

Positionsgenaue Ionenstrahlsynthese von CdSe
Nanokristalliten und deren Kopplung an
nanophotonische Resonatoren

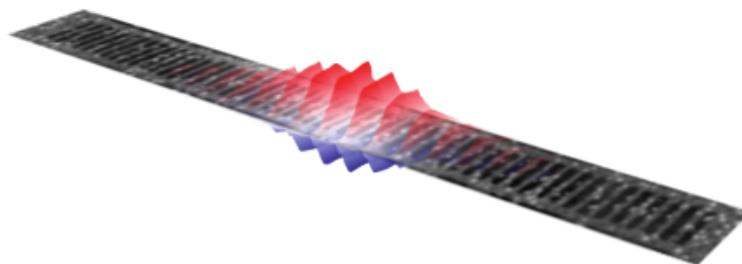
Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

Eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der
Universität Augsburg

von

Hans Moritz Mangold

Augsburg, 04.10.2016



Erstgutachter: Prof. Dr. Hubert Krenner
Zweitgutachter: Apl. Prof. Dr. Helmut Karl
Datum der mündlichen Prüfung: 19.12.2016

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Abstract	iii
1. Einleitung - Stand der Forschung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Eigenschaften von Cadmium-Selenid	5
2.2. Photolumineszenz	7
2.3. Niedrigdimensionale Halbleiter	11
3. Positionsgenaue Ionenstrahlsynthese von CdSe Nanokristalliten	15
3.1. Prozesse vor der Implantation	17
3.2. Implantation	19
3.3. Prozesse nach der Implantation	21
3.3.1. Kristallsynthese durch Diffusionsprozesse	21
3.4. Fabrikation von Schattenmasken durch Trockenätzverfahren	27
3.4.1. Reaktives Ionenätzen	27
3.4.2. Post-Implant-Prozesse der Proben mit Si-Maske	30
4. Materialuntersuchungen	35
4.1. Raman-Spektroskopie	35
4.2. Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS)	38
4.3. Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie	41
4.3.1. Implantproben mit Chrom-Maske	41
4.3.2. Implantproben mit Silizium-Maske	43
4.3.3. Implantproben mit Chrom-Maske für photonische Resonatoren	44
4.3.4. Zusammenfassung der Materialuntersuchungen	46
5. Optische Untersuchung positionsgenau implantierter CdSe Nanokristallite	47
5.1. Versuchsaufbau	47
5.2. Proben mit Chrom-Schattenmaske	51
5.3. Proben mit Silizium-Schattenmaske	61
5.4. Zusammenfassung der optischen Untersuchungen positionsgenau im-	
plantierter CdSe-NCs	63

6. Nanophotonische Resonatoren	65
6.1. Elektrodynamische Beschreibung	66
6.2. Photonische Bandlücke und Nanokavität	67
6.3. Wechselwirkung zwischen Licht und Materie	72
6.4. FDTD-Simulation von eindimensionalen photonischen Resonatoren . .	76
7. Fabrikation und optische Charakterisierung nanophotonischer Resonatoren	83
7.1. Fabrikation der nanophotonischen Resonatoren	83
7.2. Zeitintegrierte PL-Messungen	87
7.3. Zeitaufgelöste PL-Messungen	95
7.4. Leistungsabhängige PL-Messungen	100
7.5. Zusammenfassung der Messungen an photonischen Resonatoren	107
8. Ausblick	109
A. Parameter der Probenfabrikation	111
A.1. Belichtungsschema für die Elektronenstrahlolithographie	111
A.2. Parameter der Ätzverfahren und der Implantation	116
B. Statistik der Aperturdurchmesser	119
C. Ellipsometer	121
Literatur	123
Danksagung	133
Lebenslauf	135

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der positionsgenauen Synthese von quantenpunktartigen Cadmiumselenid-Nanokristalliten (CdSe-NC-QDs) in einer SiO₂-Matrix. Der erste Teil behandelt die Synthese über aufeinanderfolgende Ionenimplantation von Se- und Cd-Atomen durch Aperturen einer Chrom-Schattenmaske im Submikrometerbereich mit anschließendem schnellem thermischen Ausheilen. Dabei kommen zwei verschiedene Fluenzen mit gleichem Verhältnis zur Anwendung. Die CdSe-NCs werden im Anschluss auf ihre strukturellen und optischen Eigenschaften hin untersucht. Für kleine Aperturdurchmesser und Fluenzen $< 1.2 \times 10^{16} \text{ At cm}^{-2}$ kann eine Blauverschiebung des Photolumineszenz-Signals beobachtet werden, was für die bevorzugte Synthese kleiner Nanokristalle (NCs) im Vergleich zu hohen Fluenzen oder unstrukturierter NC-Synthese spricht. Messungen in kleinsten Aperturen zeigen optisch aktive NCs, welche eine Blauverschiebung von bis zu 77 meV aufweisen, was einem Kristalldurchmesser von $d_{NC} \approx 11 \text{ nm}$ entspricht. Ebenso konnte das Blinken, generiert durch das dynamische Binden und Freigeben von Ladungsträgern in Oberflächendefekten, auch von chemisch synthetisierten CdSe-NC-QDs gut bekannt, gemessen werden.

Durch die Umstellung des Maskenmaterials auf Silizium konnte die Reproduzierbarkeit und Anisotropie der Aperturen durch das Anwenden von Trockenätzverfahren erheblich verbessert werden. Aufgrund von veränderten Bedingungen im Herstellungsprozess weisen die durch Si-Aperturen synthetisierten CdSe-NCs Unterschiede zu den durch Cr-Aperturen implantierten CdSe-NCs auf. Die Unterschiede sowie deren Ursachen können in weiterführenden Arbeiten untersucht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, CdSe-NCs sowohl räumlich als auch spektral an eindimensionale photonische Resonatoren mit Nanokavität zu koppeln. Die Resonatoren werden dafür nachträglich in unstrukturiert implantierte Bereiche mit unterschiedlichen Fluenzen durch Trockenätzverfahren fabriziert. Für niedrige Fluenzen können Resonanzenergien über einen Spektralbereich von 300 meV bei tiefen Temperaturen sowie bei Raumtemperatur beobachtet werden, welche Gütefaktoren von bis zu $Q = 3000$ besitzen. Bei tiefen Temperaturen kann eine schwache Licht-Materie-Kopplung erreicht werden, was zu einer Erhöhung der spontanen Emissionsrate der CdSe-NCs mit Purcell-Faktoren von bis zu fünf führt. Für hohe Anregungsleistungen tritt eine Blauverschiebung der Resonanzenergie aufgrund eines Anschmelzens sowie einer geringen Änderung der dielektrischen Funktion durch die hohe Ladungsträgerdichte auf. Die Erhöhung des Purcell-Faktors auf bis zu sieben weist auf eine verbesserte Kopplung der CdSe-NCs an die Kavität nach der Behandlung mit hoher Anregungsleistung hin.

Abstract

This thesis presents the site-selective synthesis of cadmium selenide nanocrystal quantum dots (CdSe-NC-QDs) in a SiO₂ matrix. In the first part, the NC-QDs are produced by sequential ion beam implantation of Se- and Cd-ions through submicrometer apertures of a chromium mask followed by a rapid thermal annealing step. In this process, two different fluences with the same ratio are used. The samples get prospected for their structural and optical characteristics. For small apertures and low fluences $< 1.2 \times 10^{16} \text{ At cm}^{-2}$, a blue shift of the photoluminescence emission energy of the CdSe-NCs can be seen. This indicates a preferred formation of small NCs compared to high fluences or unstructured implantations. Measurements in the smallest apertures show optically active NCs with a blueshift up to 77 meV, which corresponds to NCs with a diameter of $d_{NC} \approx 11 \text{ nm}$. There could also be measured the characteristic intermittency, created from the dynamical binding and release of the carriers by surface traps, what's well known from chemically synthesised CdSe-NC-QDs.

The reproducibility of the apertures and their anisotropy could be improved successfully by changing the mask material to silicon, what enables anisotropic dry etching. The NCs implanted through Si-apertures differ from those synthesised with a Cr-mask caused by modified fabrication conditions. The differences as well as their sources can be analysed in future works.

In the second part of the thesis, a successfully spatial and spectral coupling of the CdSe-NC-QDs to one-dimensional photonic resonators can be shown. The resonators are subsequently fabricated by dry etching from unstructured implantations with different fluences. For low fluences, resonance modes in a spectral range of 300 meV and quality factors up to $Q = 3000$ can be measured at both low and room temperature. For low temperatures, the CdSe-NCs and the resonator are in the weak coupling regime with an enhancement of the spontaneous emission rate, showed by Purcell-factors up to five. For high excitation energies, the mode experiences a blueshift due to the melting of the nanocavity and a small change of the dielectric function induced by the high concentration of carriers. After the treatment with high excitation power, the enhancement of the Purcell-Factor up to seven indicates a better coupling of the NC-QDs to the cavity.

1. Einleitung - Stand der Forschung

Halbleiternanostrukturen wie Nanokristalle (NCs) und Quantenpunkte (QDs) sind nicht nur für die Grundlagenforschung interessant, sondern sind auch Gegenstand der aktuellen Forschung der Industrie. Durch die steigenden Ansprüche an Auflösung und Farbqualität von Displays steigen auch die Anforderungen an die für die Bauteile verwendeten Materialien. In Verbindung mit LEDs können durch NCs und QDs Displays mit sehr hohen Qualitäten erreicht werden. Einfache Herstellungsmethoden zeichnen diese ebenso aus wie die Möglichkeit der Fabrikation flexibler Displays, was vor allem im Bereich der Mobiltelefone für großes Interesse sorgt [1–5]. Führende Hersteller setzen aus diesen Gründen zunehmend auf Quantenpunkte [6, 7]. Ein weiterer großer Forschungsbereich ist die Maximierung des Wirkungsgrades von Solarzellen, welche für den erfolgreichen Vollzug der Energiewende eine sehr große Rolle spielen. Bei der Erforschung des sog. Photon Harvesting spielen II-IV-Verbindungshalbleiter wie Cadmiumselenid (CdSe) aufgrund ihrer großen Bandlücke eine wichtige Rolle [8–10]. Dies ermöglicht, im Gegensatz zu anderen Halbleitern wie z. B. Galliumarsenid (GaAs), die Abdeckung des sichtbaren Spektralbereichs. Da QDs ein diskretes Spektrum besitzen, welches aufgrund der Quantisierung abhängig vom Durchmesser ist, lässt sich die Absorption sowie die Emission der QDs über deren Ausdehnung einstellen [11, 12]. CdSe-QDs bzw. NCs können durch selbst organisiertes Wachstum synthetisiert werden. Diese Methode besitzt jedoch den Nachteil, dass die gewonnenen NCs durch weitere Prozesse passiviert werden müssen. Aufgrund von Oberflächendefekten und deren zufällige Besetzung von Ladungsträgern kommt es zu sogenanntem Blinking [13, 14]. Dies, sowie die Oxidation der Kristalloberfläche, kann die Lumineszenz vollständig unterdrücken. Eine weitere Methode zur Synthese von CdSe-NCs ist die Ionenimplantation. Diese ist eine etablierte Technik, um die optischen sowie elektronischen Eigenschaften von Halbleitern zu modifizieren, da sie es ermöglicht, jedes Element des Periodensystems in ein Substrat einzubringen [15, 16]. Durch einen anschließenden Ausheilsschritt lassen sich so durch Ostwaldreifung CdSe-NCs innerhalb einer SiO₂-Matrix synthetisieren [17, 18]. Die NCs sind damit automatisch durch die umgebende Trägermatrix passiviert, weshalb kein weiterer Schritt zur Unterbindung der defektgebundenen Emission notwendig ist. Aus diesem Grund sind die auf diese Weise synthetisierten NCs sehr interessant für aktive optische Medien wie Filter und Emittter. Der Einfluss von implantierter Fluenz, Stöchiometrie sowie Ausheiltemperatur auf die optischen und strukturellen Eigenschaften von CdSe-NCs aus großflächigen Implantationen wurde bereits ausführlich untersucht [18–22]. Für diese Arbeit sind dabei vor allem die Ergebnisse, welche die Kristallgröße und die optischen Eigenschaften

betreffen, ausschlaggebend. Hohe Fluenzen begünstigen die Bildung großer NCs. Eine Überstöchiometrie von Cd verstärkt dabei die Lumineszenz, da es als Passivierungsmittel dient und Gitterdefekte an der Grenzfläche zwischen Kristall und umgebender SiO_2 -Matrix besetzt, was nichtstrahlende Übergänge unterbindet. Da Cd andererseits auch als Flussmittel dient, bevorzugt ein Se-Überschuss die Bildung kleinerer NCs, für welche ein schwacher Quantisierungseffekt nachgewiesen werden konnte. Ausgehend von diesen Ergebnissen konnte in einer dieser Arbeit vorausgehenden Diplomarbeit gezeigt werden, dass es möglich ist, mit genügend geringen Fluenzen CdSe-NCs positionsgenau durch vorher auf die Probe synthetisierte Schattenmasken aus Chrom zu implantieren [23]. Dabei konnte eine Aufspaltung der Energiezustände durch die Quantisierung gemessen werden. Ziel dieser Arbeit ist es, die optischen Eigenschaften der synthetisierten CdSe-NCs durch die positionsgenaue Implantation zu beeinflussen, um die Energie der Photonen in Abhängigkeit des Aperturdurchmessers der Schattenmaske gezielt über die Bandlückenenergie E_g des Volumenmaterials CdSe zu schieben. Weiter können CdSe-NCs als laseraktives Medium eingesetzt werden, indem man sie mit weiteren optischen Medien koppelt. Eine etablierte Methode für eine solche Kopplung bieten nanophotonische Resonatoren. Diese bestehen aus einer periodischen Anordnung von Materialien mit verschiedenen Brechungsindizes, wodurch analog zu Festkörperkristallen eine photonische Bandlücke entsteht [24]. Aus diesem Grund bezeichnet man solche Strukturen, vor allem im zwei- und dreidimensionalen Bereich, auch als photonische Kristalle. Aufgrund der photonischen Bandlücke können solche Strukturen als Bandpassfilter eingesetzt werden. In der Natur ist dies z. B. an den Farben der Flügel von Schmetterlingen oder Käfern zu beobachten [25, 26]. Durch deren Aufbau werden nur bestimmte Frequenzen reflektiert, weshalb die Flügel, je nach Betrachtungswinkel, in anderen Farben erscheinen. Eine andere praktische Anwendung stellt die Fabrikation von Lichtquellen dar. Dies ist möglich, indem man einen Defekt in die periodische Anordnung des Resonators einbaut, wodurch eine Mode innerhalb der photonischen Bandlücke entsteht. Durch die richtige Anpassung an die Emissionsenergie von Emitttern im Resonator kann so eine Kopplung erzeugt werden. Für das in dieser Arbeit verwendete Materialsystem CdSe bringen eindimensionale nanophotonische Resonatoren die passenden Eigenschaften mit sich. Sie zeigen hervorragende Kopplungseigenschaften für verschiedene Materialsysteme wie GaAs mit integrierten InAs QDs, SiO_2 mit eingebetteten Si NCs oder in der Reflektivität mit Si ohne die Kopplung an eingebettete NCs. [27–32]. Durch die Ankopplung der NCs kann somit eine immense Steigerung der spontanen Emissionsrate bis hin zum Lasern erreicht werden. CdSe besitzt eine Übergangsenergie im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums. Dies macht es sehr interessant für die Kombination mit solchen eindimensionalen nanophotonischen Resonatoren aus SiO_2 , was zugleich als Trägermaterial für die Nanokristallsynthese durch Ionenimplantation verwendet werden kann. Ein solcher Nanoresonator, wie er in dieser Arbeit verwendet wird, ist auf dem Titelbild dargestellt. Die implantierten CdSe-NCs sind als weiße Punkte innerhalb der

dunkler erscheinenden SiO_2 -Matrix zu erkennen. In der Mitte des Resonators ist das schwingende elektrische Feld dargestellt. Da die NCs bereits in die Matrix eingebettet sind, können solche gekoppelte Systeme ohne umständliche Zwischenprozesse durch Ätzen in großflächig implantierte Bereiche fabriziert werden. Dies ermöglicht neuartige Lichtquellen über einen weiten Spektralbereich. Zudem besitzt CdSe im Gegensatz zu anderen Halbleitern wie z. B. GaAs oder InAs den Vorteil, dass aufgrund der hohen Exzitonen-Bindungsenergie eine Lumineszenz auch bei Raumtemperatur beobachtet werden kann, was es für Bauelemente zusätzlich interessant macht. Durch die positionsgenaue Implantation besteht weiterhin die Möglichkeit, CdSe-NCs nur im Zentrum der Resonatoren zu platzieren. Dies ermöglicht glattere Kanten des Resonators, was die Reflexionen und damit die Intensität der Moden erhöht. In dieser Arbeit werden eindimensionale nanophotonische Resonatoren mit rechteckigen Aussparungen, sog. Leiterstrukturen, in die vorher implantierten Bereiche fabriziert. Für eine genaue Analyse der Resonatoren in Kombination mit dem Materialsystem CdSe kommen Proben mit sehr hohen und sehr niedrigen Implantationsfluenzen zur Anwendung.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für das Verständnis der folgenden Versuche notwendigen Grundlagen erläutert. Dies sind die Eigenschaften des verwendeten Materials Cadmiumselenid, das Prinzip der Photolumineszenz und die Quantisierung der Zustände mit Abnahme des Kristallradius. Ein grundlegendes Verständnis von Halbleitern wie das Zustandekommen der Bänder wird vorausgesetzt. Es ist ausführlich in vorhergehenden Arbeiten [23] bzw. in der Fachliteratur [33–35] beschrieben. Eine Einführung in die Grundlagen des zweiten Teils der Arbeit, den photonischen Resonatoren mit Nanokavität, folgt in Kapitel 6.

2.1. Eigenschaften von Cadmium-Selenid

Cadmiumselenid (CdSe) ist ein II-VI-Halbleiter, der sich aus dem Übergangsmetall Cadmium (II. Nebengruppe) und Selen (VI. Hauptgruppe) zusammensetzt. Seine stabilste Form ist die hexagonale Wurtzit-Struktur [36], die in Abb. 2.1 b) dargestellt ist. Es handelt sich um einen direkten Halbleiter. Die Bandlückenenergie am Γ -Punkt beträgt 1.84 eV bei 1.8 K [36]. Dies bedeutet, dass die durch Anregung emittierte Strahlung im sichtbaren Spektralbereich liegt, was für praktische Anwendungen sehr interessant ist. Aufgrund der steigenden Wechselwirkung zwischen Phononen und Elektronen bei steigender Temperatur ist die Bandlücke temperaturabhängig. Sie verringert sich mit ansteigender Temperatur. Der Wert für eine bestimmte Temperatur lässt sich mit der empirischen Formel von Varshni [37] berechnen:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{T^2 \delta}{\theta + T} \quad (2.1)$$

Dabei sind $E_g(0)$ die Temperatur bei 0 K und δ bzw. θ Konstanten mit $\delta = 17 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$ bzw. $\theta = 1150 \text{ K}$ [36]. Damit ergeben sich für die niedrigsten Übergänge Bandlückenenergien von $E_g(8.5) = 1.839 \text{ eV}$ bzw. $E_g(300) = 1.734 \text{ eV}$. Zudem spaltet sich das Valenzband am Γ -Punkt aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung des Kristallfeldes in drei Subbänder A, B und C auf.

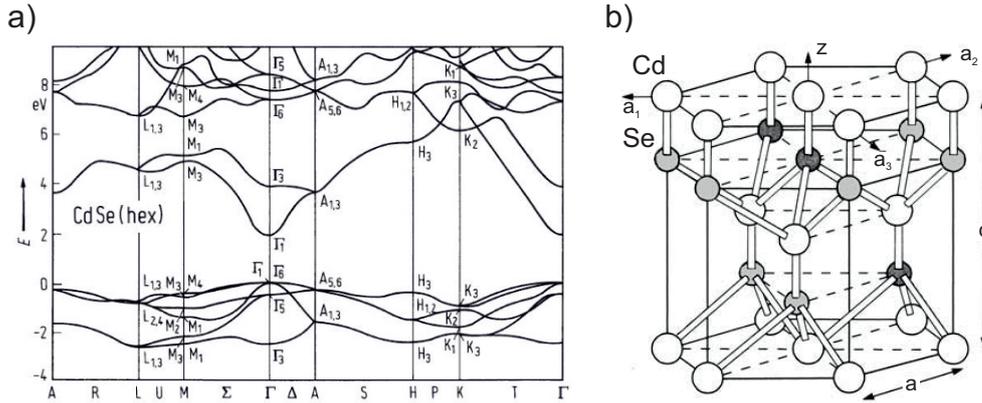


Abb. 2.1.: a) Bandschema von CdSe [36]. Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum liegen direkt übereinander. b) Hexagonale Wurzitstruktur nach [33].

Übergang	Energie (eV)	Bindungsenergie (meV)	Zustand
E_{gx}^A ($n=1, \Gamma_5^T$)	1.826 (1.6 K)		freies Exziton
E_{gx}^B ($n=1$)	1.851 (1.6 K)		
E_{gx}^C ($n=1$)	2.259 (1.6 K)		
		11.4	Exziton-Bindungsenergie
		26.4	LO-Phonon-Energie

Tab. 2.1.: Übergangsenergien des Exzitons der drei Subbänder sowie Bindungsenergien von Exziton und Wechselwirkungsenergie mit dem LO-Phonon [36, 38]

Die Übergangsenergien der Sub-Bänder sind in Tabelle 2.1 zu ersehen. Dabei ist zu beachten, dass es sich hierbei um die Übergangsenergien des freien Exzitons handelt. Des Weiteren sind die Exziton-Bindungsenergie sowie die Energie des LO-Phonons angegeben, welche bei der experimentellen Betrachtung in Abschnitt 5.2 auftreten. Bei der Herstellung von CdSe über die Ionenimplantation spielt die Zusammensetzung eine wichtige Rolle, was durch die implantierten Fluenzen von Cadmium bzw. Selen bestimmt werden kann [18, 19, 39]. Dies hat sowohl Einfluss auf die Kristallbildung während der Synthese als auch auf die optischen Eigenschaften der gebildeten Kristalle. Ursache ist der große Unterschied in der Diffusionskonstanten von Cd und Se. Während Cd sehr mobil ist, benötigt Se zuerst die Dimer-Bildung zu CdSe. Das Dimer besitzt ebenfalls eine sehr hohe Diffusionskonstante. Cd-Überschuss begünstigt daher die Bildung großer Nanokristalle (NCs). Ebenso hat er Einfluss auf die optischen Eigenschaften. Überschüssiges Cd setzt sich an der Grenzfläche zwischen NC und umgebender SiO₂-Matrix in auftretende Oberflächendefekte. Diese Passivierung verhindert nichtstrahlende Übergänge, was zu einer Erhöhung der Lumineszenz durch strahlende Rekombination führt. Ein Ziel dieser Arbeit besteht darin, möglichst klei-

ne NCs mit einer hohen Rate an strahlenden Übergängen zu synthetisieren. Da diese beiden Aspekte jeweils durch hohe bzw. niedrige Fluenzen von Cd begünstigt werden, muss ein entsprechender Kompromiss in der Wahl der Fluenz getroffen werden.

2.2. Photolumineszenz

Das gängige Modell eines Halbleiters besteht aus Bändern, wobei man das höchste mit Elektronen besetzte als Valenzband (VB) und das niedrigste unbesetzte als Leitungsband (LB) bezeichnet. Diese sind, wie im Bänderschema von CdSe in Abb. 2.1 a) zu sehen ist, durch die Bandlückenenergie E_g getrennt. Führt man den Elektronen Energie zu, können sie durch die Anregung in einen Zustand des LB gebracht werden, von welchem sie anschließend durch Abgabe von Energie wieder zurück ins VB übergehen. Findet diese Anregung und das Relaxieren über die Absorption und Emission von Photonen statt, spricht man von Photolumineszenz. Durch das Messen der Energie der emittierten Photonen können Eigenschaften wie die Größe der Bandlücke des Halbleiters experimentell bestimmt werden. In Abb. 2.2 a) ist dieser Prozess schematisch für einen direkten Halbleiter im k-Raum dargestellt. Vor der Anregung befinden sich die Elektronen (rote Kugeln) im energetisch niedrigeren VB mit der Energie E_1 . Führt man ihnen nun ausreichend Energie in Form von Photonen zu, können diese ins LB gelangen. Für ihre Energie gilt [34]:

$$E_2 = E_1 + \hbar\omega \quad (2.2)$$

E_2 ist dabei die Energie des Elektrons nach der Absorption eines Photons mit Energie $\hbar\omega$. Daraus wird ersichtlich, dass die Absorption nur möglich ist, sofern die Energie des Photons größer als die Bandlückenenergie, d.h. $\hbar\omega > E_g$, ist. Die Übergänge finden, wie in Abb. 2.2 a) durch den violetten und orangen Pfeil dargestellt, nahezu senkrecht im k-Raum statt. Während der Wellenvektor eines Photons mit $\frac{2\pi}{\lambda}$ von dessen Wellenlänge abhängt, ergibt sich der Wellenvektor des Elektrons mit $\frac{\pi}{a}$ aus der Gitterkonstante des Kristalls. Da sich die Gitterkonstante und die Wellenlänge um mehrere Größenordnungen unterscheiden, kann der Impuls des Photons, welcher vom Wellenvektor abhängt, vernachlässigt werden. Dieser Sachverhalt kommt im Abschnitt 4.1 zur Raman-Spektroskopie noch einmal zur Sprache. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, handelt es sich bei CdSe um einen direkten Halbleiter, d.h. LB-Minimum und VB-Maximum liegen im k-Raum direkt am Γ -Punkt übereinander. Für indirekte Übergänge, d.h. solche, bei denen Minimum und Maximum von LB und VB nicht unmittelbar übereinander am Γ -Punkt im k-Raum liegen, ist aufgrund des schwachen Impulses der Photonen ein Phonon für den Übergang notwendig, welches den Impuls liefert. Durch den Übergang des Elektrons ins LB entsteht im VB eine positiv geladene, unbesetzte Zustand, auch Loch genannt. Sind Elektron und Loch durch ihre gegenseitige Coulomb-Wechselwirkung miteinander gebunden, spricht man von einem Exziton, wobei man ihren Abstand als Exziton-Radius bezeichnet. Ist der Radius im

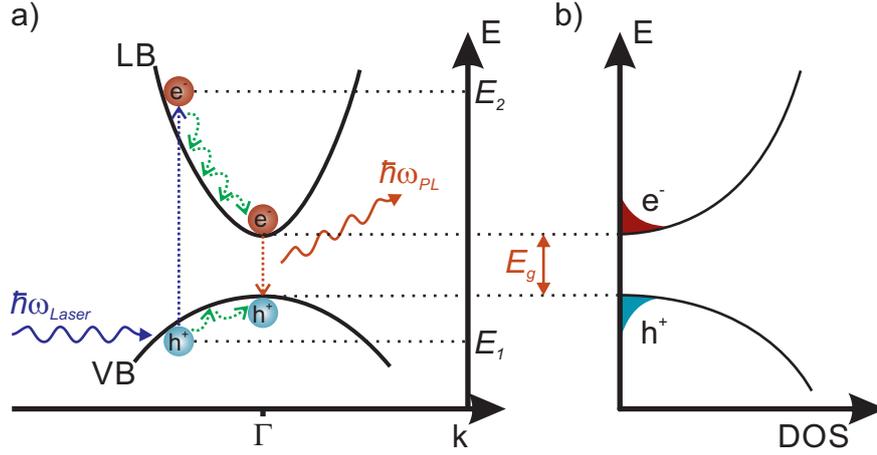


Abb. 2.2.: a) Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse der Photolumineszenz im reziproken Raum und b) der Zustandsdichte. Die Elektronen werden um die Energie der Photonen des Lasers aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben, wodurch ein Loch entsteht. Elektronen und Löcher relaxieren unter Abgabe von Phononen zur Bandkante, wo sie unter Emission eines Photons rekombinieren. Die Dichte der Elektronen und Löcher (rote und blaue Bereiche in b) ist aufgrund der Boltzmann-Verteilung temperaturabhängig, wodurch die Bandkante mit steigender Temperatur "aufweicht".

Bereich der Gitterkonstante, handelt es sich um stark gebundene Exzitonen, auch Frenkel-Exzitonen genannt. Sie besitzen Bindungsstärken von bis zu 1 eV. Im Gegensatz dazu werden Exzitonen, deren Radius sehr viel größer als die Gitterkonstante ist, als freie Exzitonen oder Wannier-Mott-Exzitonen bezeichnet. Ihre Bindungsenergie beträgt ~ 0.01 eV. Aufgrund des großen Radius der freien Exzitonen im Vergleich zur Gitterkonstante kann die Atomstruktur und damit das Gitterpotential als räumlich homogener Hintergrund für die Bewegung der Exzitonen gesehen werden. Dies ermöglicht es, das Exziton über das Bohrsche Modell des Wasserstoffatoms zu beschreiben. Die Bindungsenergie des n -ten Energieniveaus ergibt sich dadurch aus:

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_e} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} = -\frac{R_X}{n^2} \quad (2.3)$$

Dabei ist $\mu = (m_e^* \cdot m_h^*) / (m_e^* + m_h^*)$ die reduzierte Masse des Exzitons mit den effektiven Massen $m_{e,h}^*$ von Elektron und Loch, ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante, $R_H = 13.6$ eV die Rydberg-Konstante von Wasserstoff, R_X die Exziton-Rydberg-Konstante und $n \in \mathbb{N}$ die Quantenzahl. Für kleine Wellenvektoren können die Bänder am Γ -Punkt als parabolisch angenommen werden (siehe Abb. 2.1 a). Durch die effektiven Massen können Elektronen und Löcher analog zu freien Elektronen beschrieben werden. Die effektiven Massen lassen sich über die Dispersionsrelation herleiten. Für CdSe ergeben sich die Werte $m_e^* = 0.12 \cdot m_0$ für Elektronen bzw. $m_h^* = 0.45 \cdot m_0$ für Löcher [36]. Analog zum Wasserstoffatom lässt sich der Radius eines Exzitons bestimmen durch:

$$r_n = \frac{m_e}{\mu} \epsilon_r n^2 a_H = n^2 a_X \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet a_H den bohrschen Radius des Wasserstoffatoms und a_X den Exzitonen-Bohrradius.

