiver als ein zum Vergleich gemessener CdSe-Einkristall. Dies beweist die Bedeutung der Passivierung für die Steigerung der Lumineszenzausbeute.

Für Proben mit niedriger implantierter Se-Dosis und kleinen Kristallitdurchmessern lässt sich ein Quantum-Confinement belegen. Dies tritt generell nur bei Proben mit einem Se-Überschuss auf, da Selen eine Diffusion und damit das Wachs-

tum der Nanokristalle während der Ostwaldreifung behindert. Die Verschiebung der Exzitonenlinie, im Vergleich zu der eines Einkristalls, lässt sich auf Grund des Confinements auf ca. 30 meV beziffern. Wegen der geringen Blauverschiebung handelt es sich hierbei nur um ein schwaches Confinement. Ein starkes, wie die Theorie für solche Kristallitgrößen vorgibt, konnte in den PL-Spektren nicht nachgewiesen werden. Folglich ist davon auszugehen, dass Exzitonen mit einem starken Confinement bei diesen Proben nicht strahlend zerfallen und Linien im Spektrum daher nicht auftreten. Absorptionsmessungen würden hier Klarheit schaffen.

Um die CdSe-Schichten hinsichtlich ihrer Eignung als laseraktives Medium zu charakterisieren, wurde das PL-Signal in Abhängigkeit von der Anregungsleistung gemessen und dahingehend untersucht, ob sich ein nichtlinearer Zusammenhang ergibt. Dabei wurde zum ersten Mal eine verstärkte spontane Emission (ASE) an CdSe-Nanokristallen nachgewiesen, die mittels Ionenimplantation synthetisiert wurden. Dieser Effekt konnte für beinahe alle untersuchten Proben beobachtet werden. Hierbei treten besonders hohe Exponenten der Verstärkung vor allem für Schichten mit einem implantierten Cd:Se-Verhältnis von 1:1 bzw. bei einer Se-Überstöchiometrie auf. Ursache für diese Superfluoreszenz ist wahrscheinlich die Kombination der großen Kristallite mit den in nächster Nähe liegenden kleinen, welche Erstere über einen Förster-Übergang pumpen. Auf Grund der starken Konzentrationsgradienten, die sich durch die Synthese mittels Ionenimplantation ergeben, kann eine solche Kombination von kleinen in direkter Nachbarschaft von großen Präzipitaten realisiert werden. Ein nächster Schritt wäre es, die Schichten mit den größten Verstärkungen in einen Resonator einzubetten, um eine Lasertätigkeit beobachten zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Ionenimplantation in Kombination mit einer thermischen Nachbehandlung eine erfolgreiche Methode ist, um CdSe-Nanokristalle in SiO_2 zu synthetisieren. Darüber hinaus erwies sich ein kombinatorischer Ansatz, bei dem vor allem das Cd:Se-Verhältnis variiert wurde, als besonders lohnend. Denn die meisten der beobachteten Effekte wurden für Cd:Se-Stöchiometrien abseits einer 1:1-Zusammensetzung gefunden. Damit bietet sich die kombinatorische Ionenstrahlsynthese in Verbindung mit einer „fast-screening“-Methode als ein wirkungsvolles Mittel an, um die Eigenschaften neuer Materialien effizient zu erforschen und hinsichtlich ihrer technischen Relevanz zu charakterisieren.

Literaturverzeichnis

- [1] A.L. Rogach, A. Sussha, F. Caruso, *Adv. Mater.* **12** (2000) 333.
- [2] A. Polman, *Nature Materials* **1** (2002) 10.
- [3] K.J. Vahala, *Nature* **424** (2003) 839.
- [4] D. Bertram, H. Weller, *Physik Journal* **2** (2002) 47.
- [5] J. Stangl, T. Schüllli, H. Metzger, G. Bauer, *Physik Journal* **3** (2004).
- [6] E.A. Fitzgerald, L.C. Kimerling, *MRS Bulletin* April (1998) 39.
- [7] L. Canham, *Nature* **408** (2000) 411.
- [8] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82** 3 (1997) 909.
- [9] M.L. Bronegersma, A. Polman, K.S. Min, T. Tambo, H.A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **72** 20 (1998) 2577.
- [10] S. Tiwari, J.A. Wahl, H. Silva, F. Rana, J.J. Welser, *Appl. Phys. A* **71** 4 (2000) 403.
- [11] A. Polman, F.C.J.M. van Veggel, *J. Opt. Soc. Am. B* **21** 5 (2004) 871.
- [12] P.G. Kik, A. Polman, S. Libertino, S. Coffa, *J. Lightwave Tech.* **20** (2002) 834.
- [13] C. Sifuentes, Y.O. Barmenkov, A.N. Starodumov, V.N. Filippov, A.A. Lipovskii, *Opt. Eng.* **39** 8 (2000) 2182.
- [14] Y.A. Ono, *Encyclopedia of Applied Physics* **5** (1993) 295.