Die bisherige Betrachtung beschränkte sich auf den Übergang eines einzelnen Elektrons, was einen vereinfachten, idealisierten Fall darstellt. Bei einer realen Anregung durch einen Laser ist dies aufgrund der hohen Anzahl an Elektronen im Kristall nicht mehr der Fall. Es werden viele Elektronen angeregt. Der Übergang der Elektronen aus einem Zustand $|\psi_1\rangle$ im VB zu einem Zustand $|\psi_2\rangle$ im Leitungsband kann in der Quantenmechanik durch die zeitabhängige Störungstheorie genähert werden. Das Störpotential stellt mit $H' = -\vec{p}_e \cdot \vec{\epsilon}_{Photon}$ eine elektromagnetische Welle dar. Dabei ist \vec{p}_e der elektrische Dipol der Atome und $\vec{\epsilon}_{Photon}$ das elektrische Feld der Photonen. Das elektrische Feld kann dabei durch eine ebene Welle beschrieben werden. Ist das Störpotential sehr klein, kann man die Wahrscheinlichkeit der Übergänge, welche durch das Störpotential verursacht werden, durch Fermi's Goldene Regel ausdrücken [34, 40, 41]:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 g(\hbar\omega) \quad (2.5)$$

Dabei ist W die Übergangsrage, $M = \langle 2|H'|1\rangle$ das Übergangsmatrixelement, welches durch die externe Störung beschrieben wird und $g(\hbar\omega)$ die Zustandsdichte der Elektronen im LB. Diese kann aufgrund der parabolischen Krümmung der Bänder als wurzelförmig angenommen werden. Bei optischen Frequenzen kann man annehmen, dass aufgrund ihrer geringen Masse nur die Elektronen leicht genug sind, um der Anregung durch die Welle zu folgen. Ebenso kann man davon ausgehen, dass sich das elektrische Feld aufgrund des Größenunterschiedes zwischen Wellenlänge der Anregung ($\sim 1 \mu\text{m}$) und Atomdurchmesser nicht wesentlich über der Ausdehnung eines Atoms ändert. Die einzelnen Komponenten des elektrischen Feldes können daher als linear betrachtet werden und ändern sich nicht innerhalb dieser Größenskala. Fermi's Goldene Regel kommt bei der Behandlung der Licht-Materie-Wechselwirkung in Abschnitt 6.3 mit anderem Matrixelement und anderer Zustandsdichte erneut zur Anwendung.

Für die weitere Betrachtung der Bandübergänge ist es sinnvoll, die Übergangswahrscheinlichkeit mit einer Ratengleichung zu verbinden. Dies ermöglicht es, die Anzahl der Zustände über die Zeit zu beschreiben. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist durch die Einsteinkoeffizienten gegeben. [34, 35]. Für die Absorption gilt:

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}N_1u(\omega) \quad (2.6)$$

Dabei ist $N_1(t)$ die Zahl der Atome im Zustand 1 zur Zeit t , B_{12} der Einstein-B-Koeffizient des Übergangs und $u(\omega)$ die spektrale Energiedichte des elektromagnetischen Feldes. Zusammen mit Fermi's Goldener Regel ergibt dies für die Übergangswahrscheinlichkeit der Absorption:

$$W_{12} = B_{12} = \frac{\pi}{3\epsilon_0\hbar^2} |\vec{p}_{12}|^2 \quad (2.7)$$

Nach der Absorption relaxieren die angeregten Elektronen im LB bzw. unbesetzte Zustände im VB zu Energien nahe der Bandkante. Die Energie wird dabei über mehrere Prozesse, z. B. über Wechselwirkung mit Phononen oder über Streuung an Gitterdefekten, abgegeben. Die Zeitskala für die Relaxation zu den Bandkanten liegt im Bereich von Picosekunden und ist damit wesentlich kürzer als die Lebensdauer eines Elektron-Loch-Paares, welche im Bereich von Nanosekunden liegt. Aus diesem Grund finden vor der Relaxation an die Bandkanten keine Übergänge vom LB ins VB statt. In Abb. 2.2 b) ist die Zustandsdichte eines Volumenkristalls nach dem Relaxieren von Elektronen und Löchern zu den Bandkanten schematisch dargestellt. Im VB und LB sind die Besetzung der verfügbaren Zustände durch die Flächen eingezeichnet. Für kleine Ladungsträgerdichten und die damit verbundene geringe Besetzung der Zustände kann diese Verteilung über die Boltzmann-Statistik genähert werden.

Analog zur Relaxation in den Bändern treten auch für die Rekombination zwischen den Bändern mehrere Prozesse auf. Man spricht von nichtstrahlender Emission, wenn das Elektron vom LB ohne die Emission eines Photons ins VB übergeht. Die Energie geht hier z. B. durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung bei genügend hohen Temperaturen oder durch die Streuung an Oberflächendefekten des NCs in andere Formen über. Entsteht beim Übergang ein Photon mit Energie $\hbar\omega_{PL} \approx E_g$ spricht man von spontaner Emission. Das Elektron kann auch durch Absorption eines weiteren Photons ins VB übergehen, was der stimulierten Emission entspricht. Für die Übergangsrate der spontanen Emission gilt:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad (2.8)$$

Dabei bezeichnet A den Einstein-A-Koeffizient der spontanen Emission und N_2 die Anzahl der Atome im angeregten Zustand 2. Aus Gleichung 2.8 wird ersichtlich, dass die Anzahl der emittierten Photonen sowohl von der Übergangswahrscheinlichkeit als auch von der Anzahl N_2 der angeregten Zustände abhängt. Die Lösung dieser Ratengleichung lautet:

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-A_{21}t} \equiv N_2(0)e^{-\frac{t}{\tau_R}} \quad (2.9)$$

Dies ergibt die Lebensdauer der strahlenden Rekombination:

$$\tau_R = \frac{1}{A_{21}} \quad (2.10)$$

Aufgrund der temperaturabhängigen Ladungsträgerverteilung in den Bändern ist das durch die spontane Emission messbare Energiespektrum um $\sim k_bT$ verbreitert.

Es ist zu beachten, dass in die Gleichungen 2.9 und 2.10 nur die strahlenden Übergänge der spontanen Emission eingehen. Nichtstrahlende Übergänge, wie z. B. durch Streuung der Ladungsträger an Oberflächendefekten des NCs, sind dabei nicht berücksichtigt. Ein Verhältnis von strahlender und nichtstrahlender Emission kann durch die Effizienz η_R ausgedrückt werden, was der Lichtausbeute entspricht. Zusätzlich zur Lebensdauer der strahlenden Rekombination τ_R muss dafür auch die Lebensdauer der

nichtstrahlenden Rekombination τ_{NR} berücksichtigt werden. Für die Effizienz η_R ergibt dies:

$$\eta_R = \frac{A_{21}N_2}{N_2(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}} \quad (2.11)$$

Die maximale Effizienz wird also für $\tau_R \ll \tau_{NR}$ erreicht. Wie die Wahrscheinlichkeit des Übergangs durch Absorption kann auch die Wahrscheinlichkeit der Emission über Fermi's Goldene Regel ausgedrückt werden [35]. Das Übergangsmatrixelement setzt sich ebenfalls zusammen aus Dipolmoment und elektrischem Feld. Dieses ist über alle Raumrichtungen orientiert, weshalb eine Mittelung möglich ist. Zusammen mit der Zustandsdichte von Photonmoden im freien Raum ergibt dies eingesetzt in Fermi's Goldene Regel:

$$W_{21} = A_{21} = \frac{\omega^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} |\vec{p}_{12}|^2 \quad (2.12)$$

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Formalismen beziehen sich auf Volumenhalbleiter. Reduziert sich die Ausdehnung des Halbleiters, hat dies auch Einfluss auf dessen optische Eigenschaften, worauf im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

2.3. Niedrigdimensionale Halbleiter

Halbleiter, auf die die Eigenschaften aus den vorherigen Abschnitten zutreffen, verfügen über eine große räumliche Ausdehnung im Vergleich zur Gitterkonstante und werden als Volumenhalbleiter bezeichnet. Dies ist in Abb. 2.3 a) schematisch dargestellt, wobei die schwarzen Kugeln die Atome des Kristalls beschreiben. Die Ausbreitung der Exzitonen ist hier aufgrund ihrer geringen Größe im Vergleich zu den Abmessungen des Kristalls nicht beschränkt. Sie können sich frei bewegen. Die Größe des Exzitons ist wie in Formel 2.4 beschrieben durch den Exzitonen-Bohrradius a_X gegeben. Für den Grundzustand von Exzitonen in CdSe berechnet sich dieser zu $a_X = 5.4 \text{ nm}$ [34]. Dies ändert sich mit der Reduzierung der räumlichen Ausdehnung des Halbleiters, wodurch man einen Nanokristall (NC) erhält. Dieser besteht, im Gegensatz zum Volumenhalbleiter, nur noch aus einigen 10.000 Atomen. Im Extremfall, einem nulldimensionalen Nanokristall, spricht man von einem Quantenpunkt (QD). In Abb. 2.3 a) ist dies durch den grün hinterlegten Bereich dargestellt. Nähert sich der Durchmesser des NC dem Bohrradius der Exzitonen, werden diese in ihrer Ausbreitung eingeschränkt. Dies führt zur Quantisierung der Zustände, wodurch man diskrete Energieniveaus erhält. Im Folgenden soll die Quantisierung am Beispiel eines eindimensionalen Quantentopfs mit unendlich hohen Wänden näher erläutert werden, wie in Abb. 2.3 b) schematisch dargestellt. Die Bewegung des Exzitons ist dabei in z-Richtung durch das Potential eingeschränkt. Für den Fall der unendlich hohen Potentialwände wird ihr Zustand durch eine Wellenfunktion der Form $\Psi \propto \sin(\pi n z/d)$ beschrieben. Ausgangspunkt ist nun die zeitunabhängige Schrödingergleichung [35]:

$$E_n \psi_n(r) = \hat{H} \psi_n(r) \quad (2.13)$$

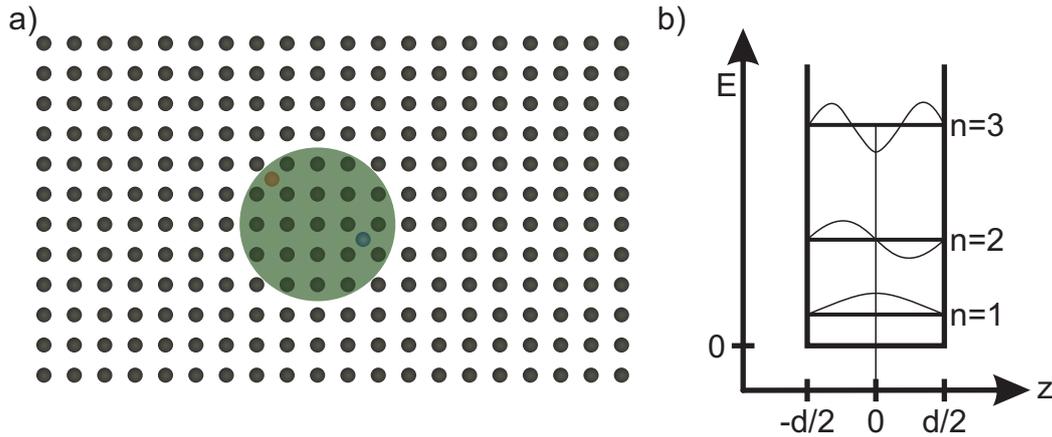


Abb. 2.3.: a) Schematische Darstellung der Einschränkung der Bewegungsfreiheit des Exzitons. Im Volumenmaterial mit vielen Atomen (schwarz) kann sich das Exziton, bestehend aus Elektron (rot) und Loch (blau) frei bewegen. Ein Nanokristall (grüner Kreis) besteht nur aus wenigen Atomen, was die Bewegungsfreiheit des Exzitons beschränkt. b) Eindimensionaler Quantentopf. Die Bewegungsfreiheit in z -Richtung ist eingeschränkt, was zu einer Quantisierung der Zustände führt. Dabei sind die Wellenfunktionen für die ersten drei Zustände eingezeichnet.

Dabei ist \hat{H} der Hamiltonoperator, welcher die totale Energie des Systems angibt. Die Lösung dieser Gleichung kann an anderer Stelle nachgeschlagen werden [42]. Für den eindimensionalen, unendlich tiefen Potentialtopf ist die Lösung für die Energieniveaus gegeben durch:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2md^2} \quad (2.14)$$

mit der Wellenfunktion

$$\psi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\frac{\pi}{d} \cdot n \cdot z\right) \quad (2.15)$$

mit Masse m , Breite d in Richtung der Einschränkung und Quantenzahl $n \in \mathbb{N}$. In Abb. 2.3 sind die Wellenfunktionen der ersten drei Zustände eingezeichnet. Ihre Energie sowie die Anzahl der Knoten steigt mit der Quantenzahl an. Reale Halbleiter weichen jedoch von dieser idealisierten Darstellung ab, da diese keine unendlich hohen Potentialwände aufweisen.

In dieser Arbeit werden NCs betrachtet, welche man idealisiert als sphärisch annehmen kann. Analog zum eindimensionalen Potentialtopf ist die Ausbreitung der Exzitonen bei einem NC in alle drei Raumrichtungen beschränkt, weshalb d aus den Gleichungen 2.14 und 2.15 bei einem NC durch dessen Durchmesser zu ersetzen ist. Nähert sich der Durchmesser des NCs dem Bohrradius des Exzitons, kommt es durch die räumliche Beschränktheit zu einer Quantisierung. Die Bandlücke vergrößert sich dabei durch die Quantisierungsenergie. In der Fachliteratur bezeichnet man dies als Quantum Confinement [43–45]. Bei einem NC kann davon ausgegangen werden, dass sein Durchmesser

d größer ist als der Bohrradius a_X des Exzitons. Für die effektive Bandlückenenergie ergibt sich:

$$\hbar\omega = E_g - E_X + \frac{\hbar^2\pi^2}{2Md^2} \quad (2.16)$$

E_g ist dabei die Bandlückenenergie des Volumenmaterials, d.h. ohne räumliche Einschränkung und E_X die Exzitonen-Bindungsenergie im Grundzustand. Der letzte Term gibt die durch die Quantisierung zusätzlich hinzukommende Energie ΔE an. Für die Masse $M = m_e^* + m_h^*$ kann hier die Gesamtmasse des Exzitons verwendet werden. Die blaue Linie in Abb. 2.4 a) zeigt die effektive Bandlückenenergie sowie die Energieverschiebung ΔE für diese schwache Quantisierung. Im kleinen Graph sind dieselben Kurven zur Verdeutlichung des Verlaufs in doppelt logarithmischer Auftragung dargestellt. Dabei wird klar, dass ΔE für den Bereich $d > a_X$ nur sehr gering ist. Da die Exziton-Bindungsenergie mit 11.4 meV groß ist im Vergleich zu ΔE , muss

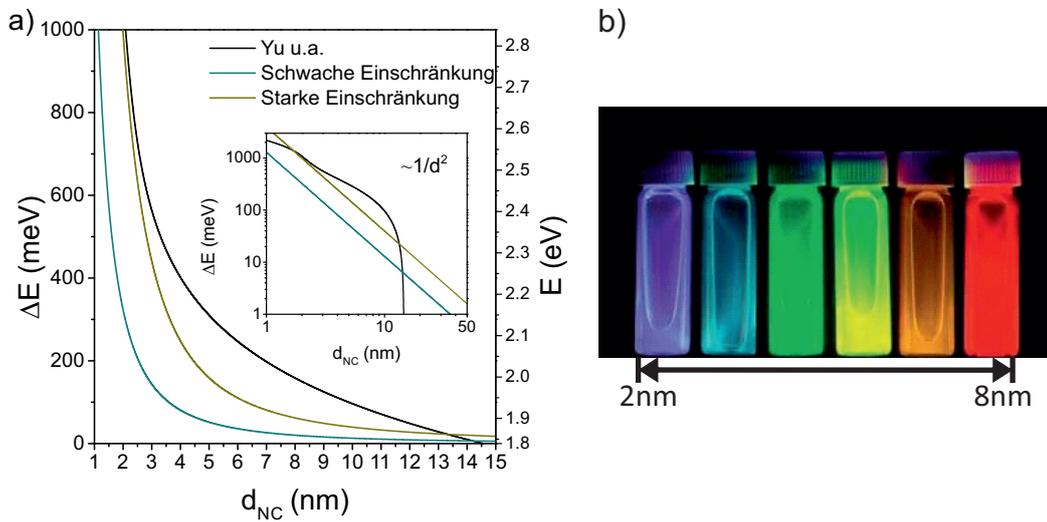


Abb. 2.4.: a) Zunahme der Bandlückenenergie mit Abnahme des Durchmessers des NCs für die schwache Einschränkung, die starke Einschränkung und empirisch nach Yu u. a. [11]. Die empirisch bestimmte Kurve zeigt leichte Abweichungen zur Theorie. b) CdSe-NCs mit verschiedenem Durchmesser [46]. Durch die Zunahme der Bandlückenenergie durch die räumliche Einschränkung ändert sich die Farbe der Lumineszenz von rot zu blau.

sie mit berücksichtigt werden. Für NCs mit $d \ll a_X$ kann die schwache Einschränkung nicht mehr angewandt werden. Man spricht hier von starker Einschränkung. In einer solchen Struktur, welche dem Quantenpunkt entspricht, sind die Energieniveaus diskret. Die durch die räumliche Einschränkung hinzukommende Energie ist deutlich größer als die Bindungsenergie des Exzitons. Aufgrund der geringen Größe durch die nulldimensionale Struktur ist das in der schwachen Einschränkung verwendete, semiklassische Modell jedoch nur noch bedingt anwendbar. Die gelbe Linie in Abb. 2.4 a) zeigt die semiklassische Näherung der starken Einschränkung analog zur schwachen Einschränkung aus Gleichung 2.16, wobei die totale Masse des Exzitons M durch dessen reduzierte Masse μ zu ersetzen ist. Der Durchmesser d des NCs ist sehr viel

kleiner als der Exzitonradius a_X . Dies bedingt eine Näherung der durch die Coulomb-Wechselwirkung verursachten Exzitonbindungsenergie E_X über die Störungstheorie. [45].

Der Anstieg der Bandlückenenergie durch die räumliche Einschränkung kann die optischen Eigenschaften massiv beeinflussen. Abb. 2.4 b) zeigt die Lumineszenz von chemisch synthetisierten CdSe-NC-QDs (quantenpunktartige Nanokristalle) in Lösung. Ihr Durchmesser verringert sich von 8 nm (rechte Bildseite) auf 2 nm (linke Bildseite). Die Unterschiede in der Lumineszenz sind deutlich sichtbar. Eine Farbänderung von rot für die großen NCs zu blau für die kleinsten NCs ist feststellbar. Da die Größe von chemisch synthetisierten NCs über Mikroskopietechniken sehr genau bestimmt werden kann, ist es möglich, daraus eine empirische Funktion für die Zunahme der Bandlückenenergie abhängig vom NC-Durchmesser zu erstellen. Dies ist in Abb. 2.4 a) mit der schwarzen Linie nach Yu u. a. [11] für CdSe-NCs bei 8.5 K aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass die Bandlücke von CdSe von 1.839 eV des Volumenmaterials auf bis zu 3 eV angehoben werden kann, wenn man den Durchmesser der NCs genügend verkleinert. Es fällt ebenfalls auf, dass die empirisch bestimmte Kurve von den theoretischen Kurven des schwachen und der starken Einschränkung abweicht. Die Zunahme der Energie findet sprunghaft ab $d \approx 15$ nm statt und überschreitet bereits für $d \approx 12$ nm die effektive Bandlückenenergie der starken Einschränkung. Diese Diskrepanz wird durch mehrere Faktoren verursacht. Zum einen verläuft der Übergang von schwacher zu starker Einschränkung mit abnehmendem Kristalldurchmesser kontinuierlich, weshalb hier keine klare Grenze gezogen werden kann. Des Weiteren ist bei den gezeigten theoretischen Verläufen nur der Grundzustand mit $n = 1$ in Gleichung 2.14 berücksichtigt. Die Übergangsenergie steigt mit der Ordnung. Zudem kommt es bei einem realen NC durch Gitterdefekte zu defektgebundenen Übergängen. Die Bindungsenergie der Ladungsträger an die Defekte erstreckt sich über ein weites Spektrum [36], was die Übergangsenergie absenkt. Das kleine Koordinatensystem in Abb. 2.4 zeigt die Verläufe der Kurven in doppelt logarithmischer Auftragung. Dabei wird deutlich, dass der Verlauf der gemessenen Kurve für Kristalldurchmesser $d_{\text{NC}} < 14$ nm trotz der Abweichungen ebenfalls $\sim 1/d^2$ ist und somit durch die Theorie genähert werden kann.

3. Positionsgenaue Ionenstrahlsynthese von CdSe Nanokristalliten

Für die Fabrikation der Implantproben zur positionsgenaue Ionenstrahlsynthese von CdSe Nanokristalliten bzw. Nanokristallen (NCs) bedarf es mehrerer Prozessschritte. Deren Abfolge ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Die Fabrikation gliedert sich primär in drei Phasen:

1. Prozesse vor der Implantation. Hierzu zählt das Aufbringen von Positionsmarkierungen, die Deposition von Schattenmasken zur positionsgenaue Implantation sowie das nasschemische Ätzen von Aperturen (Abb. 3.1 a - d).
2. Das Implantieren mit Selen und Cadmium (Abb. 3.1 e). Dies ist der Hauptschritt der Synthese, da hierbei das Material eingebracht wird, welches zur Kristallbildung dient.
3. Nachbehandelnde Prozesse (Abb. 3.1 f - h). Hier ist der wichtigste Schritt das Ausheilen. Bei diesem findet die Nukleation der implantierten Cd- und Se-Atome zu den NCs statt.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Schritte der Prozessabfolge erläutert. Um keine ungewollten Fremdpartikel auf die Probe zu bringen, welche die Prozessierung im Sub- μm -Bereich gefährden können, findet die Fabrikation im Reinraum statt. Zur Mikro- bzw. Nanostrukturierung kommt Elektronenstrahlithographie (ESL) zur Anwendung. Dabei wird zuerst auf die Fabrikation der Proben mit Chrom als Material für die Schattenmaske eingegangen. Die Erläuterung der Fabrikation von Proben mit Silizium zur Schattenmaske folgt im letzten Abschnitt des Kapitels. Silizium hat gegenüber Chrom den Vorteil, dass die Aperturen aufgrund eines anderen möglichen Ätzprozesses (reaktives Ionenätzen statt nasschemisches Ätzen) eine verbesserte Reproduzierbarkeit sowie eine höhere Anisotropie aufweisen. Für die Herstellung dieser Proben müssen darum einige Prozesse verändert werden. Die genauen Werte der einzelnen Prozessschritte wie Dicke der Schattenmasken, Ätzzeiten, Layout der Muster und Parameter für die Elektronenstrahl-Lithographie sowie Parameter des reaktiven Ionenätzens und des Ätzens der Proben mit Si-Maske mit Xenondifluorid sind dabei im Anhang zu finden.

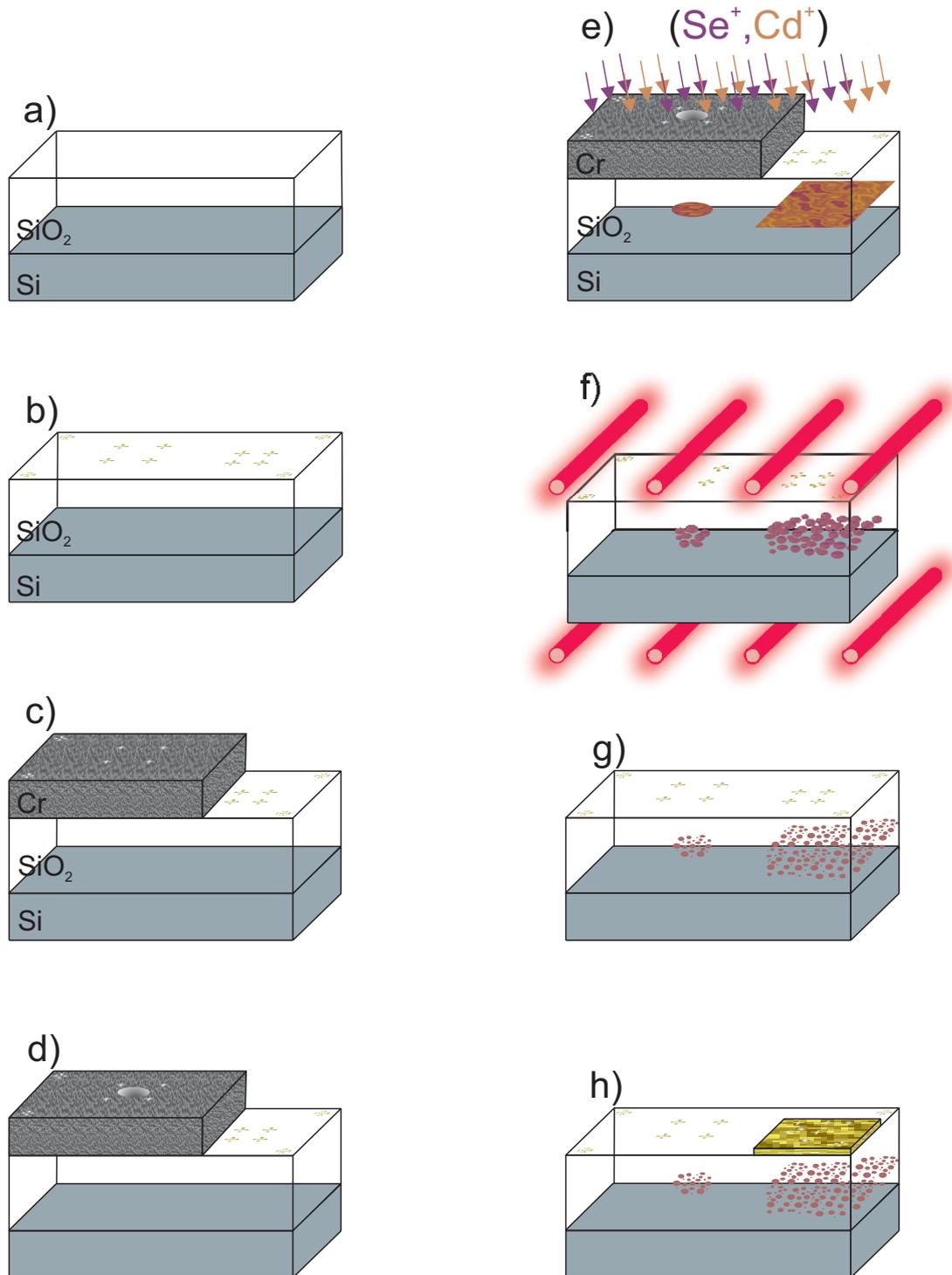


Abb. 3.1.: Prozessabfolge der Herstellung von Implantproben mit Cr-Maske: a) Grundsubstrat, bestehend aus Si mit einer 200 nm dicken, thermisch oxidierten SiO₂-Schicht; b) Aufdampfen der Positionsmarkierungen aus Ti/Au; c) Aufdampfen der Chrommaske; d) Strukturierung der Aperturen in der Cr-Maske; e) Implantieren mit Selen und Cadmium; f) Abätzen der Cr-Maske und Ausheilen im RTA; g) Fertige Probe mit CdSe Nanokristallen; h) Aufdampfen der Referenzmaske aus Ti/Au. Die den Punkten b) und d) vorausgehende Strukturierung mittels ESL sowie das Ablösen des Lacks hinterher sind nicht aufgeführt.

3.1. Prozesse vor der Implantation

Als Ausgangssubstrat für die Proben dient eine vier Zoll große Scheibe (engl.: Wafer) aus [100] Silizium mit einer 200 nm dicken, thermisch oxidierten Schicht SiO_2 . Aus dieser werden die Probenstücke, welche eine Größe von $\sim 5 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$ aufweisen, z. B. mit einer Wafersäge oder durch Brechen nach Anritzen der Rückseite herausgeschnitten. Anschließend beginnt der Reinigungsprozess. Hierzu wird zuerst die Oberfläche der Proben mit einem feinfaserigen Stäbchen in einem Acetonbad abgewischt. Dies ist notwendig, da die Haftkräfte zwischen Probe und beim Sägen entstandenen Spänen sehr groß sind, weshalb diese nur mechanisch entfernt werden können. Nach dem Wischen folgt die Feinreinigung im Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol. Um die Reinheit der Proben zu gewährleisten, erfolgt abschließend eine Untersuchung mit einem Lichtmikroskop im Dunkelfeld. Daran schließt sich die Strukturierung der Positionsmarkierungen mittels ESL an. Als Lack dient ZEP520A [47]. Dem Belacken ist ein Ausheizen der Probe voran gestellt. Dies stellt sicher, dass keine Lösungsmittelrückstände auf den Substraten vorhanden sind. Für eine bessere Reproduzierbarkeit der Lackschicht geschieht das Auftragen des Lacks mit einer Mikroliter-Pipette. Abschließend folgt das Ausbacken des Lacks. Beim Beschreiben der Probe mittels ESL werden die vorher in einem Programm festgelegten Bereiche mit einem Elektronenstrahl abgerastert, was zum Bruch der langen Ketten des Lackmaterials führt. Diese Bereiche lösen sich durch das Entwickeln in einem Bad aus N-Amyl-Acetat und MIBK aus dem Lack heraus. Anschließend folgt die Deposition der Positionsmarkierungen. Um sicherzustellen, dass sich in den strukturierten Bereichen keine Lackreste mehr befinden, welche zu einem unerwünschten Ablösen der bedampften Schicht führen können, wird die Probe vor Einbau in die Aufdampfanlage für kurze Zeit mit einem Sauerstoffplasma behandelt. Das Bedampfen der Probe findet in einem Hochvakuum statt. Dadurch wird verhindert, dass ungewollte Oxidschichten entstehen. Ebenso vergrößert es die mittlere freie Weglänge und setzt den Dampfdruck herab. Die Probe ist dabei so eingebaut, dass die Oberseite dem Tiegel zugewandt ist und sich leicht seitlich von diesem befindet (Abb. 3.2). Dies verhindert, dass die Probe bei einem versehentlichen Ablösen vom Probenhalter während des Prozesses in den Tiegel mit geschmolzenem Material fällt. Der Probenhalter kann optional mit Wasser gekühlt werden. Die Probe ist dabei so eingebaut, dass die Oberseite dem Tiegel zugewandt ist.

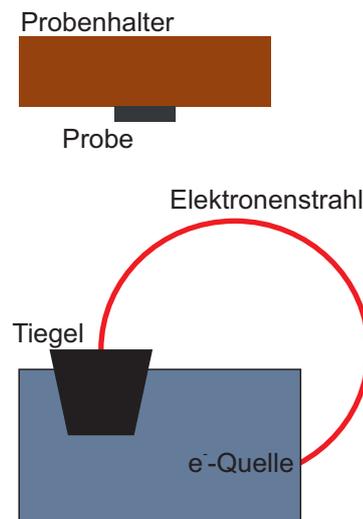


Abb. 3.2.: Schematische Darstellung der Aufdampfanlage. Der Probenhalter kann mit Wasser gekühlt werden. Die Probe ist dabei so eingebaut, dass die Oberseite dem Tiegel zugewandt ist.

die Aperturen nicht mit ESL, sondern mittels einer Lösung aus Polystyrol-Kugeln verschiedener Größe strukturiert. Diese schmelzen ohne zusätzliche Kühlung. Der Tiegel befindet sich in einem wassergekühlten Revolver, was den Vorteil hat, dass verschiedene Materialien aufgebracht werden können, ohne die Kammer belüften zu müssen. Zur Erhitzung des Materials im Tiegel dient ein Elektronenstrahl. Die Positionsmarkierungen bestehen aus einer 10 nm dicken Schicht aus Titan und einer anschließend aufgedampften Goldschicht mit einer Stärke von 50 nm. Das Titan dient dabei ausschließlich als Haftvermittler zwischen Substrat und Gold. Nach dem Bedampfen folgt das Ablösen der nicht strukturierten Bereiche (engl.: lift-off) in einem Bad aus Remover PG [48] bzw. MR-REM 500 [49] (Abb. 3.1 b). Hinterher folgt ein weiterer Reinigungsschritt mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad bei geringer Leistung, um ein Ablösen der aufgetragenen Struktur zu vermeiden. Der nächste Schritt ist das Aufdampfen der Schattenmaske, welche aus einer 120 nm starken Schicht Chrom besteht (Abb. 3.1 c). Für diese ist kein Haftvermittler notwendig. Der Probenhalter ist so konstruiert, dass nur die Hälfte der Probe, welche für die spätere Fabrikation der Aperturen vorgesehen ist, bedampft wird. Dies ist notwendig, um einen Teil der Probe großflächig implantieren zu können, was Referenzzwecken dient. Eine abschließende Untersuchung mit einem Profilmessgerät stellt das Erreichen der notwendigen Stärke der Schattenmaske sicher.

Zur Platzierung der Aperturen auf die Schattenmaske kommt ebenfalls ESL zur Anwendung. Die zuerst aufgetragenen Positionsmarkierungen ermöglichen eine genaue Positionierung der Aperturen auf der Probe. Aufgrund des Größenunterschieds zwischen Aperturen und Positionsmarkierungen sind andere Einstellungen für den Belichtungsprozess notwendig (siehe Anhang). Nach dem Entwickeln werden die Aperturen

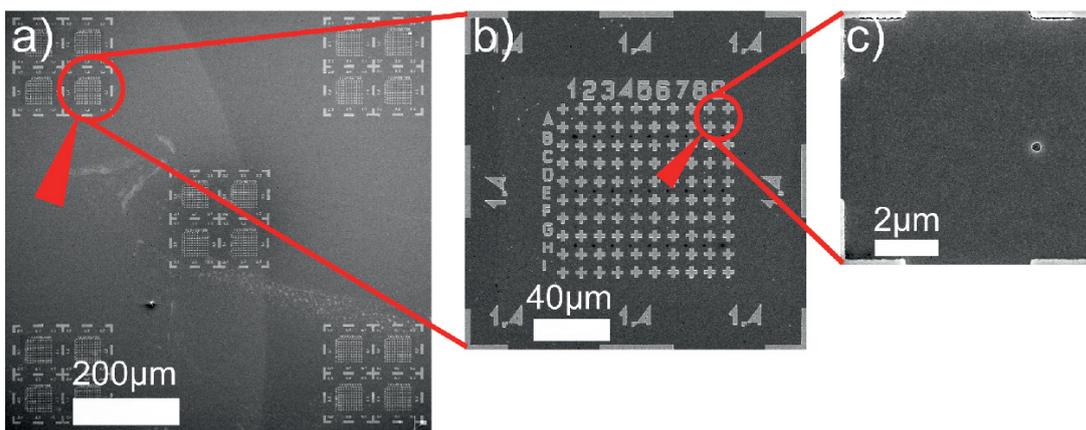


Abb. 3.3.: Layout der Implantproben mit Positionsmarkierungen zur Orientierung: a) Großansicht aller Felder; b) Feld mit kleinsten Aperturen; c) Apertur innerhalb von Positionsmarkierungen

nasschemisch mit Chrome Etch 18 [50] in die aufgedampfte Chrom-Maske geätzt. Die Ätzeit ist hierbei abhängig von der vorab gemessenen Stärke der Maske. Sie darf nicht zu kurz gewählt werden, da die Maske in diesem Fall nicht vollständig durch-

ätzt wird, was zu einem unbefriedigenden Implantationsergebnis führt. Ist sie zu lang, werden die Aperturen aufgrund des isotropen Ätzprozesses zu groß. Eine Statistik der Aperturdurchmesser ist in Anhang B zu finden. In Abb. 3.3 ist eine REM-Aufnahme einer zur Implantation fertigen Probe dargestellt. Ihr Zustand entspricht dem von Abb. 3.1 d). Dabei sieht man deutlich, warum es notwendig ist, Positionsmarkierungen für die Aperturen aufzubringen. 3.3 a) zeigt die Großansicht. Eine Probe besteht aus mehreren Feldern, die unterschiedlich große Aperturen enthalten. Die Felder sind mit Kreuzen in 9×9 Bereiche unterteilt (Abb. 3.3 b). Auf den innerhalb der Kreuze eingeschlossenen Flächen befinden sich die Aperturen (Abb. 3.3 c). Durch die genaue Einteilung ist es möglich, die gemessenen Aperturen wiederholt zu untersuchen. Die genaue Nomenklatur der einzelnen Bereiche bzw. der einzelnen Aperturen dient zur Erstellung von Statistiken über Durchmesser der Aperturen und gemessene Spektren.

3.2. Implantation

Die Implantation ist der Hauptschritt der Probenpräparation. Dazu ist ein Ionenimplanter notwendig, dessen Aufbau in Abb. 3.4 schematisch dargestellt ist. Die Io-

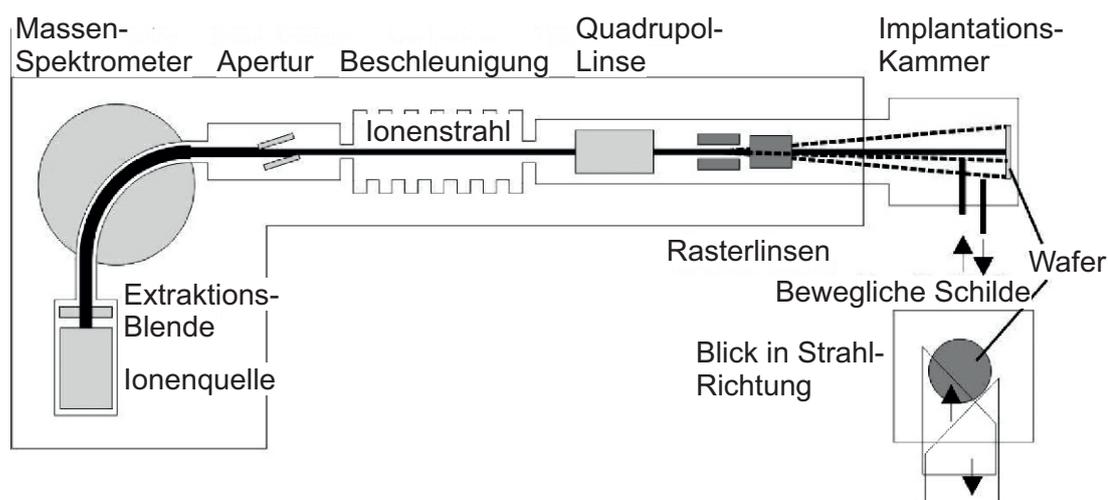


Abb. 3.4.: Skizze des verwendeten Ionenimplanters [18]

nen entstehen dabei in einer Freeman-Ionenquelle [18][19]. Dazu wird das zu implantierende Material, in diesem Fall zuerst Selen und anschließend Cadmium, in einer Spindel aus Molybdän verdampft. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Spindel und Kammerwand entsteht ein Plasma, aus welchem die Ionen durch Anlegen einer weiteren Spannung von 20 kV an der Extraktionsblende vorbeschleunigt werden. Sie durchlaufen zuerst einen 90°-Magnet, welcher als Massenspektrometer dient. Dies ist notwendig, da die anschließende Beschleunigungsspannung aufgrund der unterschiedlichen Massen elementspezifisch gewählt werden muss, um gleiche Eindringtiefen im Substrat zu erreichen. Ebenso stellt die Massenseparation sicher, dass nur

das gewünschte Element implantiert wird und keine Verunreinigungen durch Fremdatome auftreten. Die Beschleunigungsspannung ist maßgeblich für das im Substrat entstehende Implantationsprofil, welches sich vorher mit dem Programm SRIM (Stopping Range of Ions in Matter) simulieren lässt [51–53]. Es wendet einen Algorithmus für das Stoppen von ins Substrat eindringenden Ionen an, wodurch deren Eindringtiefe sowie ihr zurückgelegter Pfad im Substrat bestimmt werden kann. Das simulierte Implantationsprofil für Selen und Cadmium ist in Abb. 3.5 dargestellt. Die Beschleunigungsspannungen betragen dabei 138 kV für Selen bzw. 190 kV für Cadmium. Über die implantierte Fluenz lässt sich die Ionendichte errechnen. Die Angaben in Abb. 3.5 entsprechen dabei einer Fluenz von $F_0 = 0.6 \times 10^{16} \text{ At cm}^{-2}$. Diese Werte führen zu einem Implantationsprofil, dessen Zentrum bei einer Tiefe von $t = 80 \text{ nm}$ mit einer Halbwertsbreite von $\text{FWHM} = 57 \text{ nm}$ liegt. Die Profile von Cd und Se überschneiden sich nahezu vollständig. Dies ist für die abschließende Nukleation der NCs notwendig. Die Ermittlung der erforderlichen Stärke der Schattenmaske erfolgt dabei im Vorfeld auf die gleiche Weise.

Nach der Beschleunigung durchläuft der Ionenstrahl noch einige elektromagnetische Linsen. Diese dienen zur Fokussierung bzw. zur Abrasterung der Probe durch den Ionenstrahl, welche sich am Ende der Strecke in der Implantationskammer auf dem Probenhalter befindet. Die Kühlung des Probenhalters mit flüssigem Stickstoff ermöglicht das Implantierten bei kryogenen Temperaturen, was eine unkontrollierte Diffusion aufgrund thermischer Prozesse während der Implantation verhindert.

Er ist um 7° zur senkrechten Achse des Ionenstrahls gedreht. Beim Implantieren von Proben mit Kristallgitter kann es vorkommen, dass die ins Substrat eindringenden Ionen durch das Gitter hindurch schießen, da sie auf keine sie abbremsenden Gitteratome stoßen (sog. channeling). Die Drehung des Probenhalters verhindert dies. Vor der Probe befinden sich zwei bewegliche Schilde. Durch diese können Bereiche auf dem Probenhalter abgedeckt bzw. extrapoliert werden. Dadurch ist es möglich, während desselben Implantationsprozesses verschiedene Fluenzen zu implantieren (siehe dazu

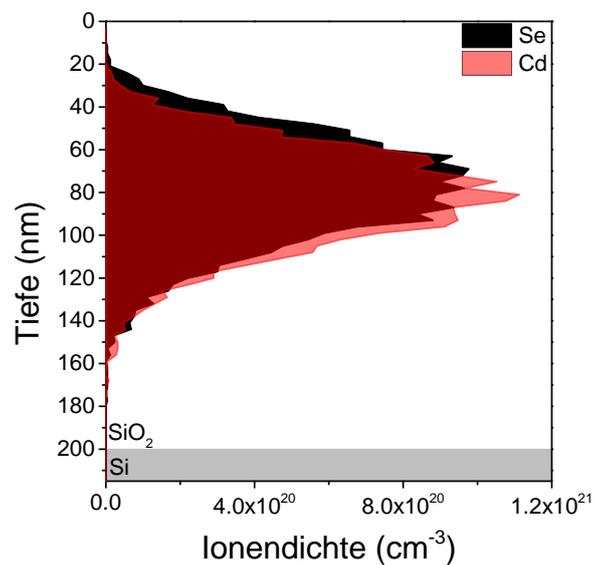


Abb. 3.5.: Implantationsprofil mit SRIM simuliert. Die Ionendichten entsprechen dabei einer Implantationsfluenz von $0.6 \times 10^{16} \text{ At cm}^{-2}$. Die Beschleunigungsspannungen betragen dabei 138 kV für Selen bzw. 190 kV für Cadmium

Großhans [19]). Die implantierte Fluenz ist dabei maßgeblich von der Zeit abhängig, da der Ionenstrom konstant ist. Dessen Messung erfolgt über einen Faraday-Becher.

3.3. Prozesse nach der Implantation

Nach der Implantation erfolgt die Entfernung der Schattenmaske. Dies geschieht, wie zuvor das Ätzen der Aperturen, mit Chrome-Etch 18. Die Dauer des Ätzens ist dabei ca. doppelt so lang wie die minimale Zeit, welche zum kompletten Abtragen der Maske theoretisch notwendig wäre, was garantiert, dass keine Reste von Chrom auf dem Substrat zurück bleiben. Da es sich um einen nasschemischen Prozess handelt und sich die Säure ständig in Bewegung über der Probe befindet, werden die in die Maske implantierten Cd- und Se-Atome ebenfalls von ihr gelöst. Um Reste der Säure zu neutralisieren folgt ein Bad in deionisiertem Reinstwasser. Ein anschließender Reinigungsprozess, identisch dem nach Deposition von Positionsmarkierungen bzw. der Schattenmaske, stellt sicher dass sich keine Verschmutzungen auf der Probe befinden, welche sich beim darauf folgenden Ausheilschritt ins Substrat brennen könnten. Das Ausheilen der Proben durch eine schnelle, thermische Behandlung (engl.: Rapid Thermal Annealing, RTA) ist der wichtigste Schritt der Prozesse nach der Implantation. Bei diesem findet die Nukleation der implantierten Cd- und Se-Atome zu den Nanokristallen bzw. den Nanokristalliten statt. Schematisch ist dies in Abb. 3.1 f) dargestellt. Die Behandlung findet in einem Hochleistungsöfen unter Argon-Atmosphäre statt. Der Ofen besteht aus einem Quarz-Reaktor und Hochleistungs-Halogenlampen welche ihn heizen. Aufgrund der geringen thermischen Masse im Ofen ist es möglich, die Probe innerhalb kurzer Zeit auf sehr hohe Temperatur zu erhitzen und sie auch ebenso schnell wieder abzukühlen. Der schnelle Temperaturwechsel gewährleistet, dass es zu keiner ungewollten Diffusion der implantierten Atome oder zu Oxidationen kommt. Die Nukleation findet während der Periode hoher Temperatur durch Ostwaldreifung statt. Dabei diffundieren die Atome an während der Implantation gebildete Keime und bilden größere Nanokristallite. Ein Kristallit ist ein Kristall, der die eigentliche Kristallform nur teilweise aufweist. Es ist sehr schwer, in dieser Arbeit dazwischen zu unterscheiden. Die Nukleation durch Diffusionsprozesse soll im folgenden Zwischenabschnitt näher erläutert werden.

3.3.1. Kristallsynthese durch Diffusionsprozesse

Die treibende Kraft der Diffusion ist das Bestreben des Systems, Konzentrationsunterschiede auszugleichen. Grundlegend kann dies durch die Fick'schen Gesetze beschrieben werden [54]. Die Diffusion findet dabei durch das Springen der diffundierenden Atome in Zwischengitterplätze oder Leerstellen statt. Zu einem späteren Zeitpunkt des Ausheilprozesses kommt es zum Wachstum größerer Ausscheidungen auf Kosten von kleineren, was man als Ostwaldreifung bezeichnet. Dieser Prozess sowie der Einfluss der Implantation auf die Diffusion soll im Folgenden näher betrachtet werden.

Das Wachstum der Kristalle findet in der durch die Implantation entstandenen übersättigten Schicht innerhalb der SiO_2 -Matrix statt. Grundlegend sind drei verschiedene Zeitabschnitte zu beobachten [55]: Die Keimbildung, das Wachstum der Keime und das konkurrierende Wachstum, was man als Ostwaldreifung bezeichnet. Die Keimbildung findet bereits während der Implantation durch Stoßprozesse zwischen im SiO_2 -Gitter sitzenden, bereits implantierten Cd- und Se-Atomen und den eindringenden Ionen statt. Die Anzahl der Keime vergrößert sich zu Beginn des Ausheilprozesses. Da die Keimbildung beim Ausheilen im Gegensatz zur Keimbildung während der Implantation nicht mehr auf ballistischen Prozessen beruht, ist die Größe der in dieser Phase gebildeten Keime temperaturabhängig. Während dieses Abschnittes findet noch kein Wachstum statt. Die Zunahme des Kristallradius beginnt mit dem zweiten Abschnitt der NC-Bildung. Hierbei wachsen die entstandenen Keime durch Abbau der übersättigten Schicht an. In ihrem Umfeld entsteht so eine Verarmungszone. Die Anzahl der entstehenden Kristalle ändert sich in diesem Stadium nicht. Der Radius kann dabei beschrieben werden durch:

$$R = \sqrt{2 \frac{c_0 - c_e}{c_p - c_e}} \cdot \sqrt{D\tau} \quad (3.1)$$

Dabei ist R der Kristallradius, c_0 die Anfangskonzentration der Übersättigung, c_e die Gleichgewichtskonzentration der Ausheiltemperatur, c_p die Konzentration der Phase im Kristall, D die Diffusionskonstante und τ die Dauer des Ausheilprozesses. Im dritten Abschnitt des Kristallwachstums, der sogenannten Ostwaldreifung, kommt es nun zur Auflösung kleinerer Ausscheidungen zugunsten von Größeren. Die Ursache hierfür liegt am Bestreben des Systems, eine möglichst niedrige Energiestufe einzunehmen. Da ein Großteil der Energie in der Grenzfläche zwischen den Kristallen und der umgebenden SiO_2 -Matrix lokalisiert ist, kann sie durch die Gleichgewichtskonzentration der Oberfläche der Ausscheidungen angegeben werden. Diese ist über die Gibbs-Thomson-Gleichung gegeben: [56, 57]

$$c_{eG}(R_k) = c_\infty \exp\left(\frac{\alpha}{R_k}\right) \approx c_\infty + \frac{\alpha c_\infty}{R_k} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{2\sigma V_m}{k_B T} \quad (3.2)$$

mit Kristallradius R_k , Oberflächenspannung bzw. in diesem Fall Grenzflächenenergie σ , Temperatur T , der Boltzmannkonstante und molarem Volumen V_m . Den Faktor α bezeichnet man auch als die kapillare Länge. c_∞ ist die Konzentration für $R_k \rightarrow \infty$. Die Grenzflächenenergie verhält sich demnach reziprok zum Radius der Kristalle. Es muss also ein kritischer Kristallradius existieren, ab welchem ein Kristall wächst. Dieser kritische Radius ergibt sich aus der Wachstumsgeschwindigkeit der Ausscheidungen. Sie kann durch den Diffusionsfluss der gelösten Stoffe über die Korngrenze der Kristalle hergeleitet werden:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right) \quad (3.3)$$

Dabei ist $\bar{c} - c_\infty = \Delta \ll 1$ der Grad der Übersättigung. Dieser ist zwar sehr klein, aber immer positiv. Das Vorzeichen der Wachstumsgeschwindigkeit, welches bestimmt,

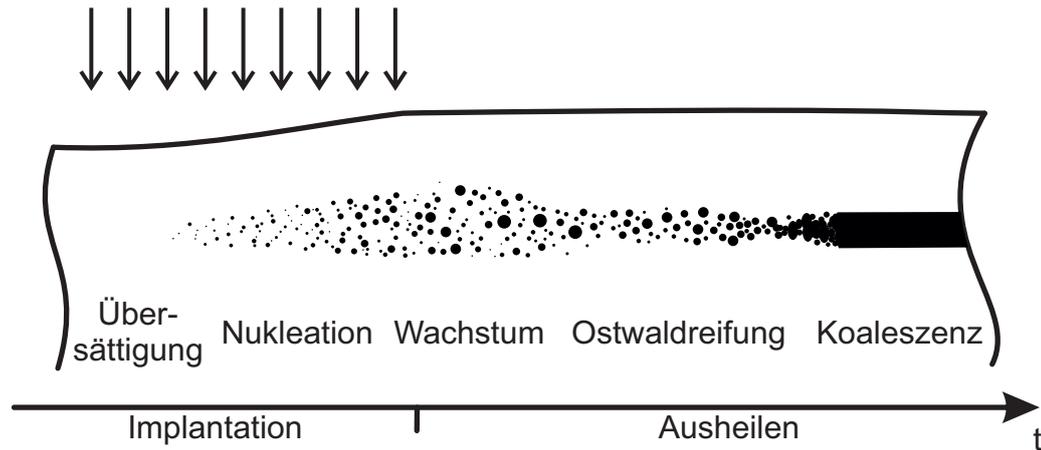


Abb. 3.6.: Schematische Darstellung der Kristallsynthese. Die Implantation führt zur Übersättigung und auch bereits zur Nukleation. Das Wachstum der Kristalle findet während des Ausheilprozesses durch Reduktion der Übersättigung und Ostwaldreifung statt. Zu langes Ausheilen führt zur Koaleszenz (nach [57])

ob ein Kristall wächst oder sich auflöst, ergibt sich somit aus dem kritischen Radius $R_{kr} = \alpha/\Delta$. Bei diesem ist die Ausscheidung im Gleichgewicht mit der Übersättigung. Kristalle mit Radius $R > R_{kr}$ wachsen, während sich solche mit $R < R_{kr}$ zugunsten benachbarter, größerer auflösen. Der Radius nach der Reifung ist, wie in den Stadien zuvor, abhängig von der Diffusionskonstante D , der Ausheilzeit τ sowie der Oberflächenspannung σ der Ausscheidung im umgebenden Trägermaterial:

$$R_f = \left(\frac{4\sigma}{9}\right)^{\frac{1}{3}} (D\tau)^{\frac{1}{3}} \quad (3.4)$$

Der zeitliche Ablauf des Kristallbildungsprozesses von Nukleation während der Implantation über das Wachstum durch Abbau der Übersättigung bis zur Ostwaldreifung ist in Abb. 3.6 schematisch dargestellt. Dabei ist auch der Effekt eines zu langen Ausheilens ersichtlich. Bei genügend vorhandenem Material kommt es durch übermäßiges Wachstum zur Überlagerung der Ausscheidungen, was zu einer geschlossenen Schicht

Element	D (cm ² s ⁻¹)	
	800 °C	1000 °C
Cd	$3,5 \times 10^{-14}$	$1,4 \times 10^{-12}$
Si	3×10^{-25}	2×10^{-21}
O	2×10^{-22}	7×10^{-19}
Se	Keine Literaturwerte	

Tab. 3.1.: Diffusionskonstanten der verwendeten Elemente [58–61]

der implantierten Materialien innerhalb des Trägersubstrats führt. Diesen Vorgang bezeichnet man als Koaleszenz.

Es ist zu beachten, dass es sich im Falle dieser Arbeit nicht um eine Phase mit Konzentration c , sondern um ein Gemisch aus zwei Phasen mit den Konzentrationen c^{Cd}

bzw. c^{Se} handelt. Dieser Umstand verkompliziert die Ausscheidungsbildung, da der Abbau beider Konzentrationen berücksichtigt werden muss [62]. Aus den Formeln 3.1 und 3.4 für den Kristallradius R nach Reduktion der Absättigung bzw. nach der Ostwaldreifung geht hervor, dass R abhängig von der Diffusionskonstante D ist. Die Diffusionskonstanten sind für die hier vorhandenen Materialien in Tabelle 3.1 aufgeführt. Während Cd bei beiden aufgeführten Temperaturen am weitesten diffundiert, weist Se allein keine Diffusion auf. Es benötigt die Bildung von Dimeren aus den implantierten Cd- und Se-Ionen, damit es auch hier zur Diffusion kommt.

Die Implantation beeinflusst den Diffusionsprozess. Dies liegt an der Einwirkung der ins Substrat eindringenden Ionen auf das Kristallgitter, wie in Abb. 3.7 schematisch dargestellt. 3.7 a) zeigt ein von der Implantation unbeeinflusstes Gitter. Die Fremdatome sind orange dargestellt. Die Diffusion während des Ausheilens findet dabei über das Springen in Zwischengitterplätze oder in Fehlstellen statt, welche ebenfalls diffundieren. Da für das Springen auf Zwischengitterplätze sehr viel Energie notwendig und

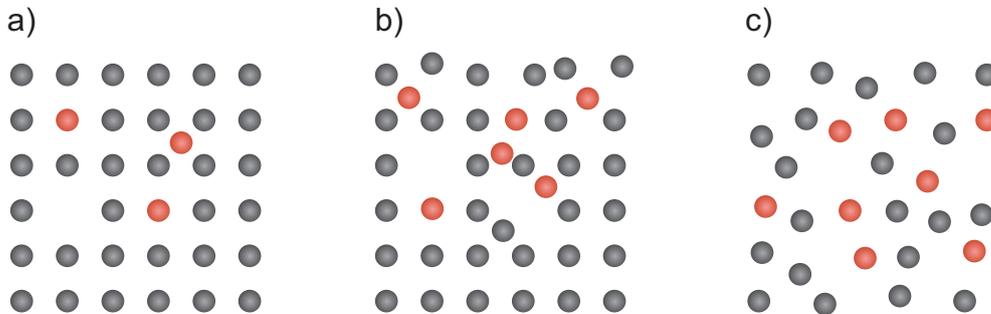


Abb. 3.7.: Erklärung der TED: a) Kristallines Material mit Fremdatomen (orange) ohne Implantation. Eine Diffusion kann nur zwischen den Atomen bzw. in Fehlstellen stattfinden. b) Kristallines Material mit implantierten Fremdatomen: Die Implantation zerstört das Kristallgitter, was mehr Raum für die Diffusion schafft. c) Amorphes implantiertes Material: Durch die amorphe Struktur sowie die Implantation existieren hier wesentlich mehr freie Plätze als bei implantiertem, kristallinem Material

die Anzahl von Fehlstellen im Kristall sehr gering ist, gibt es nur kleine Diffusionskonstanten. Abb. 3.7 b) zeigt den Kristall nach der Ionenimplantation. Die eindringenden Fremdatome zerstören das Kristallgitter. Es entstehen künstlich geschaffene Fehlstellen und Zwischengitteratome [63, 64], was die Diffusion begünstigt. Diesen Prozess bezeichnet man als defektinduzierte Diffusion (engl.: Transient Enhanced Diffusion, TED). Der erhöhte Diffusionskoeffizient ist abhängig von der implantierten Fluenz sowie der Ausheiltemperatur und der Ausheilzeit. Die entstandenen Fehlstellen bilden attraktive Zentren für die diffundierenden Fremdatome. Nach einer gewissen Zeit sind die Fehlstellen besetzt bzw. sie diffundieren selbst zueinander, weshalb die TED vor allem im Anfangsstadium des Ausheilens von Bedeutung ist. Da die Erhöhung der Fluenz die Anzahl der Fehlstellen und Zwischengitteratome vermehrt, ist diese Abhängigkeit sofort ersichtlich. Abb. 3.7 c) zeigt ein amorphes Gitter, welches mit Fremdatomen implantiert ist. Hier fehlt die Ordnung komplett. Der Ionenbeschuss zerstört das Gitter zusätzlich, was ebenfalls zu einer erhöhten Diffusion führt [65], da

er das Festsitzen der implantierten Cd- und Se-Atome in Störstellen reduziert. Aus den Gleichungen 3.3 und 3.4 geht hervor, dass sowohl Temperatur als auch Dauer des Ausheilprozesses ausschlaggebende Parameter in Betracht auf Größe und damit auf die Photolumineszenz-Eigenschaften der synthetisierten NCs darstellen. Dies wurde, wie auch die Auswirkung der Fluenzen, in vorherigen Arbeiten eingehend untersucht [19–21]. Aus den Ergebnissen ergibt sich für diese Arbeit eine Ausheiltemperatur von 900 °C für eine Dauer von 30 s.