- [15] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: New Series IV/5c*, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1993.
- [16] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 10. Auflage, Oldenburg Verlag, München - Wien, 1993, S. 101.
- [17] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik: Neue Serie III/6*, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1971.
- [18] B. Wunderlich, H.C. Shu., *J. Cryst. Growth* **48** (1980) 227.
- [19] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: New Series III/17b*, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1982.
- [20] H.G. Francois-Saint-Cyr, F.A. Stevie, J.M. McKinley, K. Elshot, L. Crow, K.A. Richardson, *J. Appl. Phys.* **94** 12 (2003) 7433.
- [21] J.C. Mikkelsen, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **45** 11 (1984) 1187.
- [22] T. Takahashi, S. Fukatsu, K.M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi, K. Shiraishi, *J. Appl. Phys.* **93** 6 (2003).
- [23] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: New Series III/33B1*, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1999.
- [24] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: New Series IV/19A* Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1999.
- [25] S. Reiss, K.H. Heinig, *Nucl. Instr. Meth. B* **102** (1995) 256.
- [26] H.H. Hohmann, Dissertation, Universität Göttingen (1974).
- [27] S. Reiss, K.H. Heinig, *Nucl. Instr. Meth. B* **84** (1994) 229.

- [28] S. Reiss, K.H. Heinig, R. Weber, *Mat. Res. Soc. Proc.* **316** (1994).
- [29] A.D. Yoffe, *Adv. in Phys.* **51** 2 (2002) 799.
- [30] Al.L. Efros, A.L. Efros, *Soviet Phys. Semicond.* **16** (1982) 772.
- [31] L. Bányai, S.W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots*, World Scientific, Singapore - New Jersey - London - Hong Kong, 1993.
- [32] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4403.
- [33] I. Großhans, H. Karl, B. Stritzker, *Mat. Sci. Eng. B* **101** (2003) 212.
- [34] I. Großhans, H. Karl, B. Stritzker, *Nucl. Instr. Meth. B* (2003) in Druck.
- [35] I. Großhans, H. Karl, B. Stritzker, *Mat. Res. Soc. Symb. Proc* (2003) in Druck.
- [36] H. Karl, I. Großhans, W. Attenberger, M. Schmid, B. Stritzker, *Nucl. Instr. Meth. B* **178** (2001) 126.
- [37] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, San Diego (1978).
- [38] L.R. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth. B* **15** (1986) 227.
- [39] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, New York (1974).
- [40] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184** (1969) 383.
- [41] W. Hipp, *Ionenstrahlsynthese und Photolumineszenzeigenschaften nanokristalliner CdSe-Ausscheidungen*, Diplomarbeit, Universität Augsburg (2001).
- [42] M. Luppi, S. Ossicini, *Mat. Sci. Eng. B* **101** (2003) 34.
- [43] D.W. Brown, R.G. Musket, Z.A. Munir, *Appl. Phys. Lett.* **57** (25) (1990) 2651.
- [44] W. Schlosser, J.K.N. Lindner, M. Zeitler, B. Stritzker, *Nucl. Instr. Meth. B* **147** (1999) 267.

- [45] E. Cattaruzza, G. Battaglin, R. Polloni, T. Cesca, F. Gonella, G. Mattei, C. Maurizio, P. Mazzoldi, F. D'Acapito, F. Zontone, R. Bertoncello, *Nucl. Instr. Meth. B* **148** (1991) 1007.
- [46] Landolt-Börnstein, *Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen: 1. Teil, Mechanisch-thermische Zustandsgrößen*, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1971.
- [47] K.A. Dmitrenko, L.V. Taranencko, S.G. Shevel, A.V. Marinchenko, *Sov. Phys. Semicond.* **19** (1985) 487.
- [48] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yazeva, A.V. Rodina, Al.L. Efros, *J. Opt. Soc. Am. B* **10** (1993) 100.
- [49] E. Degoli, S. Ossicini, D. Barbato, M. Luppi, E. Pettenati, *Mat. Sci. Eng. B* **69-70** (2000) 444.
- [50] D.V. Talapin, A.L. Rogach, I. Mekis, S. Haubold, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Coll. Surf. A* **202** (2002) 145.
- [51] J. Taylor, T. Kippeny, S.J. Rosenthal, *J. Clust. Sci.* **12** 4 (2001) 571.
- [52] M. Nirmal, L. Brus, *Acc. Chem. Res.* **32** (1999) 407.
- [53] L. Xu, K. Chen, H.M. El-Khair, M. Li, X. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **172** (2001) 84.
- [54] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York - London - Paris - Tokyo - Hong Kong - Barcelona - Budapest, 1992.
- [55] K.L. Shaklee, R.E. Nahory, R.F. Leheny, *J. Lumin.* **7** (1973) 284.
- [56] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, F. Priolo, *Nature* **408** (2000) 440.
- [57] C. Lingk, G. von Plessen, J. Feldmann, K. Stock, M. Arzberger, G. Böhm, M.-C. Amman, G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **76** 24 (2000) 3507.