Nach dem Ausheilen kann die Probe bereits untersucht werden. Für Referenzzwecke erfolgt noch die Deposition einer weiteren Schattenmaske (Abb. 3.1 h). Diese besteht, wie die Positionsmarkierungen, aus einer Grundsicht von 10 nm Titan als Haftvermittler und einer 50 nm dicken Schicht Gold. Die Aperturen entstehen hierbei über Sphären aus Polystyrol mit verschiedenen Durchmessern. Sie werden vor dem Bedampfen in einer Lösung auf die gewünschte Stelle getropft. Die Entfernung erfolgt durch mehrmaliges Wischen über die Probe mit einem feinhaarigen Pinsel, an dem die Sphären haften bleiben. Um nur die festgelegte Stelle über den Referenzmarkern zu bedampfen, findet vorher eine Strukturierung mittels Photolithographie statt. Als Lack dient S1813. Nach dem Bedampfen wird der nicht belichtete Teil in einem Acetonbad abgelöst. Dies ist der letzte Schritt der Fabrikation. Vor den weiteren Untersuchungen folgt abermals eine Reinigung mit Aceton und Isopropanol, um etwaige Reste, die beim Ablösen der Referenzmaske auf der Probe zurück geblieben sind, zu entfernen. In Abb. 3.8 sind REM-Aufnahmen derselben Apertur nach den verschiedenen Prozessschritten abgebildet. Abb. 3.8 a) entspricht dem Zustand vor der Implantation. Die Chrom-Struktur der aufgedampften Schattenmaske ist deutlich sichtbar, ebenso die ungleichmäßige Form der Apertur, welche durch den isotropen Ätzprozess zustande kommt. Die über ESL belichteten Strukturen für die Aperturen weisen im Lack eine runde Form auf. Der perfekte Übertrag ist durch nasschemisches Ätzen nicht

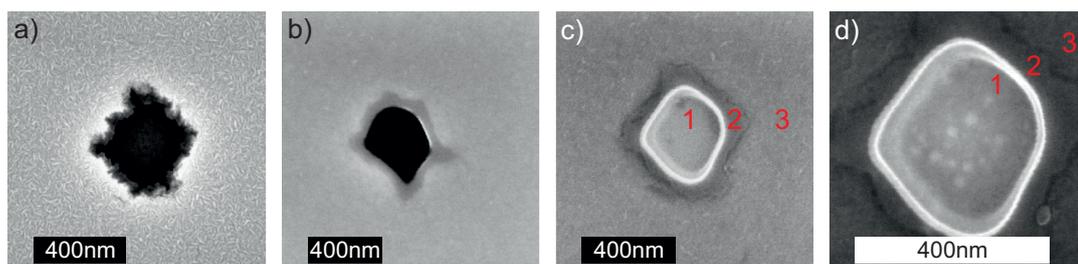


Abb. 3.8.: Apertur nach einzelnen Prozessabschnitten: a) nach Ätzen der Apertur; b) nach Implantieren; c) nach Abätzen der Maske mit den drei Bereichen der implantierten Fläche (1), der abfallenden Flanke der Apertur (2) sowie dem während der Implantation durch die Cr-Maske abgedeckten SiO_2 (3) und d) nach Ausheilen mit den selben drei Bereichen. Die synthetisierten NCs innerhalb der implantierten Fläche sind nach dem Ausheilen deutlich sichtbar.

möglich. Abb. 3.8 b) zeigt die Apertur nach der Implantation. Das Einschlagen der Ionen mit hoher Energie führt zu einem Abtragen der Oberflächenschicht (Sputtereffekt), weshalb die Struktur von Chrom nicht mehr festzustellen ist. Dieser Effekt stellt

vor allem bei Implantationen mit hohen Fluenzen ein Problem dar, da er zum vollständigen Abtragen der Schattenmaske führen kann. Die Obergrenze liegt hier bei ca. $2.4 \times 10^{16} \text{ At cm}^{-2}$. Höhere Fluenzen führen zur Zerstörung der Aperturen [23]. Da die Implantation durch die Schattenmaske dem Zweck dient, möglichst kleine Kristalle im Substrat zu synthetisieren, ist es jedoch ohnehin notwendig, mit geringen Fluenzen zu implantieren. Abb. 3.8 c) zeigt den Zustand der Apertur nach Entfernung der Chrom-Maske. Dabei fallen drei unterschiedliche Beschaffenheiten auf. Der mittlere Bereich 1 entspricht der implantierten Fläche. Aufgrund der unterschiedlichen Aufladung durch die implantierten Atome im Vergleich zum umgebenden SiO_2 erscheint dieser auf REM-Aufnahmen hell. Um den hellen Bereich ist ein dunkler Rand sichtbar, was in Abb. 3.8 c mit 2 mar-

kiert ist. Dies ist der Bereich der abfallenden Flanken der Apertur. Die Vermessung des Profils einer Apertur mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) verdeutlicht dies. Ein solches ist in Abb. 3.9 aufgetragen. Der Durchmesser der Apertur fällt dabei von 200 nm an der Oberfläche des Chroms auf 55 nm an der SiO_2 -Oberfläche ab, was einem Flankenwinkel von 60° entspricht. Dabei gilt es zu beachten, dass ein gewisser Teil des Neigungswinkels auf die Breite der Spitze des Cantilevers zurück geht. Die Neigung der Flanken hat zur Folge, dass in diesem Bereich Chrom zusammen mit den hochenergetischen, implantierten Ionen ins Substrat transportiert

wird, was zu einem zusätzlichen Anschwellen der Oberfläche führt. Um diesen Ring herum ist Bereich 3, die vom Chrom befreite SiO_2 -Oberfläche, zu sehen. Abb. 3.8 d) zeigt den finalen Zustand der Apertur nach dem thermischen Ausheilen. Identisch zu Abb. 3.8 c) sind die drei unterschiedlichen Bereiche zu sehen. Innerhalb des implantierten Bereiches hat sich durch Ostwaldreifung ein Ensemble von NCs mit verschiedenen Durchmessern gebildet. Da sie im SiO_2 vergraben sind, kann man sie lediglich aufgrund ihrer zur umgebenden SiO_2 -Matrix unterschiedlichen Ladung identifizieren, weshalb sie unscharf erscheinen. Der Rand der Apertur weist keine großen Veränderungen auf. Die Verschmutzung der Substratmatrix mit Chrom verhindert hier die Nukleation. Zwischen dem implantierten Bereich in der Mitte und dem mit Chrom verschmutzten Rand ist in Abb. 3.8 c) und d) ein sehr hell erscheinender Bereich sichtbar. Dieser ist

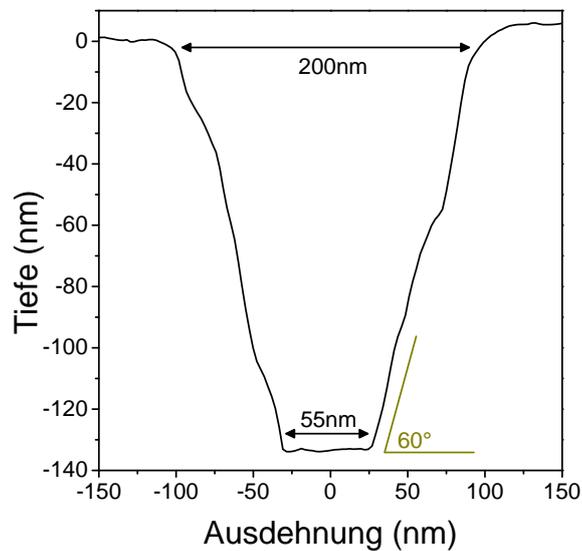


Abb. 3.9.: AFM Profil einer in Chrom geätzten Apertur. Die Isotropie des Ätzverfahrens ist dabei deutlich sichtbar. Der Winkel der Flanken beträgt 60°

auf der linken Seite stärker ausgeprägt. In diesem Bereich befindet sich ein Überschuss der implantierten Cd- und Se-Atome, welche zum Rand hin diffundieren. Die stärkere Ausprägung auf einer Seite ist eine Folge des Winkels von 7° , unter welchem die Implantation stattfindet. Dadurch gelangen die Ionen auf einer Seite unter die Maske, was ebenfalls zu einer Erhöhung der in diesem Bereich implantierten Ionendichte führt.

3.4. Fabrikation von Schattenmasken durch Trockenätzverfahren

Der vorhergehende Abschnitt behandelt die positionsgenaue Ionenimplantation mit Chrom als Material für die Schattenmaske. Größe und Form der Aperturen sind durch den isotropen Ätzprozess nur sehr schwer reproduzierbar, wie in Abb. 3.1 a) sowie am Profil in Abb. 3.9 zu sehen ist. Zudem stellt sich aufgrund der Dicke der Schattenmaske ein Grenzwert für den kleinsten, erreichbaren Aperturdurchmesser ein. Für eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit ist es daher von Vorteil, auf ein anisotropes Ätzverfahren wie dem reaktiven Ionenätzen (engl.: Reactive Ion Etching, RIE) zu wechseln. Da Chrom gegen dieses Ätzverfahren resistent ist, muss das Material für die Schattenmaske angepasst werden. Aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften was Trockenätzen sowie Deposition betrifft, fällt die Wahl dabei auf Silizium. Es kann analog zur Cr-Maske durch Elektronenstrahlverdampfen aufgetragen werden. Für den Übertrag der durch ESL belichteten Strukturen aus dem Lack ins Substrat ist keine weitere Hartmaske notwendig. Dadurch werden sehr kleine Aperturen mit hoher Anisotropie und sehr hoher Reproduzierbarkeit erreicht. Bei dieser Probencharge werden die Positionsmarkierungen per RIE ins SiO_2 eingelassen. Auch beim Entfernen der Si-Maske kommt ein anderes Verfahren zur Anwendung. Implantation und Ausheilen sind identisch zu den Proben mit der Cr-Schattenmaske. RIE sowie XeF_2 kommen auch bei der Fabrikation der optischen Resonatoren mit Nanokavität (Abschnitt 7.1) in anderer Form zur Anwendung. Im Folgenden soll daher das grundlegende Prinzip dieser beiden Methoden am Beispiel der Fabrikation von Aperturen in Si erläutert werden. Die Unterschiede werden in Abschnitt 7.1 verdeutlicht.

3.4.1. Reaktives Ionenätzen

Das reaktive Ionenätzen ist ein Trockenätzverfahren, welches ermöglicht, Strukturen im sub- μm -Bereich mit hoher Anisotropie tief in Substrate zu ätzen, weshalb es zu den etablierten Standardprozessen der Halbleiterindustrie, z. B. zur Herstellung von Mikro-Elektromechanischer Systeme (MEMS), zählt. Zur Fabrikation der Proben in dieser Arbeit dient das Verfahren dazu, Positionsmarkierungen und nanooptische Resonatoren in SiO_2 bzw. Aperturen in Si zu ätzen. Beim RIE werden Gase ionisiert und das Material durch die Ionen geätzt. Abb. 3.10 stellt den Prozessablauf zum Ätzen der Aperturen in Si schematisch dar. Eine RIE-Kammer besteht aus zwei Elektroden,

wobei die obere geerdet ist und die untere gleichzeitig den Probenhalter darstellt, welcher sich für Wafer bis zu vier Zoll eignet. Sind die Proben wie in dieser Arbeit kleiner, dient ein vier Zoll Si-Wafer als Probenhalter, auf welchem die Substrate mit Silikonöl zur thermischen Anbindung fixiert werden. Die Kühlung des Probenhalters mit flüssigem Stickstoff ermöglicht das Ätzen bei kryogenen Temperaturen. Die Spülung der Rückseite des Wafers mit Helium dient der besseren thermischen Kontaktierung zwischen diesem und dem Probenhalter (Abb. 3.10 a). Probe und Probenhalter befinden sich dabei in einer Vakuumkammer, welche zu Beginn auf einen Maximaldruck von 6.5×10^{-5} Torr ($\approx 8.6 \times 10^{-5}$ mbar) evakuiert wird. Anschließend gelangen die Gase in die Kammer. Das Ätzen von Silizium benötigt ein Gemisch aus Schwefelhexafluorid (SF_6) und Sauerstoff. Der Einlass befindet sich an der oberen Elektrode bzw. am oberen Ende der sogenannten Säule, welche von einer Spule umschlossen ist. Die Erzeugung des Plasmas erfolgt nun durch das Anlegen einer Wechselspannung mit einer Frequenz von 13.56 MHz (Abb. 3.10 b). Dies führt zu einer Oszillation der Elektronen. Aufgrund ihrer größeren Masse können die Ionen dieser Oszillation nicht mehr folgen, weshalb es zur Ionisation der Gase kommt. Durch das Anlegen einer negativen Spannung an die untere Elektrode baut sich zwischen dieser und der positiv geladenen

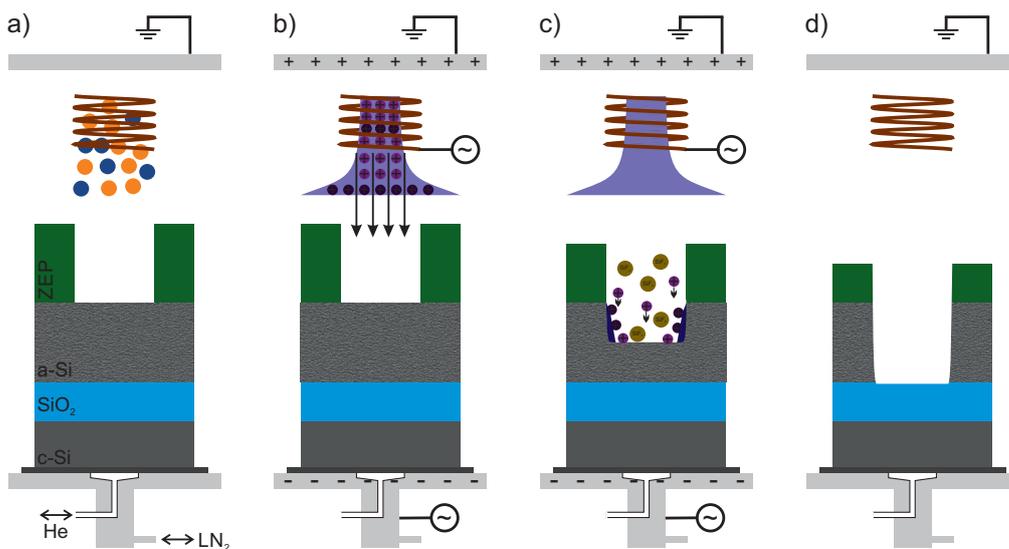
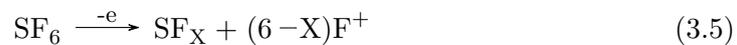


Abb. 3.10.: Schematische Darstellung des Prozessablaufs beim reaktiven Ionenätzen von a-Si: a) Kammer wird mit den Gasen geflutet; b) Durch die angelegten Wechselspannungen entsteht ein eingeschnürtes Plasma aus den Gasen. Die Ionen werden zum negativ geladenen Probenhalter hin beschleunigt; c) Die Ionen ätzen das Substrat. An den Wänden des a-Si bildet sich eine passivierende Schicht; d) Ätzvorgang ist abgeschlossen, die SiO₂-Schicht ist aufgrund der endlichen Selektivität leicht angeätzt.

denen oberen Elektrode ein elektrisches Feld auf, welches die Ionen zur unteren hin beschleunigt. Die Größe des elektrischen Feldes kann über die Isolation der unteren Elektrode gesteuert werden (sog. DC-Bias). An die Spule um die Säule ist ebenfalls eine Wechselspannung von 13.56 MHz angelegt. Dies verursacht ein Magnetfeld, welches das geladene Plasma einschnürt. Dadurch erhöht sich die Ionendichte und erzeugt ei-

ne zusätzliche Beschleunigung zur Probe hin. Durch diese induktive Kopplung spricht man in diesem Fall auch von ICP-RIE (engl.: Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching). Beim eigentlichen Ätzprozess (Abb. 3.10 c) muss zwischen dem physikalischen und dem chemischen Ätzen unterschieden werden. Beim physikalischen Ätzen wird das Substrat aufgrund der mit hoher Energie eintreffenden Ionen, wie beim Implantieren, durch Sputtern abgetragen. Dieser Prozess kann maßgeblich über die angelegten Leistungen bei ICP und DC-Bias gesteuert werden. Durch die Erhöhung der Leistungen von diesen verbessert sich die Anisotropie. Gleichzeitig erhöht sich jedoch auch der Abtrag der Ätzmaske. Hier muss ein Mittelweg gefunden werden. Für das chemische Ätzen ist die Art der Ionen verantwortlich. Im Fall von Silizium und SF_6 kann dies wie folgt zusammengefasst werden (die Abläufe im Detail sind in den angegebenen Quellen zu finden) [66–69]:



Das Radikal F^+ ist dabei sehr reaktiv. Trifft es auf Si, findet folgende Reaktion statt:



Die entstehende Verbindung Siliziumtetrafluorid ist hier die einzige stabile. Es ist ein neutrales Gas, wird also nicht von den anliegenden elektrischen Feldern beeinflusst. Bei sehr tiefen Ätzvorgängen muss gewährleistet werden, dass die Ätzprodukte nicht in den geätzten Strukturen zurückbleiben, weshalb hier oftmals in mehreren Schritten mit Zwischenspülen geätzt wird (sog. Ionen-Tiefätzen).

Sauerstoff ist am Prozess des Ätzens nicht direkt beteiligt. Er ist notwendig, um die Seitenwände während des Ätzprozesses vor dem chemischen Ätzen durch Fluor zu passivieren. Dies erfordert das Ätzen bei kryogenen Temperaturen. Der Ätzvorgang findet bei -95°C statt. Detaillierte Untersuchungen der Passivierschicht durch Dussart u. a. [70] haben ergeben, dass diese nicht allein durch Oxidation des Siliziums durch Sauerstoff entsteht, sondern vielmehr alle verwendeten Gase zu

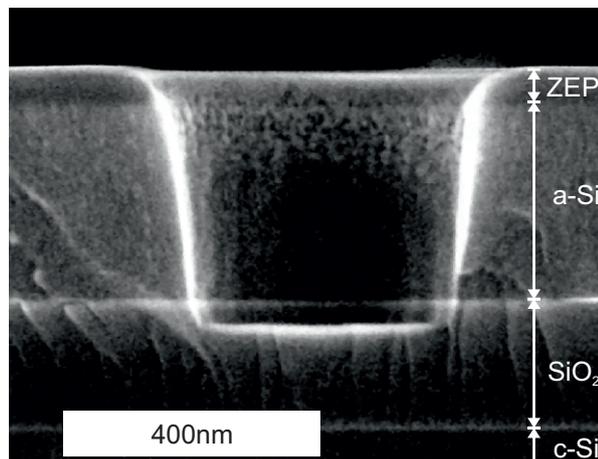


Abb. 3.11.: Profil REM Aufnahme einer mit RIE in Si geätzten Apertur. Der Winkel beträgt annähernd 90° . Die Grenzen zwischen den verschiedenen Schichten der Probe, bestehend aus Lack (ZEP520A), a-Si und dem Substrat aus SiO_2 und c-Si sind deutlich sichtbar.

deren Entstehung beitragen. Um den Ätzvorgang zu beenden, werden die Wechselspannungen abgeschaltet, wodurch das Plasma instantan erlischt (Abb. 3.10 d). Das Aufheizen des Probenhalters auf Raumtemperatur vor dem Belüften der Kammer verhindert das Kondensieren von Wasser auf dem Probenhalter bzw. der Probe. Abb. 3.11 zeigt die REM-Aufnahme des Profils einer fertig geätzten Apertur. Am unteren Bildrand ist das Si-Grundsubstrat zu sehen. Darüber folgt die 200 nm dicke Oxidschicht. Sie ist aufgrund einer zu langen Ätzzeit durch den Sputtereffekt angeätzt. Um die richtige Ätzzeit einzustellen, wird die Stärke der Si-Schattenmaske vorher mit einer Oberflächenprofilmessung bestimmt. Darüber liegt die aufgedampfte Schicht aus amorphem Silizium. Das Profil der Wände beträgt annähernd 90° , was im Vergleich zum AFM-Profil der geätzten Apertur in Chrom (Abb. 3.9) einer erheblichen Verbesserung der Anisotropie entspricht. Oberhalb der aufgedampften Si-Schicht ist noch eine dünne Restlage des verwendeten ESL-Lacks zu sehen. Aufgrund der, im Vergleich zu anderen ESL-Lacken, guten Ätzresistenz des verwendeten Lackes ZEP520A, kann die Struktur direkt durch den Lack ohne das vorherige Aufbringen einer zusätzlichen Hartmaske ins Substrat übertragen werden.

Nach Entfernen des restlichen Lackes erfolgt die Implantation. Diese verläuft identisch zu Abschnitt 3.2. Die Beschreibung des RIE in SiO_2 , wie es zur Fabrikation von Positionsmarkierungen bei Proben mit Si-Schattenmasken verwendet wird, erfolgt im Abschnitt 7.1 der Fabrikation photonischer Resonatoren.

3.4.2. Post-Implant-Prozesse der Proben mit Si-Maske

Um den Einfluss der Implantation auf die Schattenmaske zu untersuchen, findet nach jedem Schritt eine Überprüfung der Probe mittels REM statt. Abb. 3.12 a) zeigt dabei eine mittelgroße Apertur in Si vor der Implantation. Die Struktur des amorphen aufgedampften Materials ist dabei deutlich zu sehen. Im Vergleich zur Chrom-Maske (Abb. 3.8 a) besitzt die mit RIE geätzte Apertur eine nahezu perfekt runde

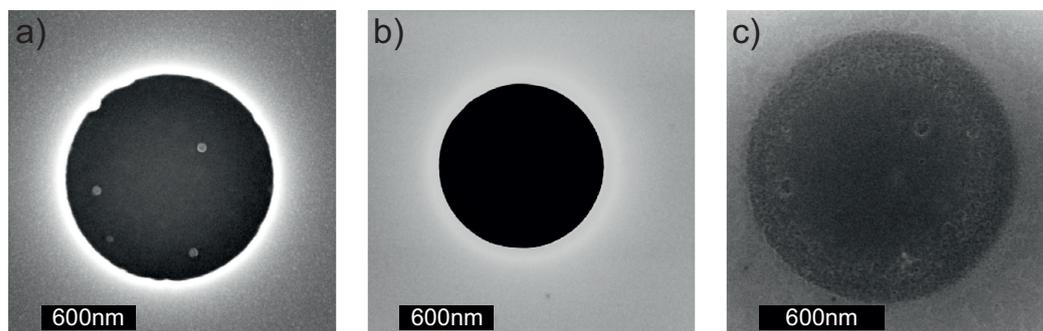


Abb. 3.12.: REM-Aufnahmen der Präparation mit Si-Maske: a) nach Ätzen der Aperturen, b) nach Implantieren und c) nach Ausheilen, wobei die Maske und CdSe-Reste vorher durch Ätzen mittels XeF_2 bzw. HNO_3 entfernt wurden. Die in a) sichtbare Struktur des Si ist nach dem Implantieren nicht mehr zu sehen. Deutlich wird jedoch das Schrumpfen der Apertur während der Implantation. Beim Vergleich von c) mit Abb. 3.8 d) ist festzustellen, dass hier die deutliche Nukleation ausbleibt.

Form. Dies unterstreicht nochmals die Verbesserung durch das veränderte Ätzverfahren. Die Struktur des Si ist nach der Implantation durch den Sputtereffekt geglättet worden (Abb. 3.12 b). Des Weiteren fällt auf, dass sich der Durchmesser der Apertur im Vergleich zu Abb. 3.12 a) stark verringert hat. Abb. 3.13 zeigt eine detaillierte Untersuchung dieses Effekts über alle Aperturgrößen und Fluenzen. Dabei fällt auf, dass das Schrumpfen erst bei Aperturdurchmessern ≤ 1000 nm eine Rolle spielt. Der relative Minimierungsfaktor ist dabei ebenfalls sehr stark von der implantierten Fluenz abhängig: Während bei Proben der höchsten Fluenz bereits bei einem Durchmesser von 1000 nm ein merkliches Schrumpfen um ca. 10 % zu messen ist, tritt ein Schrumpfen der Aperturen der Probe niedrigster Fluenz erst ab Durchmessern von ~ 200 nm auf. Aperturen dieser Größe sind bei der höchsten Fluenz nicht mehr zu erkennen, da sie völlig verschlossen sind. Die kleinsten Aperturen der geringeren Fluenzen weisen Verringerungen des Durchmessers von bis zu 70 % auf. Dieser Effekt ist bei den Implant-

proben mit Chrom als Maskenmaterial nicht zu beobachten. Grund für diesen Zusammenhang ist der Unterschied in den spezifischen Materialeigenschaften. Chrom ist mit 8.5 Mohs und 7.14 g cm^{-3} härter und dichter als Silizium mit 6.5 Mohs und 2.334 g cm^{-3} . Die mit hoher Energie eintreffenden Ionen können das Silizium daher einfacher verformen als das Chrom. Sie schieben das Material am Rand der Aperturen zu deren Mittelpunkt und verschließen sie somit. Auch das sog. Swelling [19] spielt eine Rolle: Die ins Material eindringenden Ionen verdrängen die Atome

der Maske von ihren Plätzen bzw. bilden Zwischengitteratome, was zu einer Vergrößerung des Volumens führt. Das Material der Maske dehnt sich daher in alle Richtungen aus, was zum Schließen der Aperturen führt. Da dies die einzige Arbeit auf dem Gebiet der positionsgenauen Implantation durch Sub- μm -Schattenmasken ist, finden sich keine Vergleiche in der Literatur. Beim Betrachten des Randes der Apertur in Abb. 3.12 c) bzw. Abb. 3.14 a) und b) fällt jedoch auf, dass die Oberfläche im Vergleich zur Oberfläche im Zentrum der Apertur eine deutlich höhere Rauheit aufweist. Die Breite dieses Grenzbereiches beträgt etwa 200 nm. Bei den hier gezeigten REM-Aufnahmen handelt es sich um eine Probe mit einer Fluenz von F_0 . Vergleicht man dies nun mit der Verringerung des Aperturdurchmessers aus Abb. 3.13 (rote Linie), kann man

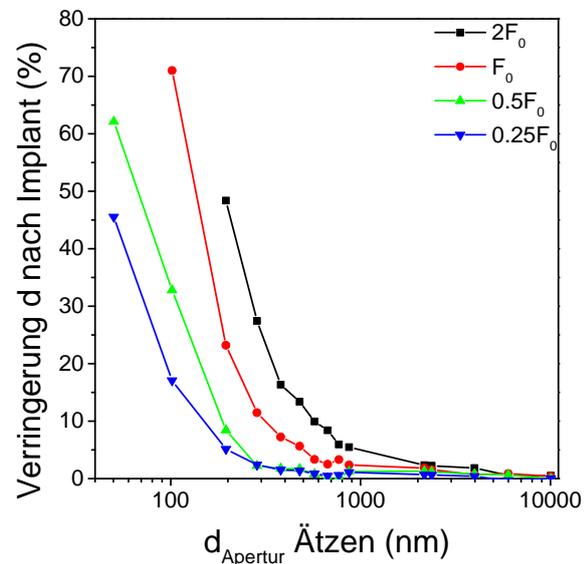


Abb. 3.13.: Schrumpfen der Si-Apertur beim Implantieren

daraus ablesen, dass erst für einen Aperturdurchmesser von ≤ 200 nm keine Öffnung mehr zu erkennen ist. Dies spricht dafür, dass die Atome zu Beginn zu einem gewissen Grad ins Material hinein transportiert werden, bevor sie sich an der Oberfläche des SiO_2 -Substrates absetzen. Abb. 3.12 c) zeigt die Apertur nach Abätzen der Maske und Ausheilvorgang. Im Vergleich zu den Aperturen aus Chrom sind hier keine Nanokristalle zu erkennen. Die möglichen Ursachen für das Ausbleiben der Nukleation werden ausführlich in Abschnitt 4.3.2 diskutiert.

Das Ausheilen kann bei den Proben mit Silizium-Maske, im Gegensatz zu Proben mit Chrom-Maske, vor oder nach Entfernung der Maske stattfinden. Dies liegt an der zusätzlichen Separation zwischen der Si- und SiO_2 -Schicht bei der Wärmebehandlung. Chrom schmilzt dabei, was zur Zerstörung der Oberfläche führt. Die Entfernung der Silizium-Maske geschieht in einer einfachen Reaktionskammer mittels XeF_2 . Dabei findet folgende Reaktion statt [71, 72]:



Dieser gasförmige Ätzvorgang ist hoch selektiv gegenüber anderen Materialien wie z. B. SiO_2 (Selektivität $\text{Si}:\text{SiO}_2 \sim 2000:1$). Vorteil dabei ist, dass die Oberfläche des Substrats durch das Ätzen nicht in Mitleidenschaft gezogen wird, wie es beim nasschemischen Ätzen mit Kaliumhydroxid (KOH) der Fall ist. Im vorliegenden Fall zeigt sich der Nachteil, dass die implantierten Elemente Cd und Se ebenfalls nicht geätzt werden. Dies ist sehr gut in Abb. 3.14 a) zu sehen. Hier ist eine REM-Aufnahme nach dem

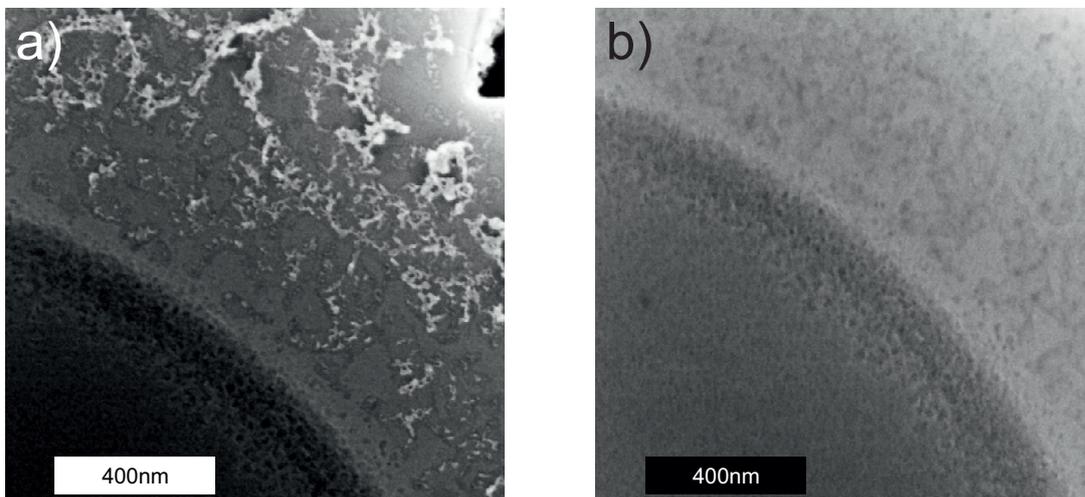


Abb. 3.14.: a) REM-Aufnahmen vor und b) nach Ätzen mit HNO_3 . Die Reste von Cd und Se vor dem Ätzen sind deutlich zu sehen. Nach dem Ätzen sind keine Reste mehr vorhanden. Die Oberfläche des Substrats wird nicht angegriffen.

Ätzen des Siliziums mit XeF_2 abgebildet. Dabei ist deutlich sichtbar, dass Reste der implantierten Materialien auf dem Substrat unter der Maske zurückbleiben. Um diese zu entfernen, ist ein weiterer Ätzschritt mit Salpetersäure (HNO_3) notwendig. Dieser

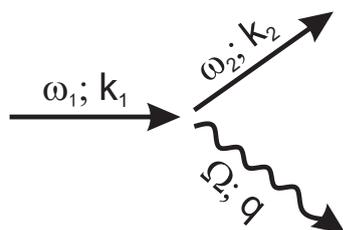
ist ebenfalls hoch selektiv und greift das SiO_2 -Substrat nicht an. Abb. 3.14 b) zeigt dieselbe Apertur nach Ätzen mit HNO_3 . Die Reste von Cd und Se sind verschwunden, während die Oberfläche nicht beeinträchtigt wird. Will man die Maske vor dem Ausheilen entfernen, müssen die implantierten Elemente vor dem Ausheilen abgeätzt werden. Andernfalls bildet sich eine homogene Schicht aus CdSe auf der Oberfläche der Probe, welche nicht mehr entfernt werden kann und die Probe somit unbrauchbar macht.

4. Materialuntersuchungen

Wie bereits in Abschnitt 3.4.2 erwähnt, kann bei der positionsgenauen Implantation durch Si-Schattenmasken keine Nukleation innerhalb der Aperturen festgestellt werden. Darum erfolgt vor der Charakterisierung der optischen Eigenschaften eine materialspezifische Untersuchung. Diese findet zur gleichen Zeit ebenfalls für die Proben der ersten Probencharge mit Chrom-Schattenmaske statt. Damit die erfolgreiche Synthese von CdSe sichergestellt und die Bildung von NCs anderer Beschaffenheit ausgeschlossen werden kann, folgt zuerst eine Messung durch Raman-Spektroskopie. Der schließt sich die Analyse mittels Rutherford Backscattering Spektroskopie (RBS) an. Durch diese können Rückschlüsse auf Verhältnis und Fluenz der implantierten Spezies bzw. auf eingebaute Fremdatome gezogen werden. Ein Nachteil dieser Untersuchungsmethoden ist, dass sie nur auf großflächig implantierte Bereiche bzw. sehr große Aperturen angewandt werden können. Die Untersuchung der interessanten Aperturen im Sub- μm -Bereich bleibt außen vor, da die hierfür notwendigen Gerätschaften zur lateralen Auflösung (z. B. zur Sekundärionen-Massenspektroskopie, kurz SIMS) nicht zur Verfügung standen. Abschließend folgt die elektronenmikroskopische Abbildung der Oberfläche. Da die Elektronen ins Material eindringen, ist über diese ebenfalls eine Untersuchung der im Substrat vergrabenen CdSe-NCs möglich. Zu Beginn der einzelnen Abschnitte erfolgt eine kurze Einführung in die Funktionsweise der angewandten Methoden. Anschließend werden die Ergebnisse beschrieben und diskutiert. Die Details zu den Methoden sind der jeweils angegebenen Fachliteratur zu entnehmen.

4.1. Raman-Spektroskopie

Die Änderung der Frequenz eines Photons bei der Streuung in einem optischen Medium bezeichnet man als inelastische Lichtstreuung. Die Änderung der Frequenz ω_1 bzw. des Wellenvektors \mathbf{k}_1 der Photonen eines einfallenden Lichtstrahls, z. B. eines Lasers, erfolgt dabei durch Anregung im Medium. [34, 73, 74]:



$$\omega_1 = \omega_2 \pm \Omega \quad (4.1)$$

$$\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 \pm \mathbf{q} \quad (4.2)$$

Findet die Streuung an optischen Phononen statt, spricht man von Raman-Streuung. Dabei entsprechen ω_2 bzw. \mathbf{k}_2 der Frequenz bzw. dem Wellenvektor des gestreuten Photons und Ω bzw. \mathbf{q} der Frequenz bzw. dem Wellenvektor des Phonons. Dieses kann bei der Streuung vom Photon absorbiert oder erzeugt werden, was man als Anti-Stokes-Streuung bzw. Stokes-Streuung bezeichnet. Für die Anti-Stokes-Streuung müssen vor dem Streuprozess bereits Phononen vorhanden sein. In den hier vorgestellten Raman-Messungen wird nur die Stokes-Streuung (Addition in den oben genannten Formeln) gemessen. Die gestreuten Phononen besitzen also eine niedrigere Frequenz als die einfallenden. Dies gibt Aufschluss über die Phononenfrequenz, welche spezifisch für jedes Material ist. Durch die Messung des rückgestreuten Spektrums können so Rückschlüsse auf das untersuchte Material gezogen werden. Da die typische Phonon-Frequenz ($\sim 10^{12}$ Hz – 10^{13} Hz) etwa zwei Dekaden unter der Frequenz von Photonen im sichtbaren Spektrum liegt, beträgt die maximale Frequenzverschiebung der Photonen etwa 1%. Da der Wellenvektor direkt proportional zur Frequenz ist, kann daher folgende Annahme gemacht werden:

$$|\mathbf{k}_2| \approx |\mathbf{k}_1| = \frac{n\omega}{c} \quad (4.3)$$

Zusammen mit Formel 4.2 und der Annahme, dass der größte Wert des Wellenvektors q für die direkte Rückstreuung der Photonen in deren Einfallrichtung erreicht wird, bekommt man:

$$q \approx |\mathbf{k} - (-\mathbf{k})| \approx 2\frac{n\omega}{c} \quad (4.4)$$

Setzt man typische Werte in Formel 4.4 ein, bekommt für q einen maximalen Wert von $\sim 10^7$ m⁻¹, was sehr viel kleiner als die Größe der Brillouin-Zone in einem Kristall ist. Durch die Raman-Spektroskopie können also nur Phononen mit kleinem Wellenvektor gemessen werden. In diesem Versuch sind die Elemente Si (Material des Substrats), SiO₂ (Hostmaterial für die implantierten Spezies) und CdSe (Material, welches synthetisiert werden soll) von Interesse. Die Werte für die Verschiebung des Wellenvektors dieser Elemente sind in Tabelle 4.1 angegeben. Dabei ist zu beachten, dass SiO₂ aufgrund der amorphen Struktur keine diskreten Linien, sondern ein Phononenband aufweist.

Element	Si	SiO ₂	CdSe
q (cm ⁻¹)	0: 520; 2TA: 302	$\sim 300 - 460$; 495	LO: 206

Tab. 4.1.: Raman-Verschiebung von CdSe, SiO₂ und Si [75–81]

In Abb. 4.1 ist die Raman-Verschiebung in willkürlichen Einheiten der Intensität für die in dieser Arbeit verwendeten Proben aufgetragen. Zur Anregung dient die 514.5 nm Linie eines Argon-Ionen-Lasers. Das dominierende Signal bei 522 cm⁻¹ ist dabei die Grundordnung von Si [76, 78]. Da das Substrat hauptsächlich aus Si besteht, hebt sich dieses weit von den anderen Signalen ab. Des Weiteren ist bei allen Proben ein Signal

um 300 cm^{-1} sichtbar, welches ebenfalls vom Si stammt. Es handelt sich dabei um die Streuung an zwei transversal akustischen Phononen. Bei der Messung der Apertur zur Fabrikation photonischer Resonatoren (violetttes Spektrum) ist weiterhin nur das Band des amorphen SiO_2 von 300 cm^{-1} bis 430 cm^{-1} zu beobachten [80–82]. Bei diesem Spektrum ist, im Gegensatz zu den weiteren Messungen, keine für CdSe typische Linie zu sehen. Als Grund für das Ausbleiben der CdSe-Linie bei dieser Messung kommen mehrere Möglichkeiten in Betracht. Zum einen ist die gemessene Fläche der Apertur sehr klein. Da die Raman-Streuung ein Prozess höherer Ordnung ist, bekommt man als Messsignal nur eine geringe Ausbeute. Daher können kleinste Kristalldichten nicht mehr nachgewiesen werden. Aus diesem Grund kann auch bei Aperturen mit

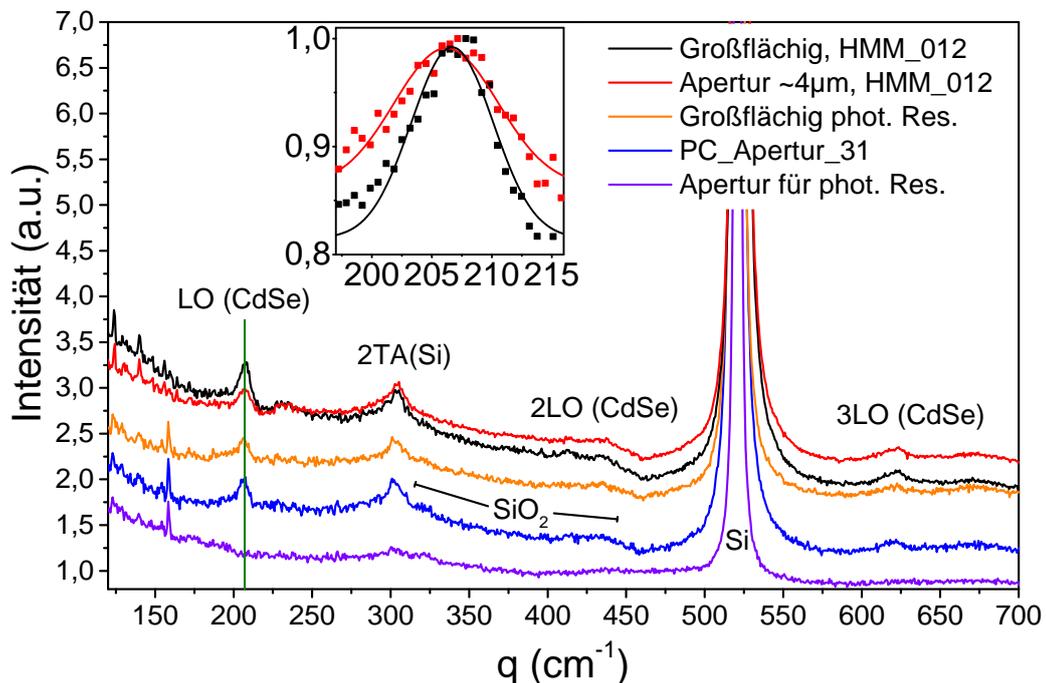


Abb. 4.1.: Raman-Messungen der in dieser Arbeit verwendeten Proben. Das Signal von CdSe bei 206 cm^{-1} kann bei 4 der 5 gemessenen Proben nachgewiesen werden. Es sind auch die 2. und 3. Ordnung von CdSe zu sehen. Bei der Aperturprobe für photonische Resonatoren ist dagegen kein CdSe nachweisbar. Da das Raman-Rückstreusignal jedoch sehr schwach ist, kann der Grund hierfür auch lediglich an der geringen Menge CdSe in diesem Bereich liegen. Die Linien des Si-Substrats bei 522 cm^{-1} und die Linie durch den 2 Phononen-Prozess um 300 cm^{-1} sind bei allen Proben deutlich sichtbar. Die Signale des SiO_2 um 460 cm^{-1} bzw. 490 cm^{-1} werden größtenteils durch die dominante erste Ordnung des Si verschluckt. Der kleine Graph zeigt die normierten Spektren des unstrukturierten Bereichs der Probe mit Cr-Maske sowie der Messung in einer Apertur mit $d_{\text{App}} \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ mit Anpassungsfit. Das Signal der Messung im unstrukturierten Bereich ist um 0.5 cm^{-1} verschoben.

sehr kleinen Durchmessern kein Signal für CdSe detektiert werden, weshalb diese in der Analyse durch Raman-Spektroskopie außen vor bleiben. Des weiteren besteht die Möglichkeit, dass die NC-Synthese bei dieser Probe nicht erfolgreich war (siehe Abb. 4.5), wodurch ebenfalls kein Signal von CdSe-NCs gemessen werden kann. Das blaue

Spektrum entspricht einer Messung derselben Probe im unstrukturierten Bereich. Bei dieser sind die Linien von CdSe mit der einfachen Phononenstreuung um 206 cm^{-1} (grüne Linie in Abb. 4.1) sowie den höheren Ordnungen um 430 cm^{-1} bzw. 630 cm^{-1} [83] sehr gut sichtbar. Dasselbe gilt für die Messung einer unstrukturierten Probe zur Fabrikation photonischer Resonatoren (orange). Die schwache Streuung an SiO_2 geht im 2LO Signal des CdSe bzw. dem starken Signal von Si unter. Das Ausbleiben der CdSe-Linien innerhalb der Apertur im Vergleich zum unstrukturierten Bereich lässt vermuten, dass die Synthese innerhalb der Apertur bei dieser Probencharge nicht erfolgreich war. Vergleicht man die Messungen mit Proben der ersten Probencharge, ist festzustellen, dass die Messung in der Apertur (rot) die gleiche Verschiebung aufweist wie die Messungen großflächig implantierter Bereiche der Proben für photonische Resonatoren der zweiten Probencharge. Dabei ist zu beachten, dass sich die Fluenz von der ersten und zweiten Probencharge um den Faktor 2 unterscheidet. Die Messung des großflächig implantierten Bereichs der Probe der ersten Probencharge mit Fluenz F_0 weist dagegen einen Unterschied in der Raman-Verschiebung um $\sim 0.5\text{ cm}^{-1}$ auf, was in der kleinen Grafik in Abb. 4.1 dargestellt ist. Die Anpassung entspricht einer Gauß-Kurve. Die Abnahme des Wellenvektors mit dem Kristallradius erklären andere Arbeiten über die Wechselwirkung des Lichts mit der Eigenvibration der NCs [84, 85]. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass bereits ein Aperturdurchmesser von $\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ die NCs durch die räumliche Einschränkung der implantierten Fläche modifiziert und zur Bildung kleinerer NCs führt. Es ist jedoch zu beachten, dass eine Verschiebung der Phononmoden mit der in dieser Arbeit verwendeten nichtresonanten Methode der Raman-Spektroskopie bisher nicht beobachtet werden konnte, weshalb dieser Rückschluss spekulativ ist.

Die Ergebnisse der Raman-Messungen zeigen die erfolgreiche Synthese von CdSe-NCs im unstrukturiert implantierten Bereich sowie innerhalb von großen Aperturen der ersten Implantationscharge. Lediglich in sehr kleinen Aperturen sowie den Aperturen für photonische Resonatoren aus der zweiten Charge konnte kein spezifisches Signal nachgewiesen werden. Aufgrund der sehr kleinen implantierten Fläche und dem daraus folgenden geringen Rückstreusignal ist dies noch kein Beweis, sondern lediglich ein Indiz für das Ausbleiben der Nukleation in strukturierten implantierten Bereichen der zweiten Probencharge.

4.2. Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS)

Durch die Raman-Spektroskopie können nur Rückschlüsse auf das Vorhandensein von CdSe-NCs gezogen werden. Um das genaue Verhältnis von Cd und Se zu untersuchen, ist eine weitere Analyse mittels RBS notwendig [86, 87]. Dazu werden Helium-Ionen auf Energien im MeV-Bereich beschleunigt und senkrecht oder unter einem Winkel auf das zu untersuchende Material, das sog. Target, geschossen. Ein Teil der ${}^4\text{He}^+$ -Ionen stoßen dabei elastisch mit den Atomen des Targets und werden dadurch zurück

gestreut. Die Energie der zurück gestreuten $^4\text{He}^+$ -Ionen ist darum maßgeblich von der Lage der Atome im Target und deren Masse abhängig. Stoßen sie auf tiefer liegende bzw. leichtere Atome, ist der Energieverlust größer als bei Stößen mit oberflächennahen bzw. schwereren Atomen. Misst man die Rückstreurrate über der Energie der rückgestreuten $^4\text{He}^+$ -Ionen, kann dadurch ein Rückschluss auf den Aufbau sowie die Zusammensetzung der Probe gezogen werden. Die Spektren der in dieser Arbeit verwendeten Proben sind in Abb. 4.2 abgebildet. Abb. 4.2 a) zeigt den gesamten Messbereich bei einer He-Ionenenergie von 1.7 MeV. Aufgetragen ist die auf die Rückstreuung

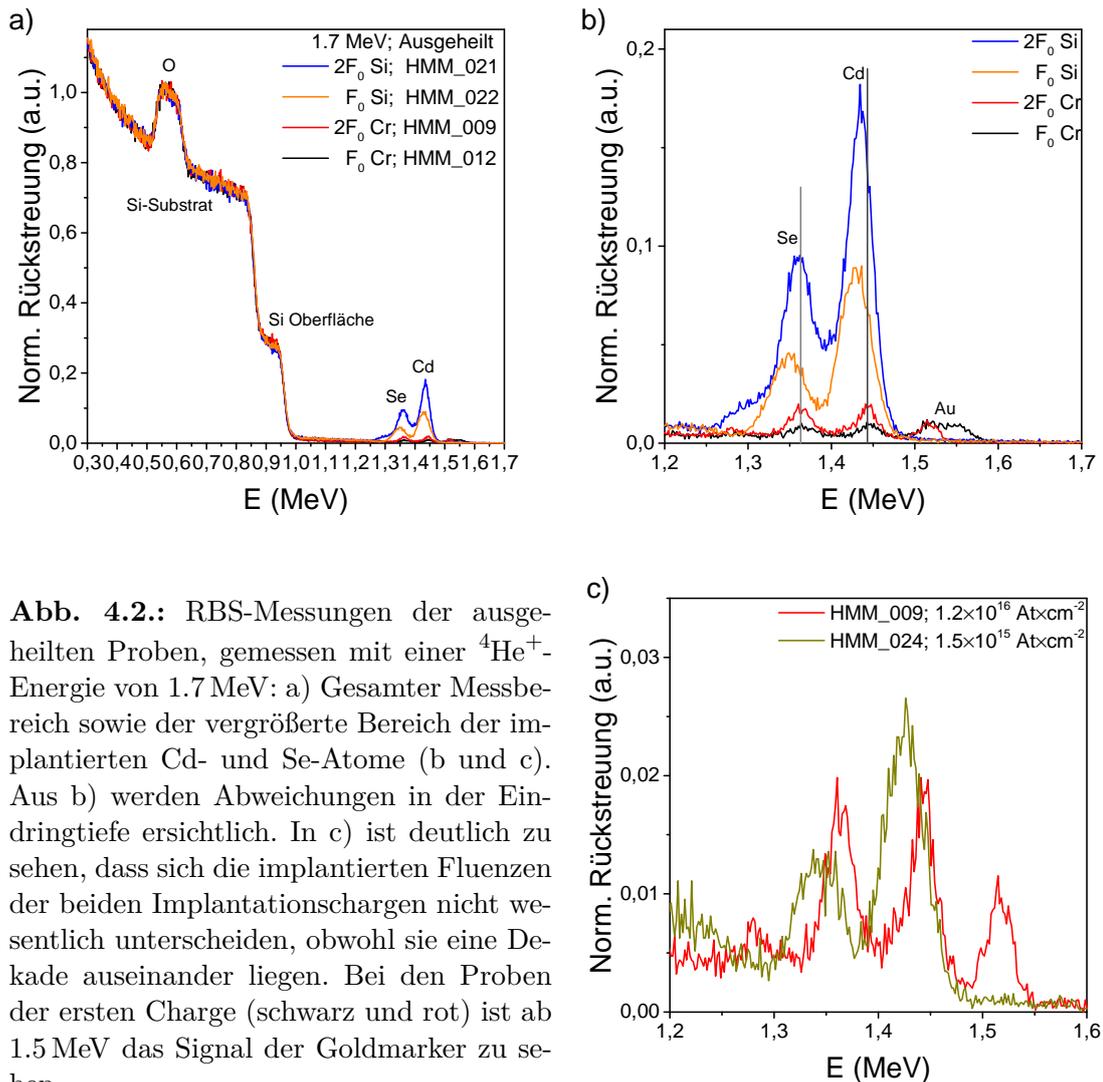


Abb. 4.2.: RBS-Messungen der ausgeheilten Proben, gemessen mit einer $^4\text{He}^+$ -Energie von 1.7 MeV: a) Gesamter Messbereich sowie der vergrößerte Bereich der implantierten Cd- und Se-Atome (b und c). Aus b) werden Abweichungen in der Eindringtiefe ersichtlich. In c) ist deutlich zu sehen, dass sich die implantierten Fluenzen der beiden Implantationschargen nicht wesentlich unterscheiden, obwohl sie eine Dekade auseinander liegen. Bei den Proben der ersten Charge (schwarz und rot) ist ab 1.5 MeV das Signal der Goldmarker zu sehen.

von O normierte Rückstreurrate über der Energie. An den Signalen von O und Si ist dabei sehr gut zu sehen, dass sich die Substrate nicht unterscheiden. Sie liegen identisch übereinander, was die vollzogene Normierung ermöglicht. Bei einer Energie von ~ 0.9 MeV folgt das Signal des Si aus der thermisch oxidierten Deckschicht als kleines Plateau in der abfallenden Flanke. Zwischen 1.3 MeV und 1.5 MeV liegen die Signale des implantierten Se bzw. Cd. Aufgrund der geringeren Konzentration sowie

der größeren Atommasse im Vergleich zu den Atomen des Trägermaterials fällt die Rückstreuung geringer aus. Durch die Beschleunigung der ${}^4\text{He}^+$ -Ionen auf 1.7 MeV kann die Energie der rückgestreuten Ionen nicht über dieser liegen. Abb. 4.2 b) zeigt den vergrößerten Bereich zwischen 1.2 MeV und 1.7 MeV bei gleicher Normierung. Wegen der geringen Energie der ${}^4\text{He}^+$ -Ionen sind die Rückstreusignale von Se und Cd nicht vollständig getrennt. Des Weiteren fällt auf, dass sich die Fluenzen zwischen erster (rot und schwarz) und zweiter Implantationscharge (blau und orange) erheblich unterscheiden. Für die Proben der zweiten Charge mit Si als Material für die Schattenmaske liegen sie deutlich über den Proben der ersten Charge, bei welchen Cr als Maskenmaterial verwendet wurde. Dazu sind die Mitten der Rückstreuspektren für die Proben der zweiten Charge leicht zu niedrigeren Energien hin verschoben. Dies spricht dafür, dass die implantierten Fluenzen der zweiten Charge nicht mit denen der ersten übereinstimmen. Über das Programm RUMP können die Kurven mit Hilfe eines Modells angepasst werden, um aus den gemessenen Spektren die Verhältnisse und die Fluenzen zu bestimmen. Diese ergeben sich aus dem Vergleich der Anzahl an zurück gestreuten Atomen, welche über die Fläche unter den Kurven und der jeweiligen Ordnungszahl genähert werden können [88]:

$$\frac{{}^nEl_A}{{}^nEl_B} = \frac{\frac{A_A}{Z_A^2}}{\frac{A_B}{Z_B^2}} \quad (4.5)$$

Dabei sind A_A und A_B die Flächen unter den jeweiligen Kurven und Z_A und Z_B die jeweiligen Ordnungszahlen mit $Z_A = 34$ für Se bzw. $Z_B = 48$ für Cd. Die Verhältnisse der verwendeten Proben sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Dabei kommen

Probe	HMM_009	HMM_012	HMM_021	HMM_022	HMM_024
Se: Cd	2.22	1.32	0.91	0.85	0.75

Tab. 4.2.: Fluenzverhältnisse Se: Cd der verwendeten Proben

deutliche Unterschiede zum Vorschein. Bei Proben mit Cr-Schattenmaske herrscht ein deutlicher Se-Überschuss vor. Proben mit Si-Schattenmaske weisen hingegen einen leichten Cd-Überschuss auf. Die implantierte Stoffmenge von Cd- und Se-Atomen ist identisch. Die Verhältnisse der Fluenzen sowie die Verschiebung der Zentren der Rückstreuspektren lassen darauf schließen, dass bei den Proben der zweiten Charge der Ausheilprozess nicht identisch zu den Proben der ersten Charge verlaufen ist. Cd bewegt sich aufgrund seiner hohen Diffusionskonstante beim Ausheilen in Richtung der Probenoberfläche, an welcher es abdampfen kann. Dieser Verlust erklärt den hohen Se-Anteil der Proben mit Cr-Maske. Da Se nur unter der Bildung von Dimeren mit Cd eine Diffusion aufweist, kommt es so zur Verschiebung der Zentren in Richtung der Probenoberfläche. Der hohe Cd-Anteil der Proben der zweiten Charge sowie die tiefer liegende, implantierte Schicht sprechen dafür, dass die Diffusionsprozesse bei diesen Proben nicht stattfanden. Eine mögliche Ursache ist eine zu geringe Ausheil-

temperatur aufgrund von Systemfehlern am verwendeten RTA. Abb. 4.2 c) zeigt den Vergleich zweier Proben aus der ersten und zweiten Implantationscharge. Da die Positionsmarkierungen der Proben der zweiten Charge durch Ätzen hergestellt werden, fehlt bei diesem Spektrum das Signal der Positionsmarkierungen aus Gold, welches bei der Messung der Probe der ersten Charge deutlich zu sehen ist. Obwohl sich die implantierte Fluenz um etwa eine Dekade unterscheidet, sind die Rückstreuenspektren bis auf die bereits angesprochenen Unterschiede in Fluenzverhältnis und Lage der Maxima sehr ähnlich. Dies lässt vermuten, dass bei den Proben der ersten Implantationscharge eine zu niedrige Gesamtfluenz implantiert worden ist. Wie die weiteren Untersuchungen sowie die optischen Messungen im Folgenden zeigen, ist eine geringere Fluenz für die Synthese von CdSe-NC-QDs über die Implantation durch Schattenmasken von Vorteil.

4.3. Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie

4.3.1. Implantproben mit Chrom-Maske

Über die Untersuchung mittels REM ist es möglich, durch die Verteilung und die Größe der NCs erste Schlüsse auf die Auswirkung der äußeren Einflüsse zu ziehen. Diese sind u.a. die implantierte Fluenz und die Position der Implantation auf der Probe (unstrukturiert/durch Apertur implantiert). Typische REM-Aufnahmen aus dem unstrukturierten Bereich sind in Abb.4.3 a) ($2F_0$) und e) (F_0) dargestellt. Die implantierten NCs (helle Punkte) sind dabei gut zu erkennen, obwohl sie in der umgebenden Matrix vergraben sind. Da sich die Ladung bzw. die Leitfähigkeit der CdSe-Partikel sehr von der umgebenden SiO_2 -Matrix unterscheidet, kommt es zu einem starken Unterschied im Kontrast (vgl. hierzu auch REM-Aufnahmen der Abschnitte 3.3 und 3.4.2). In Abb. 4.3 sind zudem Fehlstellen bzw. Löcher in der SiO_2 - Schicht zu sehen. Die Oberfläche der Fehlstellen lädt sich auf, wodurch sie auf REM-Bildern schwarz erscheinen. Sie entstehen beim Ausheilprozess. Cd- und Se-Atome diffundieren an die Oberfläche der SiO_2 -Schicht und verdampfen. Die CdSe-Partikel und Fehlstellen sind auch auf TEM-Aufnahmen vorheriger Arbeiten wie von Großhans [19] gut zu erkennen. Da die Präparation von TEM-Proben jedoch zeitaufwändig und für Strukturen mit Größen im Nanometerbereich schwer zu realisieren ist, wurde in dieser Arbeit darauf verzichtet. Abb. 4.3 b) und f) sind Großaufnahmen aus dem strukturierten Bereich der Aperturen mit einem Durchmesser von $d \approx 4000$ nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass hier nur der strukturierte Bereich implantiert ist, was die Beständigkeit der Maske während der Implantation zeigt. Dieser Sachverhalt ist auch bei kleinsten implantierten Aperturen mit $d \approx 400$ nm) in Abb. 4.3 d) und h) gut zu erkennen. Vergleicht man die Anzahl der NCs im unstrukturiert implantierten Bereich, ist festzustellen, dass sich deren Dichte pro Fläche von $320 \mu\text{m}^{-2} \pm 50 \mu\text{m}^{-2}$ für $2F_0$ auf $200 \mu\text{m}^{-2} \pm 50 \mu\text{m}^{-2}$ für F_0 verringert. Grund hierfür ist die Reduzierung der implantierten Cd- und Se-Atome. Auf das Erstellen einer Statistik der Größenverteilung

aus den REM-Aufnahmen wurde verzichtet. Der Messfehler der NC-Durchmesser ist aufgrund des geringen Kontrastverhältnisses zwischen kleinen NCs und umgebender Matrix sowie der Auflösung des REM sehr groß. Eine solche Größenverteilung kann in weiterführenden Arbeiten über eine Statistik aus mehreren TEM-Messungen erstellt werden. Führt man dieselbe Analyse für hoch aufgelöste Aufnahmen der größten Aperturen (Abb. 4.3 c) und g)) durch, verringert sich die Anzahl auf $280 \mu\text{m}^{-2} \pm 50 \mu\text{m}^{-2}$

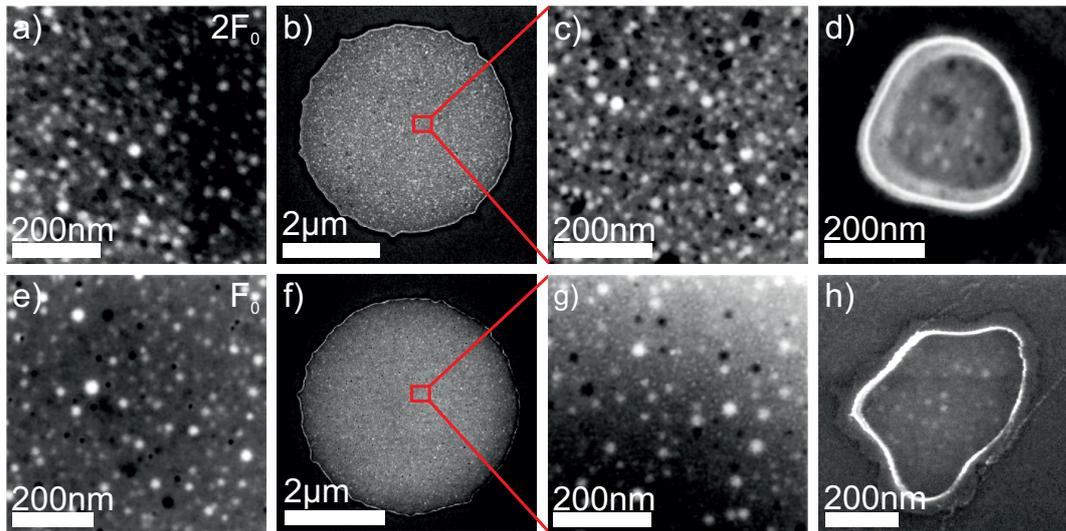


Abb. 4.3.: REM Aufnahmen aus unterschiedlichen Bereichen der Probe (obere Reihe: $2F_0$, untere Reihe F_0). a) und e) sind Aufnahmen aus dem unstrukturierten Bereich, b), c), f) und g) Klein- bzw. Großaufnahmen einer großen Apertur und d) und h) die kleinsten Aperturen. Die implantierten NCs (helle Punkte) heben sich dabei sehr gut von der umgebenden Matrix ab.

bzw. $160 \mu\text{m}^{-2} \pm 50 \mu\text{m}^{-2}$ für $2F_0$ bzw. F_0 . Ein deutlicher Unterschied ist für die kleinsten Aperturen zu erkennen. Hier verringert sich die durchschnittliche Größe der NCs. Sehr große NCs mit Durchmessern bis zu 25 nm, wie sie im unstrukturierten Bereich sowie in großen Aperturen zu beobachten sind, treten nicht mehr auf. Für F_0 fällt der Durchmesser unter die Auflösungsgrenze des REM. Analog zu Abb. 3.8 sind die drei verschiedenen Bereiche, die implantierte Fläche im Zentrum, die abfallende Flanke der Apertur sowie die Fläche, welche bei der Implantation durch die Cr-Schattenmaske bedeckt ist, zu erkennen. Am Rand der Aperturen beider Fluenzen ist deutlich ein weißer Ring zu erkennen. Hier trifft das diffundierende Material auf die unimplantierte SiO_2 -Matrix. Es wird dort abrupt gestoppt, was zu einer CdSe-Schicht führt. Wie bereits in Abschnitt 3.3 der Prozesse nach der Implantation von Proben mit Cr-Schattenmaske diskutiert, lässt sich anhand der Breite des Rings der Winkel von 7° zur Mittelachse der Implantation ausmachen.

Die Verringerung der Anzahl der NCs bei der positionsgenauen Implantation durch die Schattenmaske und die Reduktion des durchschnittlichen NC-Durchmessers bei der Implantation durch kleinste Aperturdurchmesser mit geringer Fluenz sind erste Indizien dafür, dass die Struktur der NCs über die Implantation durch die Schatten-

maske modifiziert werden kann. Dies soll durch die Messungen der Photolumineszenz im nächsten Kapitel belegt werden.