- [58] N.M. Lawandy, R.M. Balachandran, A.S.L. Gomes, E. Sauvain, *Nature* **368** (1994) 436.
- [59] L. Dal Negro, C. Cazzanelli, Z. Gaburro, P. Bettotti, L. Pavesi, F. Priolo, G. Franzo, D. Pacifici, F. Iacona, *Towards the first silicon laser*, NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003.
- [60] H. Cao, J.Y. Xu, S.-H. Chang, S.T. Ho, *Phys. Rev. E* **61** 2 (2000) 1985.
- [61] A.V. Malko, A.A. Mikhailovsky, M.A. Petruska, J.A. Hollingsworth, H. Htoon, M.G. Bawendi, V.I. Klimov, *Appl. Phys. Lett.* **81** 7 (2002) 1303.
- [62] H. Cao, Y.G. Zhao, S.T. Ho, E.W. Seelig, Q.H. Wang, R.P.H. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **82** 11 (1999) 2278.
- [63] C.R. Kagan, C.B. Murray, M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **54** 12 (1996).

Danksagung

All denjenigen, die auf die eine oder andere Weise ihren Beitrag zum Gelingen meiner Arbeit geleistet haben, möchte ich an dieser Stelle ein ganz herzliches Dankeschön sagen, wohl wissend, dass echte Dankbarkeit sich nicht in Worte fassen lässt und schon gar nicht auf zwei Seiten Papier Platz finden kann.

Mein besonderer Dank geht an:

- ... Prof. Dr. Bernd Stritzker, der mir bei der Bearbeitung dieses neuen Themas sein Vertrauen entgegenbrachte und mir bei der Verwirklichung meiner Ideen stets sämtliche Freiheiten ließ. Unter harmonischen Arbeitsbedingungen an einem Lehrstuhl der tausend Möglichkeiten war der kreativen Forschung keine Grenze gesetzt.
- ... Dr. Helmut Karl, der an der interessanten und vielseitigen Auswahl des Themas maßgeblichen Anteil trägt, mir in all den Jahren in einem erfolgreichen Zwei-Mann-Team nicht nur kollegial, sondern vor allem auch freundschaftlich tatkräftig zur Seite stand, jederzeit ein offenes Ohr für große und kleine Problemchen jeglicher Art hatte und in unzähligen fruchtbaren Diskussionen Lösungsansätze und Denkanstöße bieten konnte. Nicht zuletzt sein Engagement und seine intensive Durchsicht der Arbeit trugen zum Gelingen derselben bei.
- ... Dipl.-Phys. Walter Hipp für die Vorarbeiten zum Thema auf dem Gebiet der Ionenstrahlsynthese von CdSe-Nanokristallen, seine Mithilfe beim Aufbau der PL-Anlage sowie gemeinsam mit Dipl.-Phys. Peter Huber für die vielen Diskussionen.
- ... Dr. Hadwig Sternschulte, von deren fundiertem Wissen über PL-Spektren ich in so mancher Diskussion profitieren durfte und die stets eine plausible Erklärung für alle möglichen Phänomene parat hatte.
- ... Dr. habil. Jörg Lindner, Dipl.-Phys. Frank Hörmann und Dipl.-Phys. Maik