4.3.2. Implantproben mit Silizium-Maske

Die Proben mit Si-Schattenmaske werden ebenfalls einer Untersuchung mit dem REM unterzogen, um mögliche Unterschiede durch den Einfluss des zur Schattenmaske verwendeten Materials festzustellen. Abb. 4.4 a) zeigt den unstrukturiert implantierten Bereich einer Probe mit Implantationsfluenz F_0 . Im Vergleich zu Abb. 4.3 e) fällt

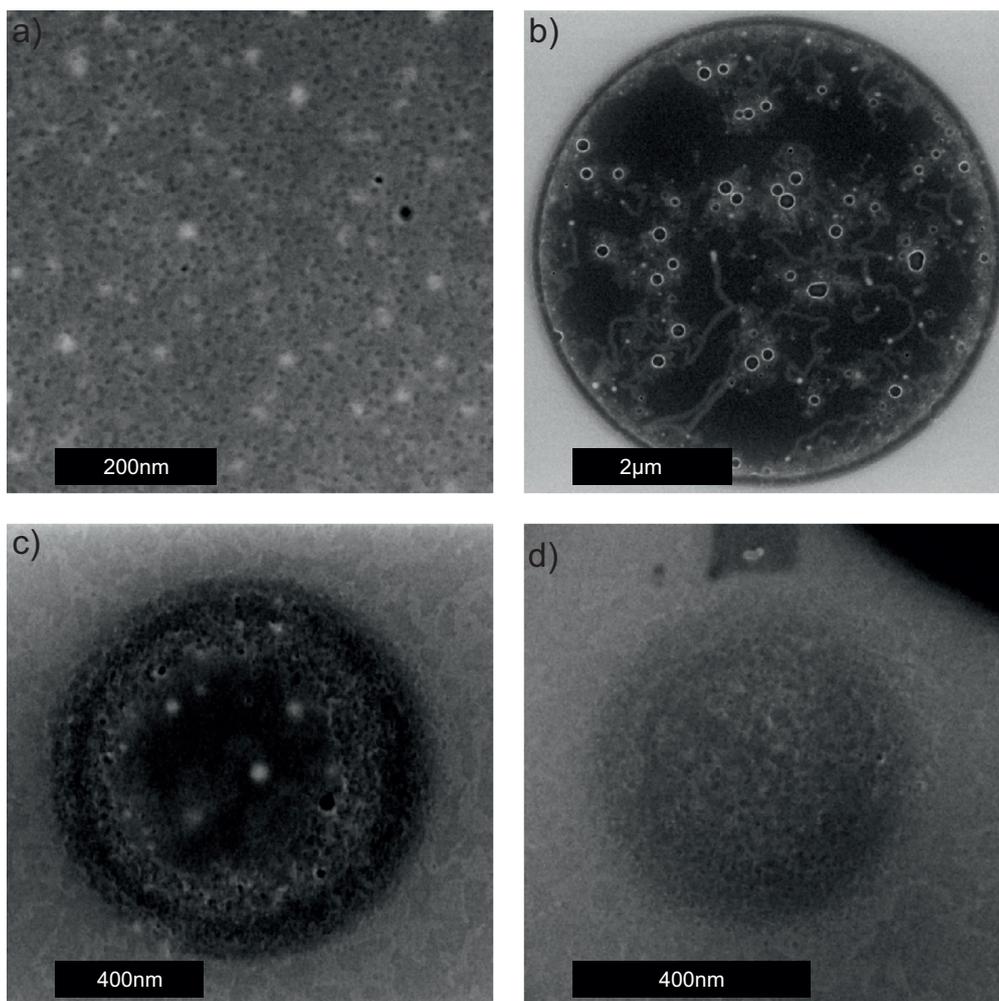


Abb. 4.4.: REM Aufnahmen aus unterschiedlichen Bereichen der Probe bei Implantation durch Silizium-Maske mit einer Fluenz von F_0 : a) Unstrukturiert; b) - d) Aperturen mit $d \sim 8 \mu\text{m}$, $d = 1 \mu\text{m}$, $d = 550 \text{ nm}$. Im Unstrukturierten Bereich sind Ätzschäden durch das Entfernen der Si-Schattenmaske zu beobachten. Im Randbereich der größeren Aperturen in b) und c) findet keine Nukleation statt, ebenso wie bei Aperturen in d), welche kleiner als der Randbereich sind.

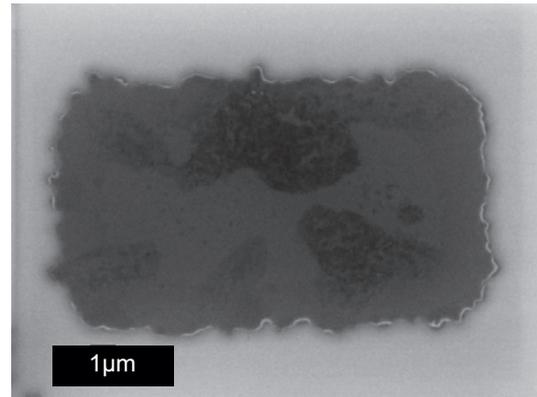
sofort auf, dass die Oberfläche viel rauer ist und kleine Löcher aufweist. Dies sind Auswirkungen des Ätzens mit XeF_2 . Die Selektivität ist zwar sehr hoch, jedoch endlich. Bei langem Einwirken auf die Oberfläche kann es daher zu geringem Anätzen

der Oberfläche kommen. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Dichte der NCs pro Fläche viel geringer ist. Sie beträgt lediglich $100 \mu\text{m}^{-2} \pm 50 \mu\text{m}^{-2}$. Dies scheint zunächst widersprüchlich zu den Ergebnissen der RBS-Messungen aus Abschnitt 4.2 zu sein, welche besagen, dass hier mehr Material vorhanden ist. Aus den RBS-Messungen kann jedoch auch auf einen unterschiedlichen Ablauf des Ausheilens geschlossen werden. Die REM-Aufnahmen bekräftigen diese Annahme. Abb. 4.4 b) zeigt eine große Apertur nach dem Ausheilen. Es ist deutlich zu sehen, dass das implantierte Material diffundiert. Auch die Fehlstellen, welche durch an der Oberfläche ausdampfendes Material entstehen, sind deutlich sichtbar. Es fallen jedoch große Bereiche auf, in denen keine Diffusionspfade zu sehen sind. Eine schlechte Ankopplung der Probe an die beim Ausheilen induzierte Wärme führt dazu, dass die Cd- und Se-Atome nicht genügend Energie aufnehmen können, um hier durch Diffusion Kristalle zu bilden. Die dunkle Färbung der Flächen bzw. der gesamten Apertur im Gegensatz zu Implantproben der ersten Charge spricht dafür, dass sich hier Fremdatome im Material befinden, welche sich, wie der Rand der Aperturen mit Cr-Maske, aufladen. Abb. 4.4 c) zeigt eine kleinere Apertur mit einem Durchmesser von $1 \mu\text{m}$. Auch hier sind deutlich die Pfade der Diffusion zu sehen. Der Durchmesser der sichtbaren NCs liegt mit 12 nm bis 23 nm jedoch deutlich über dem Bohrradius der Ladungsträger. Ebenso fällt auf, dass die Oberfläche an der Randregion stark beschädigt ist. Der unbeschädigte, mittlere Bereich wird von einem Ring umschlossen, der starke Einkerbungen aufweist. Die Ursache dafür ist das bei der Implantation abgetragene Si der Maske, welches mit hoher Energie auf die Oberfläche trifft und dort abgeschieden wird. Der Ring ist nicht symmetrisch, da die Probe mit einem Winkel von 7° zur Mittelachse hin eingebaut ist. Dies führt zu einem stärkeren Abtrag des Maskenmaterials auf einer Seite. Bei einer mittleren Maskendicke von 300 nm sollte der durch die Neigung beeinträchtigte Bereich lediglich 36 nm betragen. Mit ca. 100 nm ist er jedoch beträchtlich größer. Dies spricht für eine starke Streuung der von der Si-Maske abgesputterten Atome, was bei kleinen Aperturdurchmessern zu Problemen führt. Dies ist in Abb. 4.4 d) zu sehen. Der Durchmesser der abgebildeten Apertur entspricht mit 550 nm in etwa dem der kleinsten Aperturen bei der Implantation mit Cr-Schattenmaske. Auch hier entspricht der Kontrast des implantierten Bereichs nicht dem, der für CdSe zu erwarten wäre. Zudem bleibt jegliche Nukleation aus. Hinzu kommt eine starke Beeinträchtigung der gesamten Oberfläche. Das vom Maskenrand abgesputterte und in der Mitte abgeschiedene Si wird mit ins Material hinein transportiert, was dazu führen kann, dass keine Nukleation stattfindet.

4.3.3. Implantproben mit Chrom-Maske für photonische Resonatoren

Ziel bei der Herstellung der photonischen Resonatoren ist es, eine optische Kopplung zwischen den NCs und der Leiterstruktur zu erreichen (siehe Kapitel 6). Hierzu reicht es, die NCs in der Mitte der Leiterstruktur zu synthetisieren, was ebenfalls über die Implantation durch Aperturen mit Cr als Schattenmaske geschieht. Der Zeitpunkt der

Abb. 4.5.: Implantierte Apertur für photonische Resonatoren. Der implantierte Bereich ist durch den Kontrast deutlich sichtbar, ebenso wie die ausbleibende Nukleation.



Herstellung liegt nach der Implantation in Si-Aperturen. Der Ablauf der Herstellung ist dabei identisch zu den Implantproben mit Cr als Maskenmaterial und einer implantierten Fluenz von F_0 . Die Aperturen variieren nicht in der Größe. Abb. 4.5 zeigt eine solche Apertur nach dem Ausheilen. Der implantierte Bereich ist dabei deutlich sichtbar. Er hebt sich sowohl vom Kontrast durch den Ladungsunterschied wie auch optisch durch seine Konturlinie von der umgebenden SiO_2 Matrix ab. Es fällt jedoch auf, dass trotz der Fläche der Apertur, welche vergleichbar zu den größten Aperturen aus der ersten Charge von Implantproben mit Cr-Maske ist, keine Nukleation stattfindet. Dies ist vergleichbar zu den Proben mit Si-Schattenmaske, welche zeitlich kurz vorher synthetisiert wurden. Abb. 4.6 a) und b) zeigen den Randbereich der großflächigen Implantation derselben Probe wie in Abb. 4.5. Dabei heben sich drei Bereiche deutlich ab. Die hell erscheinende große Fläche am unteren Bildrand in Abb. 4.6 a) bzw. am linken Bildrand in Abb. 4.6 b) ist die bei der Implantation durch die Chrom-Maske abgedeckte SiO_2 Matrix. Darauf folgt ein dunkler Streifen mit einer Breite von

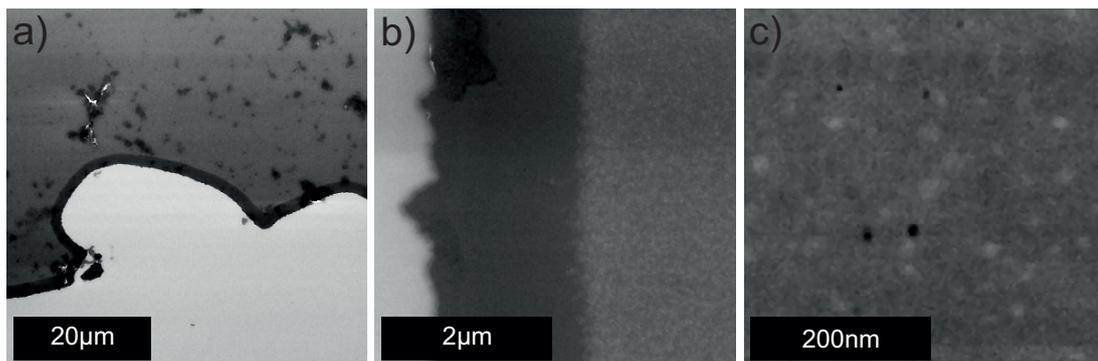


Abb. 4.6.: Vergleich von REM-Aufnahmen der Implantationsprobe für photonische Resonatoren; a) Grobnaheaufnahme eines groß strukturierten Bereichs; b) Rand des groß strukturierten Bereichs; c) Nahaufnahme aus der Mitte des großflächig strukturierten Bereichs. In a) und b) ist deutlich zu sehen, dass es im Randbereich nicht zur Nukleation kommt.

~ 1.5 µm – 2 µm, welcher an der Kontur der SiO_2 Matrix entlang läuft. Dies ist der Rand des implantierten Bereichs. In Abb. 4.6 b) ist deutlich zu sehen, dass hier keine Nukleation stattfindet. Erst ab einem gewissen Abstand zum Rand ist eine Nukleati-

on zu sehen. Da die Aperturen wie in Abb. 4.5 kleiner sind als die Ausdehnung des Randes, wird klar, dass hier bei gleichen Bedingungen keine Nukleation sichtbar sein kann. Abb. 4.6 c) zeigt die Mitte des großflächig implantierten Bereichs. Beim Vergleich mit Abb. 4.3 e) wird deutlich, dass die Synthese der NCs deutlich schwächer ausfällt. Die Bildung größerer NCs bleibt aus.

4.3.4. Zusammenfassung der Materialuntersuchungen

Die Materialuntersuchungen zeigen deutlich, dass es zwischen der Herstellung der ersten Implantproben mit Cr-Maske und der zweiten mit Si-Maske bzw. Cr-Maske zur Fabrikation photonischer Resonatoren eine ungewollte Änderung eines Prozessparameters gibt. Die Substrate stammen vom selben Wafer. Zudem gibt es keine großen Änderungen im Fabrikationsprozess. Die Raman-Messungen zeigen, dass außer CdSe keine anderen Materialien synthetisiert wurden. Dies ist auch aus den RBS-Messungen ersichtlich. Diese zeigen jedoch eine Diskrepanz in den implantierten Fluenzen. Auch liegen die Maxima der Cd- und Se-Signale von Proben mit Cr- bzw. Si-Maske nicht direkt übereinander, was für eine leichte Abweichung in der Tiefenverteilung spricht. Die deutlichsten Unterschiede sind bei der Untersuchung mittels REM zu erkennen. Während bei der ersten Reihe der Proben mit Cr-Maske eine deutliche Nukleation in allen Aperturen auf deren gesamter Fläche zu beobachten ist, bleibt diese bei späteren Proben aus. Auch die Dichte der synthetisierten NCs in den großflächig implantierten Bereichen ist abweichend zu früheren Proben. Der größte Unterschied ist bei den Proben für photonische Resonatoren zu sehen. Hier bildet sich ein Streifen am Rand der implantierten Bereiche. Dieser ist unabhängig von der Richtung der Implantation, wie aus Abb. 4.6 a) deutlich wird. Die Untersuchungen lassen darauf schließen, dass die Änderung in einem Prozess nach der Implantation liegt. Dies lässt das Ausheilen im RTA vermuten. Kann die eingebrachte Energie in Form von Temperatur nicht in das Substrat eingekoppelt werden, kommt es zu einer ungleich ablaufenden Diffusion. Auch eine zu niedrige Temperatur kann Ursache für die nicht reproduzierbaren Ergebnisse sein. Letzteres ist angesichts der stark variierenden Ergebnisse innerhalb kurzer Fabrikationsintervalle (Vergleiche Abb. 4.4 mit Abb. 4.6) am wahrscheinlichsten. Die genaue Ursache des Ausbleibens der Nukleation kann in weiterführenden Arbeiten durch weitere materialspezifische Untersuchungen, z. B. durch Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS), untersucht werden.

5. Optische Untersuchung positionsgenau implantierter CdSe Nanokristallite

Die Materialuntersuchungen ergeben, dass die Synthese von CdSe-NCs in Aperturen bei Proben mit Chrom-Schattenmaske erfolgreich war. Durch die bisherigen Experimente kann man jedoch keine Aussage über die Größe der NCs treffen. Zwar sind große NCs auf REM-Aufnahmen deutlich sichtbar. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese keine Quantisierung durch die räumliche Einschränkung aufweisen. Der dafür notwendige kritische Durchmesser liegt unterhalb der Auflösungsgrenze des REM. In anderen Arbeiten fanden Untersuchungen mittels TEM statt [19, 39]. Darauf sind vereinzelt kleine Kristalle zu erkennen, das Gewicht liegt aber auf der Seite von Kristallen mit Durchmessern > 20 nm. Zudem kann keine Aussage über deren optische Aktivität getroffen werden. Die wichtigste Untersuchungsmethode liegt daher in der optischen Charakterisierung durch die Messung der Photolumineszenz (PL). Im Folgenden wird zuerst der optische Aufbau der μ - Photolumineszenz-Spektroskopie erklärt. Dieser kommt auch bei der Charakterisierung photonischer Resonatoren in Abschnitt 7.2 zur Anwendung.

5.1. Versuchsaufbau

Abb. 5.1 zeigt die schematische Darstellung des Aufbaus zur μ - Photolumineszenzspektroskopie. Die einzelnen Bestandteile sind nummeriert. Er ist in die Abschnitte des Anregungspfades (Lichtquelle bis Probe, violette Linie) und des Detektionspfades (Probe bis Detektor, orange Linie) aufgeteilt. Als Lichtquelle dient ein Dauerstrichlaser mit einer Wellenlänge von 405 nm für zeitintegrierte Messungen, sowie ein gepulster Laser mit einer maximalen Wiederholrate von 40 MHz für zeitaufgelöste Messungen. Die nominelle Pulsdauer beträgt 50 ps. Der Laserstrahl gelangt über Spiegel zu einer Anordnung aus Filtern und einem 50:50 Strahlteiler (Abb. 5.1 2 und 3). Die Anordnung der Filter setzt sich aus Neutraldichtfiltern zur Kontrolle der Lichtintensität und Kurz- bzw. Bandpassfiltern für die Laserlinie zusammen. Eine ausführliche Berechnung der Absorption der Filter ist an anderer Stelle zu finden [89]. Zur Charakterisierung der Aperturproben und der photonischen Resonatoren ist an dieser Stelle kein Laserlinienfilter eingebaut. Der darauffolgende Strahlteiler bedient zwei Funktionen: Zum einen teilt er den Laserstrahl genau zur Hälfte auf, wobei der unabgelenkte Teil weiter in Richtung Probe und der reflektierte Teil auf einen Lichtleistungsmesser (Powermeter) gelangt (5). Dies ermöglicht die genaue Feststellung der Intensität des zur

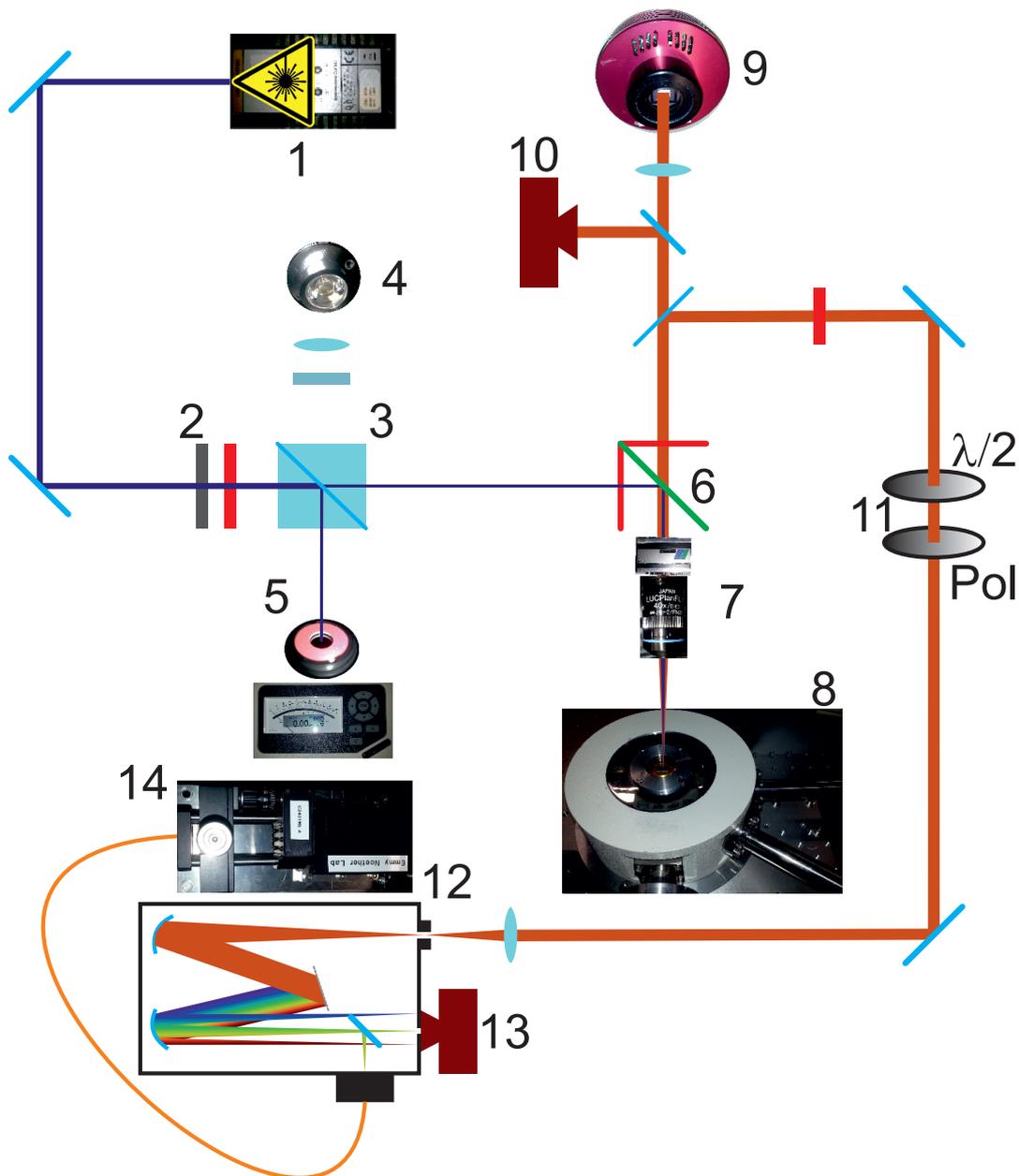


Abb. 5.1.: Versuchsaufbau für die optischen Messungen. Der Laserstrahl des Anregungspfads ist dabei lila, das Signal im Detektionspfad rot dargestellt. Die wichtigsten Komponenten sind nummeriert. 1: Laser; 2: Neutralglas- und Laserlinienfilter; 3: 50:50 Strahlteiler; 4: Hochleistungs-LED; 5: Powermeter; 6: Dichromatischer Strahlteiler mit Anregungs- und Emissionsfilter; 7: Objektiv mit Piezo; 8: Kryostat mit Probe; 9: CCD-Kamera; 10: Webcam; 11: Verzögerungsplättchen und Polarisationsfilter; 12: Spektrometer; 13: Stickstoffgekühlte CCD-Kamera; 14: Einzelphotonendetektor

Messung verwendeten Lasers. Zum anderen kann damit das Licht einer Hochleistungs-LED in den Strahlengang eingespeist werden, ohne den Laser auskoppeln zu müssen. Dies ist notwendig, um die Probe großflächig auszuleuchten, um die Positionierung der Messobjekte direkt unter dem Laserstrahl zu gewährleisten. Der Laserstrahl trifft in der Folge auf ein Mikroskop, das aus einer Anordnung aus Filtern und Strahlteilern besteht (6). Diese befinden sich auf einem Revolver, was einen schnellen Wechsel ermöglicht. Zur Positionierung der Aperturproben dient ein 50:50 Strahlteiler ohne weitere Filter. Für die Messungen kommen zwei verschiedene Varianten zum Einsatz. Hier ist der Strahlteiler ein dichromatischer Filter mit zwei charakteristischen Bereichen: Dem Reflexionsband und dem Emissionsband. Diese Bereiche sind so zu wählen, dass die Anregungswellenlänge vollständig im Reflexionsband und die Detektionswellenlänge vollständig im Emissionsband liegen. Die Abschnitt-Wellenlänge (engl.: Cut-Off Wavelength) des für die Aperturproben eingesetzten Kantenfilters liegt bei 425 nm. Ihm ist ein Laserlinienfilter mit einer Mittenwellenlänge von 405 nm vorgeschaltet (Anregungsfilter). Am Ausgang befindet sich ein Emissionsfilter (Langpassfilter) mit Abschnittswellenlänge von 430 nm. Diese Anordnung garantiert, dass vom Anregungspfad keine Fremdsignale auf die Probe gelangen und der Laser nicht in den Detektionspfad zielt. Der für die photonischen Resonatoren eingesetzte Strahlteiler besitzt eine Cut-Off-Wellenlänge von 550 nm. Der Laserlinienfilter befindet sich hier an Position 2 in Abb. 5.1. Dies hat den Vorteil, dass zur Positionierung kein Wechsel des Strahlteilers notwendig ist. Die Messung der Laserintensität ist in dieser Anordnung genauer, da sich der Laserlinienfilter vor dem Powermeter befindet und somit dessen Absorption (ca. 40 %) bei der Messung mit berücksichtigt wird. Zur Anregung mit hohen Intensitäten kann er an dieser Position aus dem Strahlengang herausgedreht werden.

Hat der Laserstrahl den Strahlteiler passiert, trifft er auf das Objektiv mit einer numerischen Apertur von $NA = 0.6$ und einer Vergrößerung von $M = 40\times$. Das Objektiv hängt an einem XYZ-Piezo-Element, womit es möglich ist, den Laserstrahl auf ~ 100 nm genau zu positionieren. Die Probe befindet sich in einem He-Durchfluss-Kryostaten. Die Temperatur wird in dieser Arbeit mit 8.5 K bestimmt. Der Kryostat ist auf einem XY-Tisch montiert, welcher durch Schrittmotoren betrieben wird. Dadurch kann die Messposition grob auf $\sim 1 \mu\text{m}$ eingestellt werden. Zur Korrektur der Stärke des Deckglases besitzt das Objektiv eine Deckglaskorrektur. Der fokussierte Laser erzeugt nun auf der Probe ein Signal, welches vom Objektiv gebündelt wird und durch den dichromatischen Filter in den Detektionspfad gelangt. Hier kann es in räumlicher Auflösung von einer Webcam bzw. einer CCD-Kamera (9 und 10) detektiert werden. Zur vollständigen Ausleuchtung des CCD-Chips ist eine Linse vorgeschaltet. Optional dazu können verschiedene Pol-, Pass- und Intensitätsfilter zwischengeschaltet werden. Die Kameras dienen zur Positionierung der Probe. Über weitere Spiegel und einen zusätzlichen optionalen Langpassfilter gelangt das Signal durch eine Anordnung aus $\lambda/2$ -Verzögerungsplättchen und Polarisationsfilter (11). Durch diese Anordnung

wird überprüft, ob ein gemessenes Signal, wie z. B. das der Mode von photonischen Resonatoren, polarisiert ist. Der Polarisationsfilter wird lediglich starr als Analysator eingesetzt, da er zu einem Strahlenversatz führen kann. Die Drehung erfolgt über das Verzögerungsplättchen. Das Signal trifft zur Detektion auf das Spektrometer (12), das aus einem Monochromator und einer Stickstoff-gekühlten CCD-Kamera besteht. Eine Linse fokussiert das Signal auf den nur wenige Mikrometer geöffneten Eingangsspalt, woher auch der Name μ -Photolumineszenzspektroskopie stammt. Über einen parabolischen Spiegel trifft das Signal auf ein Gitter, welches das Signal spektral aufspaltet, bevor es auf die CCD-Kamera trifft. Über einen schwenkbaren Spiegel gelangt das Signal durch eine optische Faser zu einem Einzelphotonendetektor, der zeitaufgelöste Messungen ermöglicht.

5.2. Proben mit Chrom-Schattenmaske

Die Charakterisierung der optischen Eigenschaften der synthetisierten CdSe-NCs mit Hilfe des im vorigen Abschnitts beschriebenen Versuchsaufbaus lässt Schlüsse auf deren strukturelle Größe zu [12, 44, 90]. Die hier vorgestellten Ergebnisse basieren auf der Veröffentlichung in “ACS Applied Materials & Interfaces“ mit dem Titel “Site-Selective ion beam synthesis and optical properties of individual CdSe nanocrystal quantum dots“, Mangold u.a. [91].

Für eine erfolgreiche positionsgenaue Implantation durch Schattenmasken ist es notwendig zu wissen, dass die Ionen während der Implantation die Cr-Schicht nicht durchdringen. Dies wurde ausführlich an anderer Stelle untersucht [23]. Auch in dieser Arbeit ist nur in den nicht von der Schattenmaske bedeckten Bereichen PL zu messen. Um Aussagen über den Einfluss der Aperturen auf die optischen Eigenschaften der NCs zu treffen, müssen die Spektren von positionsgenau implantierten CdSe-NCs mit Referenzmessungen verglichen werden. Die Referenzmessungen finden im unstrukturierten Bereich sowie durch Aperturen einer nach der Implantation auf den unstrukturiert implantierten Bereich aufgetragenen Referenzmaske statt. Schematisch ist dies in Abb. 5.2 dargestellt. Die dazugehörigen Referenzspektren sind in Abb. 5.3 auf ihr Maximum normiert aufgetragen. Die Fluenz F_0 entspricht $0.6 \times 10^{16} \text{ At cm}^{-2}$. Das schwarze Spektrum entspricht dabei der Messung im unstrukturiert implantierten Bereich wie in Abb. 5.2 a) dargestellt. Das Spektrum umfasst alle Signale des vom Laser erfassten Ensembles von CdSe-NCs. Das rote Spektrum in Abb. 5.3 entspricht einer Statistik der

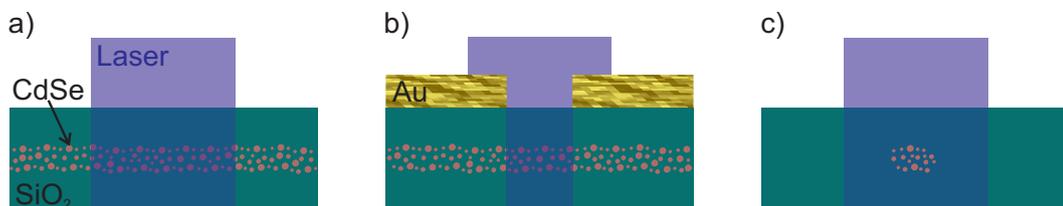
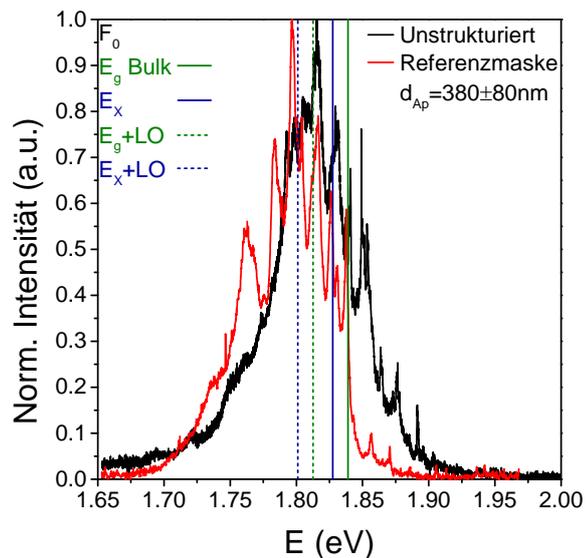


Abb. 5.2.: Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Bereiche: Im unstrukturiert implantierten Bereich in a) werden alle NCs, die sich innerhalb des Laserstrahls befinden, gemessen. b) Unstrukturiert implantiert mit nachträglich aufgetragener Referenzmaske. Hier werden nur die NCs unterhalb der Referenzapertur gemessen. c) Positionsgenaue Implantation durch die Schattenmaske. In diesem Bereich ist das zu messende Ensemble durch die räumliche Einschränkung während der Implantation reduziert.