- Häberlein, meine TEM-Leidensgenossen, die in vielen Diskussionen alle Probleme rund ums TEM mit mir zu lösen versuchten.
- ... Dr. Matthias Schreck für die Instandhaltung des oftmals eigenwilligen Spektrometers der PL-Anlage.
 - ... Dipl.-Phys. Götz Thorwarth, für die ERDA-Messungen und den gemeinsamen Kampf gegen alle Probleme, die sich aus der Betreuung der Rechner am Lehrstuhl ergaben.
 - ... Dipl.-Phys. Sascha Schreiber, der sich in unzähligen Kaffeepausen als sehr geduldiger Zuhörer erwies und in Gesprächen zum Thema „alles, was zwei Räder und einen Motor hat“ wiederholt zur Ablenkung von meinem Frust beitragen konnte.
 - ... meine langjährigen Zimmerkollegen Dr. Thomas Kraus und Dr. Bernhard Wörz für die freundschaftliche Atmosphäre, die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen, die für manches Problem zur Lösung beitrugen, und ihr Engagement als Sekretäre bei der Entgegennahme meiner Anrufe. Ein ganz herzliches Dankeschön vor allem an Berny für seine schier grenzenlose Geduld bei der Justage der Guinier-Anlage.
 - ... Dipl.-Ing. Wolfgang Reiber für seine Unterstützung bei der TEM-Präparation der Proben und beim Kalibrieren des RBS-Systems sowie die Bedienung des Ionenbeschleunigers. Wolfgang Brückner für die Bedienung des Implanters und sein Durchhaltevermögen auch bei langen CdSe-Implantationszeiten.
 - ... meine langjährigen Zimmernachbarn Dr. Jürgen Gerlach, Dr. Stephan Six und Dr. Axel Wenzel, die mir stets freundschaftlich und hilfsbereit verbunden waren und von denen ich in unzähligen Diskussionen physikalischer oder profaner Art unheimlich viel gelernt und profitiert habe.
 - ... die gesamte Feinmechanische Werkstatt, die mich bei der Entwicklung des Probenhalters mit Rat und Tat unterstützte und durch viele konstruktive Vorschläge zur Verwirklichung dieses Projekts beitrug sowie die Elektronische Werkstatt für die Hilfe bei der Automatisierung des PL-Messplatzes.
 - ... alle namentlich nicht erwähnten ehemaligen und aktiven Mitarbeiter des Lehrstuhls IV für die einmalige Atmosphäre und Zusammenarbeit. Unvergessen werden auch die gemeinsamen Aufenthalte in Sion bleiben.
 - ... meine liebe Frau Angelika, für die großartige Unterstützung und ihre unendliche Geduld.

Publikationsliste des Autors

I. Großhans, K. Volz, W. Ensinger, B. Rauschenbach

Synthesis of buried silicon oxide layers by water plasma immersion implantation
Nucl. Instr. Meth. B **155** (1999) 67.

H. Karl, I. Großhans, W. Attenberger, M. Schmid, B. Stritzker

Buried ZnTe nanocrystallites in thermal SiO₂ on silicon synthesized by high dose ion implantation
Nucl. Instr. Meth. B **178** (2001) 126.

I. Großhans, H. Karl, B. Stritzker

Combinatorial synthesis of ZnTe nanocrystals in SiO₂ on silicon by ion implantation
Nucl. Instr. Meth. B **190** (2002) 865.

H. Karl, I. Großhans, A. Wenzel, B. Stritzker, R. Claessen, V.N. Strocov, G.E. Cirilin, V.A. Egorov, N.K. Polyakov, Yu.B. Samsonenko, D.V. Denisov, V.M. Ustinov, Zh.I. Alferov

Stoichiometry and absolut atomic concentration profiles obtained by combined Rutherford backscattering spectroscopy and secondary-ion mass spectroscopy: InAs nanocrystals in Si
Nanotechnology **13** (2002) 631.

K.Y. Gao, H. Karl, I. Großhans, W. Hipp, B. Stritzker

Comparative study of as-implanted and pre-damaged ion-beam-synthesized ZnS nanocrystallites in SiO₂
Nucl. Instr. Meth. B **196** (2002) 68.

H. Karl, W. Hipp, I. Großhans, B. Stritzker

Ion beam synthesis of buried CdSe nanocrystallites in SiO₂ on (100)-silicon
Mat. Sci. Eng. C **19** (2002) 55.

I. Großhans, H. Karl, B. Stritzker

Advanced apparatus for combinatorial synthesis of buried II-VI nanocrystals by ion implantation

Mat. Sci. Eng. B **101** (2003) 212.

W. Hipp, H. Karl, I. Großhans, B. Stritzker

Quantum confinement in CdSe-nanocrystallites synthesized by ion implantation

Mat. Sci. Eng. B **101** (2003) 318.

I.D. Desnica-Frankovic, U.V. Desnica, P. Dubcek, M. Buljan, S. Bernstorff, H. Karl, I. Großhans, B. Stritzker

Ion beam synthesis of buried Zn-VI quantum dots in SiO₂ – grazing incidence small-angle X-ray scattering studies

J. Appl. Cryst. **36** (2003) 439.

I. Großhans, H. Karl, B. Stritzker

Combinatorial ion implantation – a smart technique applied to synthesize CdSe-nanocrystals

Nucl. Instr. Meth. B im Druck.

I. Großhans, H. Karl, B. Stritzker

Synthesis and Screening of Materials Libraries of Buried Compound Semiconductors by Ion Beam Implantation

Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **804** (2003).

H. Karl, I. Großhans, B. Stritzker

Self Organized Compound Semiconductor Nanocrystallite Distributions in SiO₂ on Silicon Synthesized by Ion Implantation

Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **794** (2003).

H. Karl, I. Großhans, B. Stritzker

Combinatorial Ion Beam Synthesis of Semiconductor Nanoclusters
Measurement Science and Technology, eingereicht.