Summe aus drei auf das Maximum normierten Messungen durch eine nachträglich auf den unstrukturiert implantierten Bereich aufgetragene Apertur wie in Abb. 5.2 b). Das Ensemble der CdSe-NCs ist nur durch die nachträglich aufgetragene Apertur reduziert. Es ist deutlich zu sehen, dass die Mittenenergie beider Spektren in Abb. 5.3 gegenüber der theoretischen Bandlückenenergie des Volumenmaterials E_g Bulk (senkrechte, grüne, durchgezogene Linie bei 1.839 eV) bei 8.5 K rotverschoben ist. Die Energieverschiebung ist das Resultat einer Kombination zeitgleicher Effekte. Zum einen sind die Ladungsträger zu Exzitonen gebunden, wofür die Bindungsenergie $E_X = 11.6 \text{ meV}$

benötigt wird. Dieser Übergang ist durch die senkrechte blaue, durchgezogene Linie gekennzeichnet. Zum anderen verlieren die Ladungsträger Energie durch Stoßwechselwirkung mit LO-Phononen. Dies führt zu einem weiteren Energieverlust von 26.4 meV [38], was durch die jeweils senkrechten, gestrichelten Linien für E_g und E_X in Abb. 5.3 illustriert wird. Weitere Energieverschiebungen ergeben sich aus der Lokalisierung von Exzitonen an Defekten im CdSe-NC sowie aus der Kopplung von Ladungsträgern an geladenen Defekten der Grenzfläche zwischen CdSe und der SiO_2 Matrix [36]. Da diese Energien je nach Art und Ladung des Defekts variieren, sind sie nicht explizit aufgeführt. Diese Einflüsse sind für die sehr große Halbwertsbreite von $\text{FWHM} = 50 \text{ meV}$ verantwortlich. Für eine Verbreiterung zur niederenergetischen Seite können die Defekte innerhalb des Kristalls und an der Kristall- SiO_2 -Grenzfläche herangezogen werden. Zudem gibt es höhere Ordnungen der E_X -LO-Phonon-Übergänge. Die Verbreiterung zu höheren Energien resultiert aus dem Ensemble von Kristallen verschiedener Größe bis hin zu Durchmessern, bei denen im Kristall Quantisierungseffekte auftreten. Da-

Abb. 5.3.: Vergleich einer Messung im unstrukturierten Bereich (schwarz) als Summe von 3 Messungen durch Referenzaperturen mit Durchmessern von $380 \text{ nm} \pm 80 \text{ nm}$ (rot) einer Probe mit implantierter Fluenz $F_0 = 0.6 \times 10^{16} \text{ At cm}^{-2}$. Dazu sind die Übergangsenergien des Volumenmaterials (grün, durchgezogen), des Exzitons mit einer Bindungsenergie von 11.6 meV (blau, durchgezogen) sowie die jeweiligen LO-Phonon-assistierten Übergänge mit einer weiteren Rotverschiebung um 26.4 meV [38] (gestrichelte Linien) eingezeichnet.



durch vergrößert sich die effektive Bandlückenenergie, weshalb die Übergangsenergie der Exzitonen reziprok zum Kristalldurchmesser zunimmt [44]. Abb. 5.4 verdeutlicht diesen Effekt. Hier werden nun die Proben mit einer Fluenz von $1.2 \times 10^{16} \text{ At cm}^{-2}$ ($2F_0$) und $0.6 \times 10^{16} \text{ At cm}^{-2}$ (F_0) verglichen. Abb. 5.4 a) und b) sind die Messungen im unstrukturierten Bereich, entsprechend dem schwarzen Spektrum in Abb. 5.3 bzw. der schematischen Darstellung aus Abb 5.2 a). Bei einer Fluenz von F_0 ist auch das Spektrum der Probe mit $2F_0$ zur LO-Phonon-assistierten Emissionsenergie hin verschoben. Es sind jedoch nur wenige, diskrete Linien im hochenergetischen Ausläufer des Spektrums zu beobachten. Dies spricht dafür, dass sich das Ensemble vorwiegend aus NCs zusammensetzt, deren Radien größer als der Exzitonen-Bohrradius ist. Durch die ausbleibende räumliche Beschränkung treten dabei keine Quantisierungseffekte auf. Dies ändert sich auch nicht bei der Implantation durch die Schattenmaske bei

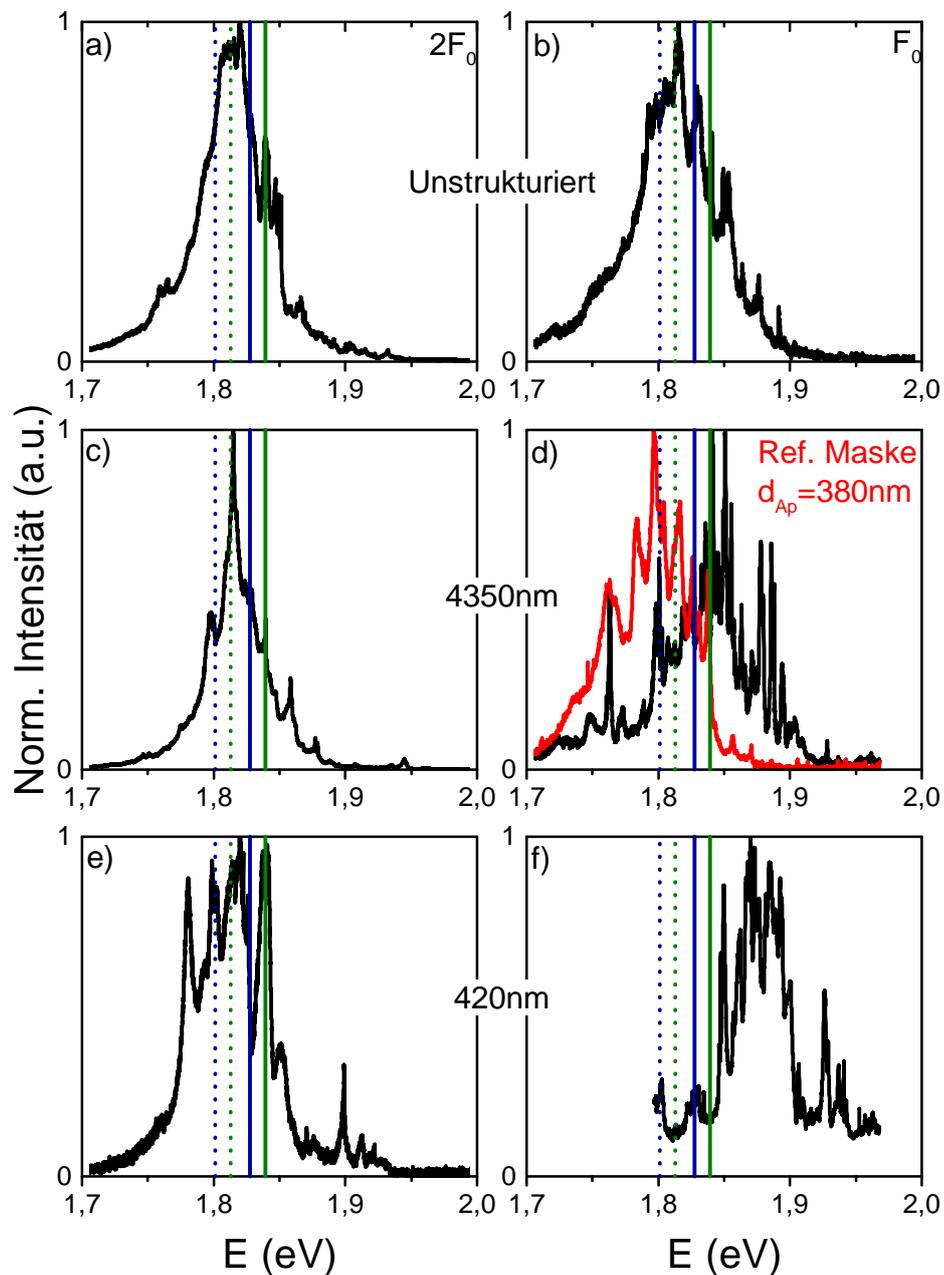


Abb. 5.4.: Vergleich von Proben mit verschiedenen Fluenzen $2F_0 = 1.2 \times 10^{16} \text{ At cm}^{-2}$ bzw. $F_0 = 0.6 \times 10^{16} \text{ At cm}^{-2}$. a) und b) sind jeweils Einzelspektren aus dem unstrukturiert implantierten Bereich; c) - f) die Statistik aus fünf ($2F_0$) bzw. zehn (F_0) Einzelspektren bei großer (c) und d)) bzw. kleinster (e) und f)) Apertur. In (d) ist zum Vergleich das Spektrum der Messung durch die Referenzmaske in Rot aus Abb. 5.3 aufgetragen. Für F_0 ist dabei eine Aufspaltung in scharfe Linien bei einer Aperturgröße von 4350 nm in d) bzw. eine deutliche Blauverschiebung für eine Aperturgröße von 420 nm in f) zu beobachten.

einer Fluenz von $2F_0$. Das Ensemble der CdSe-NCs ist dabei aufgrund der Implantation durch die Schattenmaske reduziert, wie in Abb. 5.2 c) schematisch dargestellt. Abb. 5.4 c) und e) zeigen die dazugehörigen Spektren, welche einer Statistik aus der auf das Maximum normierten Summe von fünf Einzelmessungen entsprechen. Es ist lediglich zu beobachten, dass bei der Implantation durch kleinste Aperturen (Abb. 5.4 e) eine Linienverbreiterung in Richtung des niederenergetischen Bereichs auftritt. Ebenso ist eine Aufspaltung des Spektrums in diskrete Linien im höherenergetischen Bereich bei $E \sim 1.9\text{ eV}$ zu sehen. Die Intensität ist hier jedoch sehr schwach, was für eine bevorzugte Bildung von größeren Kristallen spricht. Bei der Probe mit einer Fluenz von F_0 lässt sich hingegen eine starke Modifikation des PL-Signals der positionsgenau implantierten CdSe-NCs im Vergleich zu den unstrukturiert implantierten NCs beobachten. Bereits bei Messungen in großen Aperturen tritt eine Blauverschiebung im Vergleich zu Messungen im unstrukturierten Bereich bzw. der Messung durch die Referenzmaske auf, deren Spektrum in Abb. 5.4 d) zum Vergleich in Rot eingezeichnet ist. Die Mittenenergie des Spektrums der durch die Apertur implantierten CdSe-NCs, was der schwarzen Linie in Abb. 5.4 d) und der auf das Maximum normierten Summe von zehn Einzelmessungen entspricht, liegt hier dicht bei E_g . Die Energieverschiebung ergibt sich aus der erhöhten Diffusion der implantierten Cd- und Se-Ionen. Die ins SiO_2 eindringenden Ionen drängen die Gitteratome durch Stöße aus ihren Plätzen, was die ohnehin amorphe SiO_2 -Matrix weiter beeinträchtigt und zu Fehlstellen und Zwischengitteratomen (Frenkel-Paaren) führt. Schematisch ist dies in Abb. 3.7 im Abschnitt der Kristallsynthese durch Diffusion dargestellt. Diese Fehlstellen bilden attraktive Zentren für die durch das Trägermaterial diffundierenden Atome [63, 64, 92, 93]. Da-

durch erleichtert sich die Bewegung der diffundierenden Atome, was zu einem erhöhten Transport führt (TED). Die erhöhte Beweglichkeit von Cd begünstigt dessen Transport hin zu den NCs. Dort setzt es sich in Gitterdefekte an der Grenzfläche zwischen Kristall und umgebender Matrix, die Kristalle werden somit passiviert. Eine defektgebundene Emission, wie sie bei Proben mit größeren Fluenzen und damit größeren NCs vorherrscht, wird unterbunden. Ein weiterer Effekt der TED ist, dass Material, wel-

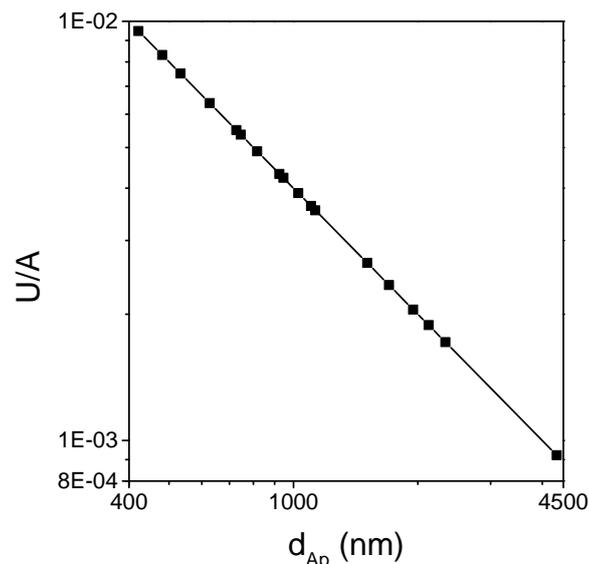


Abb. 5.5.: Verhältnis von Umfang U zu implantierter Fläche A über dem Aperturdurchmesser. Das Verhältnis steigt um eine Größenordnung an.

ches während des Ausheilens von großen NCs abdampft, leichter durch das Material und damit auch zum Rand der Aperturen diffundieren kann. Da die Konzentration der implantierten Cd- und Se-Atome außerhalb des implantierten Bereichs auf Null zurück geht und die Diffusion immer in Richtung des größten Konzentrationsgradienten stattfindet, ist dies die bevorzugte Richtung der Atombewegung. Da der Umfang U der Aperturen im Gegensatz zu ihrer Fläche A nicht quadratisch, sondern nur linear mit dem Radius abnimmt, steigt das Verhältnis U/A mit sinkendem Aperturdurchmesser, wie Abb. 5.5 verdeutlicht. Für die hier verwendete Spanne der Aperturdurchmesser steigert sich das Verhältnis um eine Größenordnung. Durch den steigenden Einfluss des Randbereichs wächst somit die Menge an Material, welches in den nicht implantierten Bereich niedriger Materialkonzentration diffundiert. Die Menge an implantierten Cd- und Se-Atomen, die zur Kristallsynthese beitragen, sinkt somit. Zudem minimiert sich die mittlere Größe der Keime aufgrund der geringeren Fluenz, was zu einem Ensemble mit einer erhöhten Anzahl an NCs führt, die im Mittel kleinere Durchmesser aufweisen. Die leichte Verschiebung des CdSe-Signals der Raman-Messung in einer solchen Apertur lässt diese Vermutung zu. Das Ausbleiben dieses Effekts bei einer implantierten Fluenz von $2F_0$ wird auf die erhöhte Anzahl an Defekten in der SiO_2 -Matrix bzw. die erhöhte Ionendichte im Substrat zurückgeführt (vgl. Großhans [19] und Hipp u. a. [22]).

Die stärkste Modifikation der NCs ist in Abb. 5.4 f) zu beobachten. Hier ist das komplette Spektrum des Ensembles blau verschoben. Das Zentrum liegt bei $E = 1.88 \text{ eV}$. Aufgrund der endlichen Breite von $\sim 35 \text{ meV}$ liegt das komplette Ensemble oberhalb von E_g . In beiden Spektren der bei niedriger Fluenz positionsgenau implantierten CdSe-NCs sind diskrete Emissionslinien zu beobachten, obwohl die Spektren einer Summe aus zehn Messungen entsprechen. Die komplette Verschiebung des Spektrums und dessen Aufspaltung in scharfe Linien zeigt, dass die hier gemessene Emission von NC-QDs (Quantenpunktartige Nanokristalle) stammt. Bei diesen ist die effektive Bandlückenenergie im Vergleich zur Bandlückenenergie E_g des Volumenmaterials durch die räumliche Einschränkung der Ladungsträger aufgrund des geringen Durchmessers der NC-QDs vergrößert.

Eine detaillierte Untersuchung des Einflusses des Aperturdurchmessers auf die optischen Eigenschaften der durch Schattenmasken positionsgenau synthetisierten NCs untermauert diesen Rückschluss. Das Ergebnis einer detaillierten Serie ist in Abb. 5.6 dargestellt. Der Aperturdurchmesser nimmt in kleinen Schritten von $d_{Ap} = 1130 \text{ nm}$ auf $d_{Ap} = 420 \text{ nm}$ ab. Die aufgetragenen Spektren entsprechen dabei wieder der auf das Maximum normierten Summe von fünf Einzelspektren für die hohe (Abb. 5.6 a) bzw. zehn Einzelspektren für die niedrige Fluenz (Abb. 5.6 b). Die eingezeichneten, senkrechten Linien sind, analog zu Abb. 5.3 und Abb. 5.4, die Übergangsenergien des Volumenmaterials (grün) und Exziton (blau, durchgezogene Linien) bzw. die der LO-Phonon-assistierten Übergänge (gestrichelte Linien). Beim Vergleich von niedriger und hoher Fluenz werden zwei wesentliche Unterschiede deutlich: Die Mittenenergien

der Spektren bei hoher Fluenz befinden sich alle nahezu bei der gleichen Energie von $E \approx 1.82$ eV. Erst bei Aperturdurchmessern von $d \leq 630$ nm tritt ein schwacher Ausläufer im höherenergetischen Bereich hervor. Diskrete Linien im hochenergetischen Bereich um $E \approx 1.9$ eV sind nur beim kleinsten Aperturdurchmesser zu sehen. Im Gegensatz dazu spalten sich die Spektren von F_0 für alle Aperturdurchmesser in einzelne Linien auf. Die Mitten der Spektren verteilen sich über die Energie. Mit abnehmendem Aperturdurchmesser schieben sie kontinuierlich zu höheren Energien. Durch das

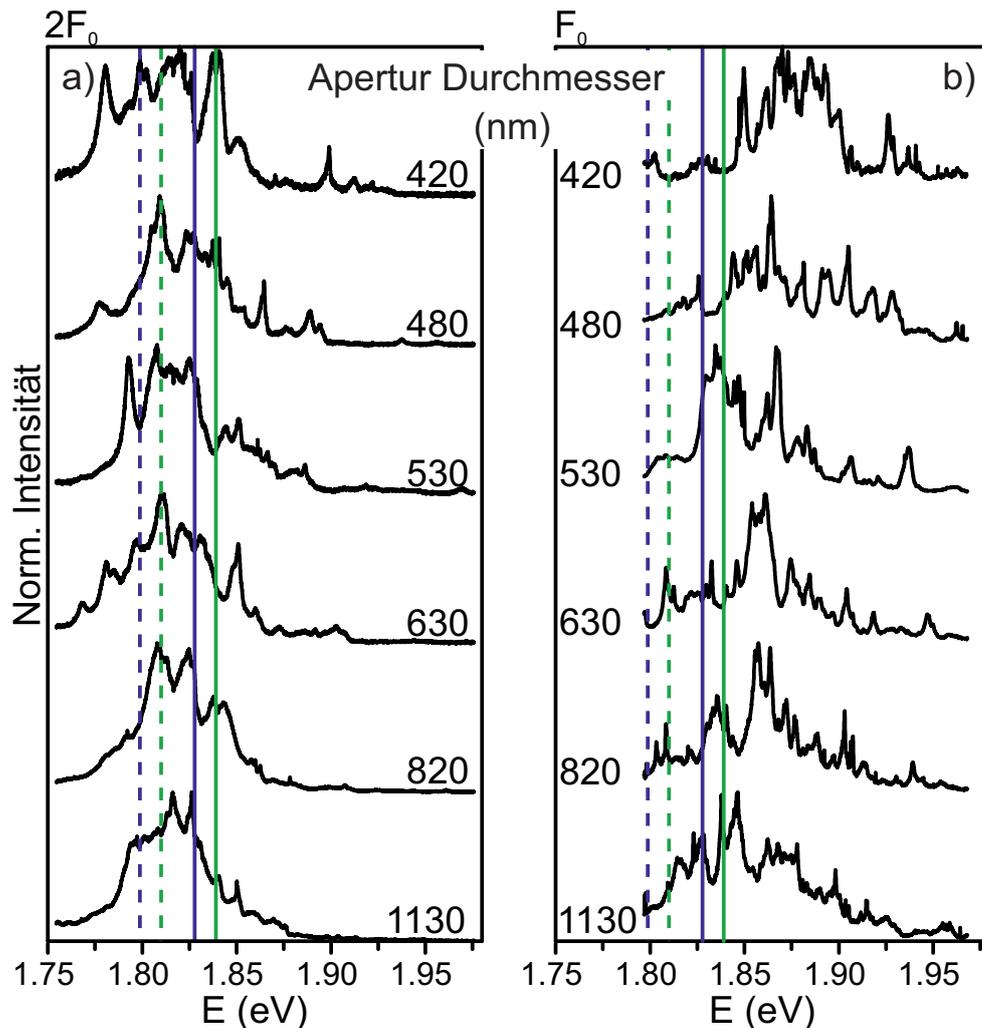


Abb. 5.6.: Normierte Summenspektren aus fünf (links, hohe Fluenz) bzw. zehn (rechts, niedrige Fluenz) Einzelspektren bei Aperturdurchmessern von 1130 nm bis 420 nm. Die Bandlückenenergie des Volumenmaterials bei 8.5 K ist durch die grünen Linien eingezeichnet. Die blaue Linie markiert das Zentrum der Emission eines Ensembles von NCs im unstrukturierten Bereich.

Zusammenspiel von geringer Fluenz und kleinem Aperturdurchmesser reduziert sich das für die Nukleation zur Verfügung stehende Material, was zu einer Bildung von immer kleineren CdSe-NCs führt. Bei hoher Fluenz ist hingegen noch genügend Material vorhanden um Kristalle zu bilden, welche aufgrund ihres Durchmessers noch keine Quantisierungseffekte aufweisen.

Dies zeigt und belegt nochmals die direkte Beziehung und Kontrolle der optischen Eigenschaften der CdSe-NCs durch Variation der totalen Fluenz in Zusammenhang mit der positionsgenauen Implantation durch vorher auf die Probe fabrizierte Aperturen im Submikrometerbereich. Die Mehrzahl der mit einer Fluenz von $2F_0$ implantierten NCs zeigt Eigenschaften, die mit dem Volumenmaterial vergleichbar sind. Nur ein kleiner Teil weist Quantisierungseffekte auf. Im Gegensatz dazu treten bei niedriger Fluenz Quantisierungseffekte bei der Mehrzahl der NCs auf. Daraus kann man schließen, dass es sich hier bereits um NC-QDs handelt, deren Emissionsenergie kontrollierbar mit Verringerung des Aperturdurchmessers zu höheren Energien verschoben werden kann.

Um die Eigenschaften der NC-QDs besser verstehen zu können, ist eine genauere Untersuchung des PL-Signals von CdSe-NCs aus einzelnen Aperturen notwendig. Das Ergebnis einer Leistungsserie in einer der kleinsten Aperturen mit einem mittleren Durchmesser von 420 nm ist in Abb. 5.7 aufgetragen. Die Anregungsleistung steigt

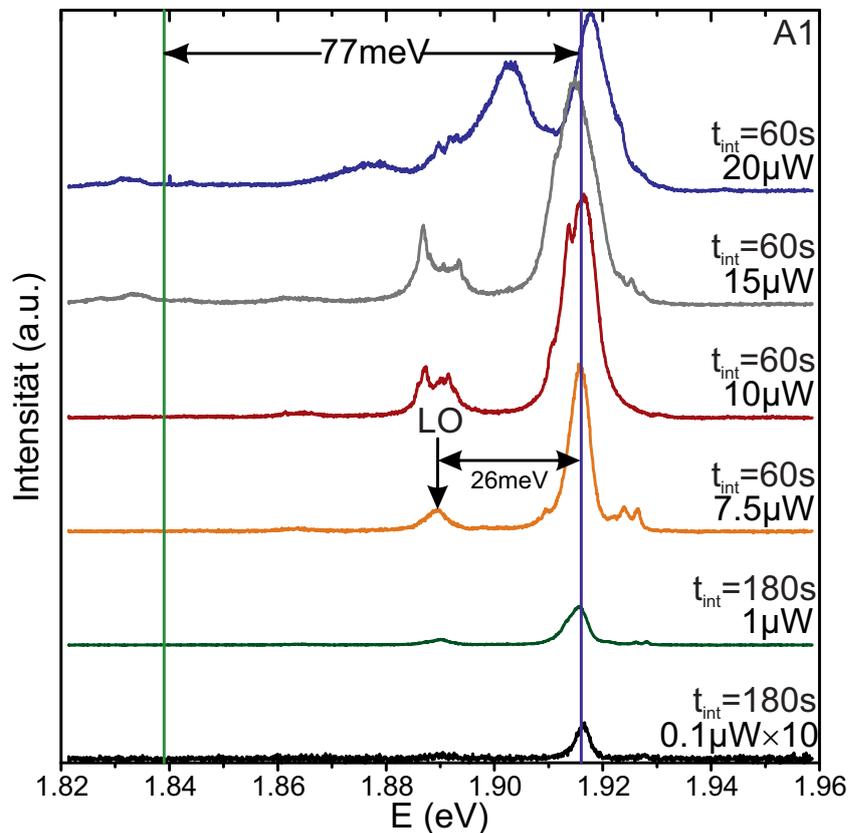
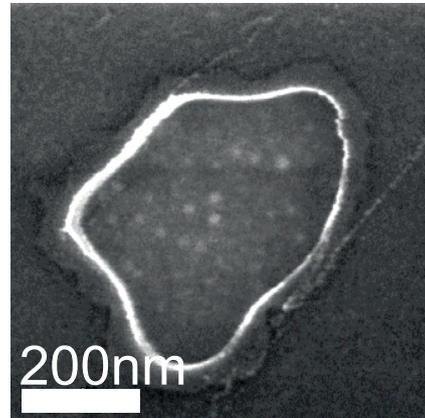


Abb. 5.7.: Leistungsserie, gemessen in einer Apertur mit Durchmesser 420 nm. Die zugehörige REM-Aufnahme der Apertur ist in Abb. 4.3 h) dargestellt. Das im Vergleich zu E_g (grüne Linie) um 77 meV blauverschobene Zentrum der Emission des NC-QDs ist durch die blaue Linie markiert.

langsam von $P_{Laser} = 0.1 \mu\text{W}$ auf $P_{Laser} = 20 \mu\text{W}$ an. Dabei ist zu beachten, dass für die Messungen ein Laserlinienfilter hinter dem Powermeter im Strahlengang (Stelle 6 in Abb. 5.1) mit einer Absorption von ca 40% eingebaut ist. Das Spektrum der ge-

ringsten Anregungsleistung ist um den Faktor 10 erhöht, um eine bessere Sichtbarkeit zu gewährleisten. Aufgrund der geringen Intensität des Signals sind sehr lange Integrationszeiten von 60 s für $P_{Laser} = 20 \mu\text{W}$ bis 180 s für $P_{Laser} = 0.1 \mu\text{W}$ notwendig. Bei geringen Anregungsleistungen ist nur eine Linie bei $E_{QD} = 1.961 \text{ eV}$ zu sehen. Diese Linie stammt von einer einzelnen Exziton-Rekombination des NC-QDs. Die Blauverschiebung von $\Delta E = E_{QD} - E_g = 77 \text{ meV}$ im Vergleich zur Bandlückenenergie des Volumenmaterials von CdSe zeigt, dass sich dieser QD im mittleren Bereich der räumlichen Einschränkung befindet. Der gemessene Energieunterschied δE lässt auf einen Durchmesser des QD von $d_{QD} = 11 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ schließen [11]. Die geringe Linienbreite im Vergleich zu Spektren eines Ensembles (Abb. 5.4 b)) zeigt, dass es sich hier um die Emission eines einzelnen NC-QDs handelt. Abb. 5.8 zeigt die REM-Aufnahme der Apertur mit den NCs, von welchen das Spektrum stammt. Es ist deutlich zu sehen,

Abb. 5.8.: REM-Aufnahme der kleinsten Apertur mit niedriger Fluenz aus Abb. 4.3 h). Die PL-Messung der CdSe-NCs aus dieser Apertur ist in Abb. 5.7 gezeigt. Dabei wird klar, dass die meisten der auf der REM-Aufnahme sichtbaren NCs optisch inaktiv sind.



dass sich innerhalb der Apertur ebenfalls ein Ensemble, auch mit wesentlich größeren NCs als 11 nm, befindet. Dies bedeutet, dass hier lediglich ein NC-QD optisch aktiv ist, während die größeren NCs optisch inaktiv sind. Dies ändert sich mit steigender Anregungsleistung. Das Spektrum verbreitert sich zunehmend, was ein Zeichen dafür ist, dass die Zahl der optisch aktiven NC-QDs zunimmt. Zudem hebt sich eine zweite Linie hervor. Diese ist um $\Delta E_{LO} = 26 \text{ meV}$ zu niedrigeren Energien hin verschoben. Der Wert von ΔE_{LO} entspricht genau der LO-Phonon-Energie von volumenartigem CdSe [38]. Dies unterstreicht nochmals, dass das gemessene Signal von einem CdSe-NC-QD stammt. Bei sehr hohen Anregungsleistungen verschiebt sich das Zentrum des Signals zu niedrigeren und höheren Energien im Vergleich zu E_{QD} . Bei hohen Anregungsleistungen ist die Dichte der optischen Ladungsträger sowohl innerhalb des CdSe-NCs als auch in den Gitterdefekten an der Grenzfläche zur SiO_2 -Matrix sehr hoch. Die Bindungsenergien zwischen den Gitterdefekten und den Ladungsträgern variieren je nach Art des Gitterdefekts und der Art der Bindung der Ladungsträger an diese [36]. Die Emission des NC-QDs reagiert darauf sehr empfindlich, was zu den Verschiebungen führt. Die relativ große Halbwertsbreite der Linie von $\text{FWHM} \approx 4 \text{ meV}$, auch bei geringen Anregungsleistungen, bestätigt diese Annahme.

Das Verschieben der optischen Emission (engl.: Spectral diffusion), lässt sich durch

eine zeitaufgelöste Messung direkt nachweisen. Das Ergebnis einer solchen ist in Abb. 5.9 abgebildet. Dabei sind 500 Spektren mit einer Integrationszeit von 1 s in Falschfarbendarstellung hintereinander aufgetragen. Die Farbskala der Intensität geht dabei von blau (geringe PL-Intensität) zu rot (hohe PL-Intensität). Die Aperturdurchmesser betragen dabei 820 nm in a) bzw. 630 nm in b). Die einzelnen PL-Linien sind dabei mit A2/3-i gekennzeichnet, deren genaue Lagen in Tabelle 5.1 aufgelistet. Im Gegensatz zu den in Abb. 5.7 aufgetragenen Spektren fällt eine Reduzierung der Linienbreite

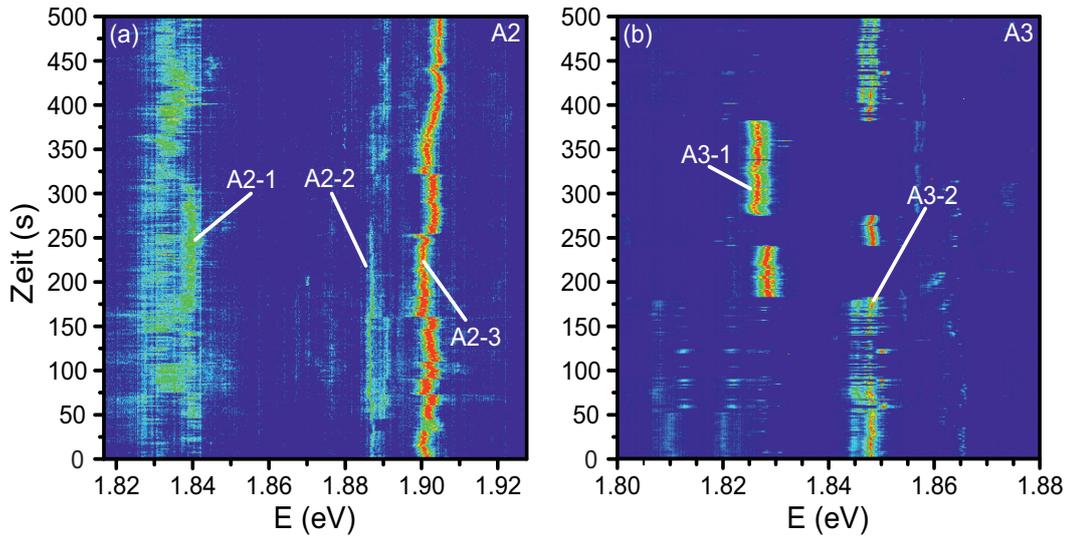


Abb. 5.9.: Spektrale Diffusion und periodisches „Blinken“ von einzelnen NC-QDs in Falschfarbendarstellung (rot = hohe PL-Intensität; blau = geringe PL-Intensität). Die Integrationszeit beträgt dabei 1s. Der Aperturdurchmesser beträgt 820 nm in a) bzw. 630 nm in b). Die Korrelation zwischen A3-1 und A3-2 zeigt deutlich dass hier die Emission eines einzelnen NC-QDs zu sehen ist, wohingegen A2-1 und A2-2; A2-3 die Signale zweier verschiedener NCs sind.

auf eine Halbwertsbreite von $\text{FWHM} \leq 0.7 \text{ meV}$ auf. Für geringere Anregungsleistungen kann man eine noch geringere Linienbreite erwarten, vergleichbar mit der von in Lösung hergestellten QDs bei tiefen Temperaturen [94]. Des Weiteren sind in beiden Messungen unregelmäßig auftretende Fluktuationen der Intensität und der spektralen Lage der scharfen Emissionslinien beobachtbar. Diese Fluktuationen und das periodische „Blinken“ von QDs sind ebenso bei chemisch synthetisierten Nanokristallen zu beobachten, weshalb viele Messungen und Modelle dieser Mechanismen bekannt sind [94–97]. Der QD ist von Gitterdefekten, sogenannten Elektronenfallen,

PL-Linie	A2-1	A2-2	A2-3	A3-1	A3-2
E (eV)	1.837	1.889	1.901	1.827	1.847

Tab. 5.1.: Energien der einzelnen PL-Linien aus Abb. 5.9

umgeben. Diese geben zufällig photogenerierte Elektronen frei bzw. fangen sie ein. Da dieser Prozess von der tatsächlichen Umgebung des QDs abhängig ist, sind zeitlich korrelierte spektrale Fluktuationen deutliche Zeichen dafür, vom selben Emittor ab-

zustammen. Dies kann bei den Spektren in Abb. 5.9 beobachtet werden. Die Linien A2-2 und A2-3 von A2 in a) bzw. A3-1 und A3-2 von A3 in b) sind klar korreliert. Dagegen ist A2-1 unabhängig von A2-2 bzw. A2-3. Hier ist also das Signal von zwei verschiedenen NC-QDs zu sehen, wohingegen das Signal von A3-1 und A3-2 von einem einzelnen QD stammt. Bei einem weiteren Vergleich der spektralen Streuung der Linien in Abb. 5.9 a) und b) stellt man fest, dass verschiedene Amplituden und Zeitskalen auftreten. Jede einzelne Linie hat für sich ein spektrales Rauschen, welches in Abständen im (Sub)sekundenbereich stattfindet. Die Amplituden hierfür liegen zwischen $\delta E = 5 \text{ meV}$ für A2-3, A3-1 und A3-2 bzw. $\delta E = 15 \text{ meV}$ für A2-1. Da die Linienbreite der Leistungsserie von A1 (Abb. 5.7) auch Amplituden von $\delta E = 5 \text{ meV}$ aufweist, ist es naheliegend, dass diese ihren Ursprung ebenfalls in der spektralen Ausweitung der Linien im (Sub)sekundenbereich hat. Aufgrund der hier benötigten langen Integrationszeiten von $t_{int} = 60 \text{ s}$ bis $t_{int} = 180 \text{ s}$ liegt der Bereich für die einzelnen spektralen Fluktuationen unterhalb der Auflösung. Ursache für diese Fluktuationen ist die endliche Anzahl an Defekten, wie z. B. ungesättigte Bindungen an der umgebenden amorphen SiO_2 -Matrix. Diese bilden eine schwankende Hintergrundladung, welche an die lokalisierten Exzitonen innerhalb des CdSe-NC-QDs koppelt. Die Stärke dieser Kopplung ist hauptsächlich durch die räumliche Distanz zwischen den einzelnen Defekten und den NC-QDs bestimmt. Die verschiedenen Amplituden von δE geben also die willkürliche Verteilung der Defekte an.

Die zweite Zeitskala ist in Abb. 5.9 b) zwischen A3-1 und A3-2 zu sehen. Zusätzlich zur spektralen Diffusion findet hier noch eine Art digitales Ein- und Ausschalten der beiden Linien statt. Die zwei Zustände sind dabei für Perioden von $> 10 \text{ s}$ stabil. Dieses Verhalten ist typisch für das Laden und Entladen eines einzelnen Defekts mit einem Elektron. Bei tiefen Temperaturen ist der geladene Zustand des Defekts auf den hier gemessenen Zeitskalen stabil. Im Gegensatz hierzu zeigen die PL-Linien A2-2 und A2-3 kein solches Schalten auf diesen Zeitskalen.

5.3. Proben mit Silizium-Schattenmaske

Aus den Untersuchungen mittels RBS-Spektroskopie und REM geht hervor, dass die Synthese der NCs bei den Proben mit Si-Schattenmaske anders abgelaufen ist als bei der vorhergehenden Fabrikation der Proben mit Cr als Schattenmaske. Um dies genauer zu untersuchen, findet ebenfalls eine Charakterisierung mittels PL-Spektroskopie statt. Das Ausbleiben der Nukleation in Cr-Strukturen bei Proben der zweiten Implantationsreihe zur Herstellung positionsgenau implantierter photonischer Resonatoren legt nahe, dass der Fehler entweder bei der Implantation oder dem Ausheilen im RTA liegt. Während Fehler bei der Implantation nahezu ausgeschlossen werden können, lässt sich ein unterschiedlicher Verlauf des Ausheilens durch PL-Messungen bestätigen. Abb. 5.10 zeigt das gemessene Spektrum im Zentrum einer Apertur mit $d_{Ap} = 8\mu\text{m}$ bei einer Fluenz von F_0 . Dies kann man bereits als unstrukturiert betrachten. Dabei ist die auf das Maximum normierte Intensität über die Photonenenergie nach einem (grau) sowie nach zwei (orange) Durchläufen im RTA aufgetragen. Die Leistung des Anregungslasers sowie die Integrationszeit sind dabei mit $10\mu\text{W}$ bzw. 30s identisch. Der Unterschied der Spektren ist deutlich. Nach nur einem Ausheilvorgang von 30s bei 900°C ist nur ein sehr schwaches PL-Signal messbar. Es besitzt ein Maximum bei $E = 1.73\text{eV}$. Dies liegt unterhalb aller charakteristischer Energien, welche analog zum vorigen Abschnitt in Grün bzw. Blau eingezeichnet sind. Es ist da-

von auszugehen, dass hier die überlagerten PL-Signale von Se, Cd sowie CdSe im unausgeheilten Zustand zu sehen sind (vgl. Großhans [19]), in welchem sie ebenfalls ein schwaches PL-Signal aufweisen. Nach einem zweiten Durchlauf im RTA bei gleichen Einstellungen gleicht das gemessene Spektrum dem der unstrukturierten Implantationen der Proben mit Chrom als Schattenmaske. Es besitzt ein scharfes, in zwei Linien aufgespaltenes Hauptmaximum knapp unterhalb der theoretischen Bandlückenenergie E_g bei 8.5K (grüne, durchgezogene Linie) sowie zwei Nebenmaxima bei den LO-Phonon-assistierten Übergangsenergien von E_g bzw. der des Exzitons E_X (gestrichelte Linien). Die Energie zwischen den beiden Linien des Hauptmaximums beträgt $\Delta E_{2X} = 5\text{meV}$, was der Biexziton-Bindungsenergie entspricht [36].

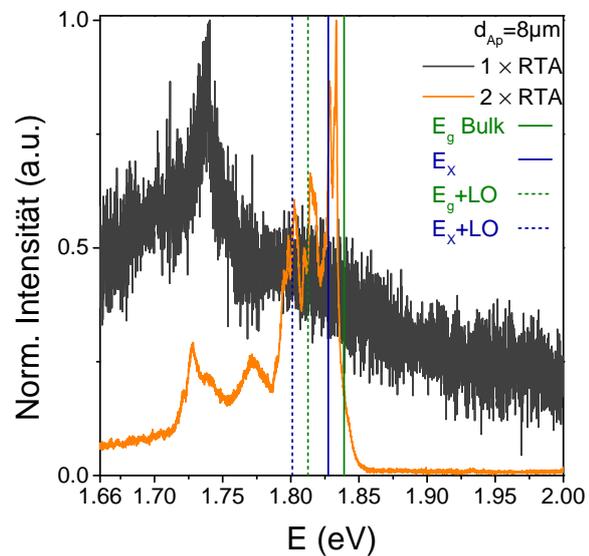


Abb. 5.10.: Vergleich des Spektrums einer Apertur mit $d_{Ap} = 8\mu\text{m}$ nach einem bzw. zwei Durchläufen im RTA. Nach dem ersten Durchlauf ist kein deutliches Spektrum messbar.

Dies bedeutet, dass hier ein NC im Ensemble gebildet wurde, welcher bereits schwache Quantisierungseffekte aufweist. Die Anregungsleistung von $10 \mu\text{W}$ reicht aus, um seine s-Schale voll zu besetzen. Durch die Quantisierung ist die Emissionsenergie des Exzitons um $\Delta E = 6 \text{ meV}$ blauverschoben. Das Signal um $E = 1.73 \text{ eV}$ ist ebenfalls verstärkt zu beobachten. Dies spricht dafür, dass sich aus dem überschüssigen Mate-

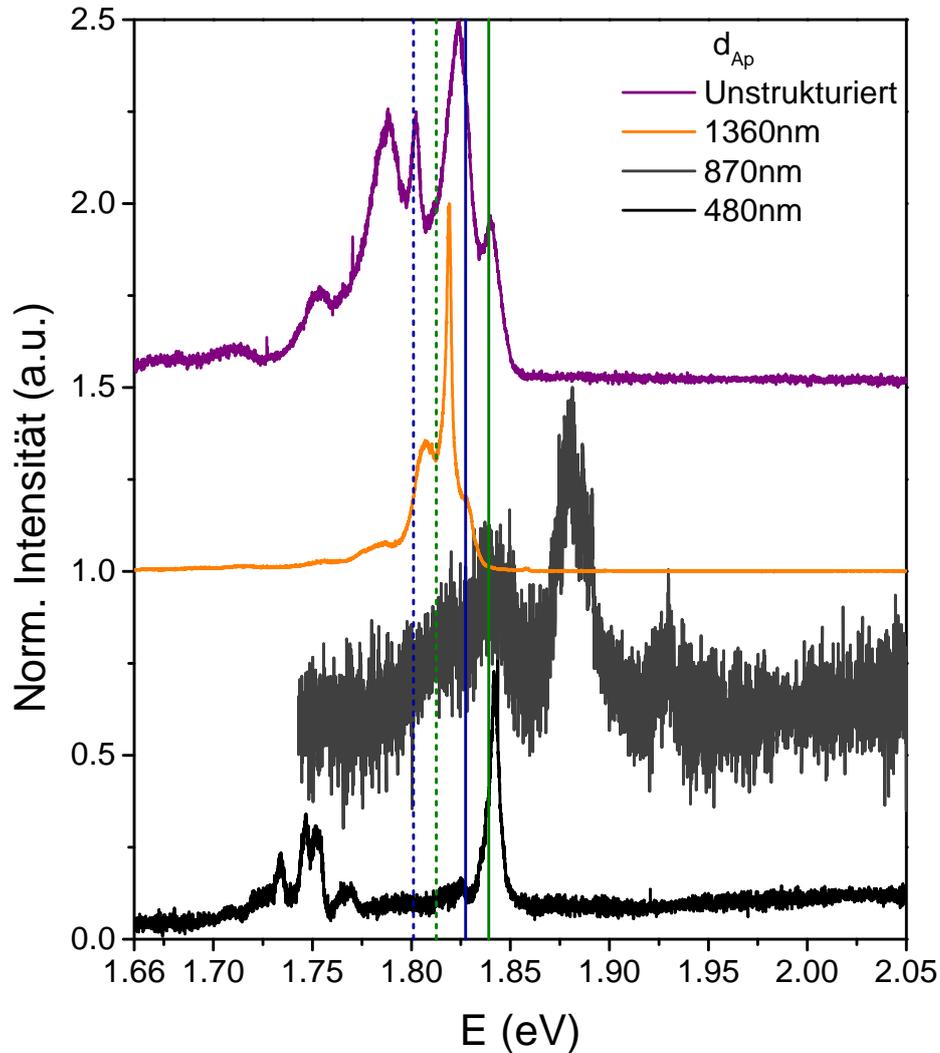


Abb. 5.11.: Spektren bei Proben mit Silizium als Schattenmaske aus dem unstrukturierten Bereich (lila) sowie drei Aperturen mit unterschiedlichen Durchmessern. Für $d_{Ap} = 870 \text{ nm}$ ist ein deutlich blauverschobenes Signal zu beobachten.

rial NCs gebildet haben. Oberhalb von E_g ist kein Signal mehr zu beobachten. Das Ausbleiben des Signals für CdSe nach dem ersten Ausheilvorgang spricht dafür, dass das RTA nicht einwandfrei arbeitet. Aufgrund des zusätzlich notwendigen Durchlaufs sind die Ergebnisse nicht direkt mit denen im vorhergehenden Abschnitt vergleichbar. Die Probe wird mit zwei Ausheilvorgängen weiter charakterisiert. Einzelne Spektren aus verschiedenen Bereichen sind in Abb. 5.11 auf ihr jeweiliges Maximum normiert

aufgetragen. Die eingezeichneten Linien markieren die charakteristischen Übergangsenergien. Aufgrund des Ausbleibens der PL in einem Großteil der Aperturen ist die Erstellung einer Statistik, wie sie bei Proben mit Chrom als Schattenmaske angefertigt wurde, nicht möglich. Die Messung im unstrukturierten Bereich (lila) zeigt das zu erwartende Bild. Das Spektrum ist sehr breit und besteht aus einzelnen Maxima, welche jeweils bei E_g , knapp unter E_X bzw. bei $E_X + LO$ liegen. Es besitzt einen Ausläufer hin zu kleineren Energien mit weiteren Maxima, was auf defektinduzierte Emission von sehr großen NCs bzw. höhere Ordnungen der phonon-assistierten PL zurückzuführen ist. Der Ausläufer knapp oberhalb von E_g fällt im Gegensatz zur Messung im unstrukturierten Bereich der Probe der ersten Implantationsreihe (Abb. 5.4 b) sehr gering aus. Die RBS-Messungen zeigen, dass sich die implantierte Fluenz der ersten und zweiten Implantationsreihe um eine Größenordnung unterscheiden. Durch die hohe Fluenz werden hier überwiegend größere Kristalle gebildet, weshalb das Ensemble nur ein schwaches Signal bei Energien aufweist, für die Quantisierungseffekte notwendig sind. Dasselbe gilt für die Messung in der Apertur mit einem Durchmesser von $d_{Ap} = 1360$ nm (orange). Ein stark ausgeprägtes Signal um 1.82 eV dominiert das Spektrum. Dies ändert sich mit der Reduzierung des Aperturdurchmessers. Bei $d_{Ap} = 870$ nm ist lediglich ein sehr schwaches Signal messbar, welches allerdings zu E_g um $\Delta E = 42$ meV blauverschoben ist. Die PL stammt von einem kleinen NC, weshalb auch die Intensität gering ausfällt. Es werden also einzelne, sehr kleine NCs gebildet, was auch aus den Messungen der Proben mit Fluenz von $2F_0$ der Implantationen mit Chrom-Maske hervorgeht. Die Messung der Apertur mit Durchmesser von $d_{Ap} = 480$ nm weist nur eine geringe Blauverschiebung auf. Zudem ist ein kleines Ensemble um $E \approx 1.75$ eV zu messen. In Aperturen kleineren Durchmessers ist kein Signal detektierbar. Dies wird auch durch die REM-Untersuchungen bestätigt. In kleinen Aperturen ist zu beobachten, dass die Nukleation ausbleibt, da der Randeffect der weichen Silizium-Implantationsmaske Einfluss auf die gesamte Fläche der Apertur hat.

Die Messungen entsprechen denen der Einzelspektren der Proben mit Chrom-Maske. Eine deutliche Blauverschiebung ist jedoch nicht zu beobachten, was auf die um eine Dekade höhere Fluenz zurückzuführen ist. Darum ist auch nicht zu erwarten, dass sich die Größe der NCs des Ensembles im Mittel verringert. Das Verhalten der PL bei der Implantation durch sehr kleine Aperturen ist nicht messbar, obwohl die Anisotropie der Aperturen verbessert ist.

5.4. Zusammenfassung der optischen Untersuchungen positionsgenau implantierter CdSe-NCs

Der Einfluss der Schattenmaske auf die optischen Eigenschaften positionsgenau implantierter CdSe-NCs durch Sub- μm -Aperturen wird durch PL-Messungen untersucht. Dabei können entscheidende Unterschiede, abhängig von Aperturgröße, Fluenz und

verwendetem Material für die Schattenmaske beobachtet werden. Proben mit Cr als Schattenmaske weisen in jeder gemessenen Apertur das typische Signal für CdSe-NCs auf. Für eine implantierte Fluenz von $2F_0$ liegt die Mitte der gemessenen Spektren bei allen Aperturdurchmessern sowie im unstrukturierten Bereich unterhalb der Bandlückenenergie E_g . Der Energieunterschied ΔE_{LO} entspricht der LO-Phonon-unterstützten Emission. Dies ändert sich mit Absenken der Fluenz. Die Mittenenergien der Spektren von CdSe-NCs, welche durch Aperturen implantiert wurden, liegen nahe der Bandlückenenergie, was für eine Verringerung der Oberflächendefekte der NCs spricht. Mit Verkleinerung des Aperturdurchmessers kann eine Blauverschiebung der Mittenenergie des Spektrums, das einer Statistik aus zehn Einzelspektren entspricht, erreicht werden. Zudem spaltet es sich in einzelne, diskrete Linien. Dies spricht für ein Ensemble bestehend aus CdSe-NCs, die quantenpunktartige Eigenschaften aufweisen. Die Verkleinerung der CdSe-NCs kann durch die geringere Fluenz in Verbindung mit der Diffusion des Materials und des Kristallbildungsprozesses erklärt werden. Eine Referenzmessung durch nach der Implantation auf großflächig implantierte Bereiche aufgebrauchte Aperturen zeigt keine Änderung zur Messung im unstrukturierten Bereich. Eine leistungsabhängige Messung an einer der kleinsten Aperturen zeigt, dass somit Kristalldurchmesser von bis zu $d_{NC} = 11$ nm erreicht werden. Des Weiteren kann durch eine zeitabhängige Messung gezeigt werden, dass die Emission der NCs eine erhebliche spektrale Diffusion aufweist, die durch Oberflächendefekte, welche Ladungsträger einfangen und freigeben, hervorgerufen wird. Dies ist vergleichbar mit Messungen an chemisch synthetisierten CdSe-NC-QDs.

Bei den Proben mit Si als Schattenmaske konnte ein PL-Signal der CdSe-NCs nur gemessen werden, wenn der Aperturdurchmesser Größen annimmt, die denen der Proben mit Cr-Maske entsprechen. Das Signal weist keine Änderungen zu Proben mit Cr-Maske auf. Zudem zeigt eine Messung nach einem sowie zwei Ausheilvorgängen, dass während der Fabrikation zufällig auftretende Fehler eine Reproduzierbarkeit verhindern. Das für CdSe-NCs typische Spektrum ist erst nach zwei identischen Durchläufen im RTA zu beobachten, was die Messungen der Materialuntersuchung, speziell die der REM-Aufnahmen, bestätigt. Durch Unterschiede beim Ausheilen im Vergleich zu Proben der ersten Implantationscharge findet keine Synthese der NCs mehr statt. In Aperturen mit Durchmessern $d < 400$ nm kann kein PL-Signal beobachtet werden.

6. Nanophotonische Resonatoren

Praktische Anwendungen wie z. B. optische Filter oder Lichtquellen können aus großflächig implantierten Bereichen hergestellt werden, indem man sie nachträglich strukturiert. Eine Möglichkeit bietet hier die Fabrikation von eindimensionalen nanophotonischen Resonatoren, welche an die NC-QDs koppeln. Ein photonischer Resonator, auch als photonischer Kristall bezeichnet, ist eine periodische Anordnung aus Materialien unterschiedlicher Brechungsindizes bzw. unterschiedlicher Dielektrizitätskonstanten wie in Abb. 6.1 a) dargestellt. Die periodische Änderung ist in diesem Beispiel eindimensional in x-Richtung ausgeprägt. Breitet sich nun eine elektromagnetische Welle

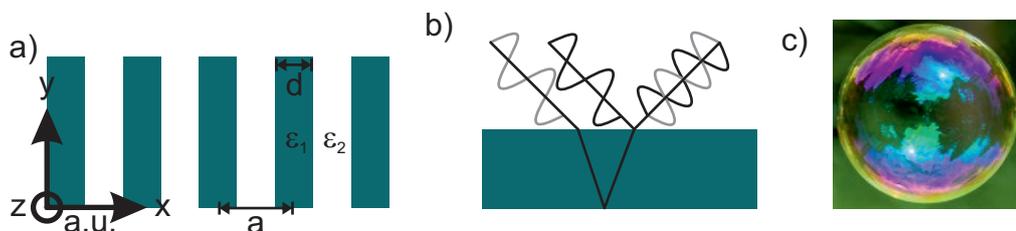


Abb. 6.1.: a) Schematische Darstellung eines photonischen Resonators. Dabei ist a die Gitterkonstante, ε_1 bzw. ε_2 die relative Dielektrizität und d bzw. $a - d$ die Dicke der Schichten. Die Gitterkonstante liegt dabei in der Größenskala des sichtbaren Lichts. b) Durch die Brechung an den Grenzflächen aufgrund des unterschiedlichen Brechungsindex und dem Phasensprung kommt es je nach zurückgelegter Weglänge innerhalb des Materials mit höherem Brechungsindex zu destruktiver (hier dargestellt) oder konstruktiver Interferenz. c) Durch die Interferenz erscheint eine Seifenblase in unterschiedlichen Farben. [98]

in dieser Umgebung aus, findet an den Grenzflächen aufgrund der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten der Materialien und dem damit verbundenen Unterschied des Brechungsindex n_{Br} eine Streuung statt. Dafür gelten die Bragg'schen Gesetze [99]. Man spricht daher auch von einem Bragg'schen Spiegel oder einem dielektrischem Spiegel. Wird die Welle am Material mit höherem Brechungsindex reflektiert, erfährt sie einen Phasensprung von π . Die Welle, welche durch das Material transmittiert und an der unteren Grenzschicht reflektiert wird, legt eine längere Wegstrecke zurück und erfährt keinen Phasensprung. Dadurch kommt es aufgrund des Gangunterschieds je nach zurückgelegter Weglänge der Welle zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz, wie in Abb. 6.1 b) dargestellt. In der Natur ist dies z. B. sowohl an Seifenblasen als auch an den Flügeln von Schmetterlingen, welche aus einer Multilage von Schichten bestehen, zu beobachten [26]. Je nach Betrachtungswinkel ändert sich der Gangunterschied, weshalb sie in unterschiedlichen Farben erscheinen. Dies gilt

allerdings nur, wenn die Wellenlänge gleich bzw. kleiner ist als die Periodizität. Für Wellenlängen, die deutlich größer sind als die Gitterkonstante, "sieht" die Welle ein optisches Medium, für welches ein effektiver Brechungsindex n_{eff} angegeben werden kann. Bei der Erweiterung der Periodizität entlang der y- und z-Achse spricht man von zwei- bzw. dreidimensionalen photonischen Kristallen. Dieses Kapitel erklärt die grundlegenden physikalischen Eigenschaften eines eindimensionalen Resonators sowie die Wechselwirkung mit den implantierten CdSe-NCs innerhalb des Resonators. Eine detaillierte Darstellung kann der angegebenen Fachliteratur [24, 35, 99, 100] entnommen werden.

6.1. Elektrodynamische Beschreibung

Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen unter den in dieser Arbeit vorherrschenden Bedingungen kann durch die Maxwell-Gleichungen für ein nicht dissipatives Medium ohne freie Ladungen oder Ströme beschrieben werden [100]:

$$\nabla \cdot \vec{H}(\vec{r}, t) = 0 \quad (6.1)$$

$$\nabla \cdot [\epsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}, t)] = 0 \quad (6.2)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \mu_0 \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (6.3)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) - \epsilon_0 \epsilon(\vec{r}) \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (6.4)$$

Dabei sind \vec{E} und \vec{H} das elektrische bzw. magnetische Feld, ϵ_0 und μ_0 die Permittivität bzw. Permeabilität des Vakuums und $\epsilon(\vec{r})$ die relative Permittivität. Die relative Permeabilität $\mu(\vec{r})$ nimmt bei den verwendeten Materialien den Wert 1 an. Des Weiteren werden nur lineare, isotrope Materialien betrachtet, weshalb sich das elektrische Feld $\vec{E}(\vec{r}, t)$ und die dielektrische Verschiebung $\vec{D}(\vec{r})$ über die Multiplikation mit ϵ_0 und der relativen Permittivität $\epsilon(\vec{r})$ in Verbindung bringen lassen:

$$\vec{D}(\vec{r}) = \epsilon_0 \epsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) \quad (6.5)$$

Dabei wird $\epsilon(\vec{r})$ als konstant für den betrachteten Frequenzbereich angenommen. Aufgrund der Linearität der Maxwell-Gleichungen lassen sich die Orts- und Zeitabhängigkeit von \vec{E} und \vec{H} trennen, indem man sie durch ein Feld ebener Moden beschreibt:

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad (6.6)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad (6.7)$$

Um die Gleichungen der Moden für eine bestimmte Frequenz zu finden, setzt man dies in die Maxwell-Gleichungen ein. Das Feld besteht aus elektromagnetischen Transversalwellen, die durch ebene Wellen $\vec{H}(\vec{r}) = \vec{a} \cdot e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ beschrieben sind, für die durch die Gleichungen 6.1 und 6.2 die Bedingung $\vec{a} \cdot \vec{k} = 0$ gilt. Mit Berücksichtigung dieser

Transversalität kann man nun die Rotationsgleichungen betrachten, welche \vec{E} mit \vec{H} verbinden:

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}) - i\omega\mu_0\vec{H}(\vec{r}) = 0 \quad (6.8)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}) + i\omega\epsilon_0\epsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (6.9)$$

Die Umformung dieser führt zu zwei Gleichungen, welche nur von \vec{H} oder \vec{E} abhängen:

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (6.10)$$

$$\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \nabla \times \nabla \times \vec{E}(\vec{r}) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{E}(\vec{r}) \quad (6.11)$$

Dabei ist $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$ die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Zusammen mit den Gleichungen 6.1 und 6.2 kann man über diese beiden Gleichungen alle für die Ausbreitung des elektrischen und magnetischen Feldes im betrachteten Medium benötigten Parameter berechnen. Dabei genügt es, aufgrund der Beziehungen aus 6.8 und 6.9, eine der beiden Gleichungen zu lösen.

Für weitere Betrachtungen ist es sinnvoll, die Gleichungen 6.10 und 6.11 als Eigenwertproblem darzustellen. Für das magnetische Feld ergibt dies:

$$\hat{\Theta}\vec{H}(\vec{r}) \hat{=} \nabla \times \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \nabla \times \vec{H}(\vec{r}) \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (6.12)$$

$\hat{\Theta}$ ist dabei ein linearer, hermitescher Differentialoperator, welcher die Eigenwerte $(\omega/c)^2$ besitzt. Aufgrund der Hermitizität kann man sofort darauf schließen, dass diese reell sind. Diese Lösungen sind die elektromagnetischen, harmonischen Moden des betrachteten, dielektrischen Mediums.

6.2. Photonische Bandlücke und Nanokavität

Das vorherige Kapitel beschreibt die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen in einem dielektrischen Medium. Ein photonischer Resonator, wie in Abb. 6.1 dargestellt, besteht dagegen aus einer periodischen Anordnung von Medien mit unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante. Im einfachsten, eindimensionalen Fall, setzt sich die Periodizität entlang einer Achse, hier in x-Richtung, fort. Man spricht daher von diskreter Translationssymmetrie in dieser Raumrichtung, was bedeutet, dass die Struktur nur für bestimmte Abstände translationsinvariant ist. In diesem Fall entspricht dies der Periode a . Dadurch gilt für die relative Dielektrizität:

$$\epsilon(\vec{r}) = \epsilon(\vec{r} + \vec{R}) \quad (6.13)$$

mit $\vec{R} = l\vec{a}$. Dabei ist \vec{a} die Gitterkonstante bzw. die Periodizität und $l \in \mathbb{N}$. In Richtung der y-Achse findet keine Änderung statt. Damit kann $\hat{\Theta}$ in y-Richtung auf

alle Vektoren angewandt werden. Das Problem wird analog zu Festkörperkristallen gelöst, bei denen die Atome periodisch in einem Gitter angeordnet sind und damit eine Umgebung mit periodischem Potential $V(\vec{r})$ bilden. Die Eigenfunktionen sind, wie zuvor, ebene Wellen. Aufgrund der Periodizität eignet sich zur Lösung von \vec{H} das aus der Festkörperphysik bekannte Bloch'sche Theorem [101, 102]. Für den allgemeinen Fall gilt:

$$\vec{H}_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (6.14)$$

Dabei ist $\vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r})$ die periodische Funktion des Gitters mit $\vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ und Wellenvektor \vec{k} . Physikalisch ändert sich dabei nichts bei einer Verschiebung um einen reziproken Gittervektor, weshalb die Betrachtung von $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ genügt. Dies ist, wie aus der Festkörperphysik bekannt, die 1. Brillouinzone. Setzt man dies in die Gleichung 6.10 ein, ergibt sich:

$$(i\vec{k} + \nabla) \times \frac{1}{\epsilon(\vec{r})} (i\vec{k} + \nabla) \times \vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\frac{\omega(\vec{k})}{c} \right)^2 \vec{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (6.15)$$

Die Frequenzen sind hierbei abhängig von \vec{k} . Durch das Lösen dieser Gleichung erhält man eine Bandstruktur mit Moden $\omega_n(\vec{k})$ und einer photonischen Bandlücke aufgrund der Periodizität. Die errechnete Bandstruktur nach Gong u.a. [27] für einen eindimen-

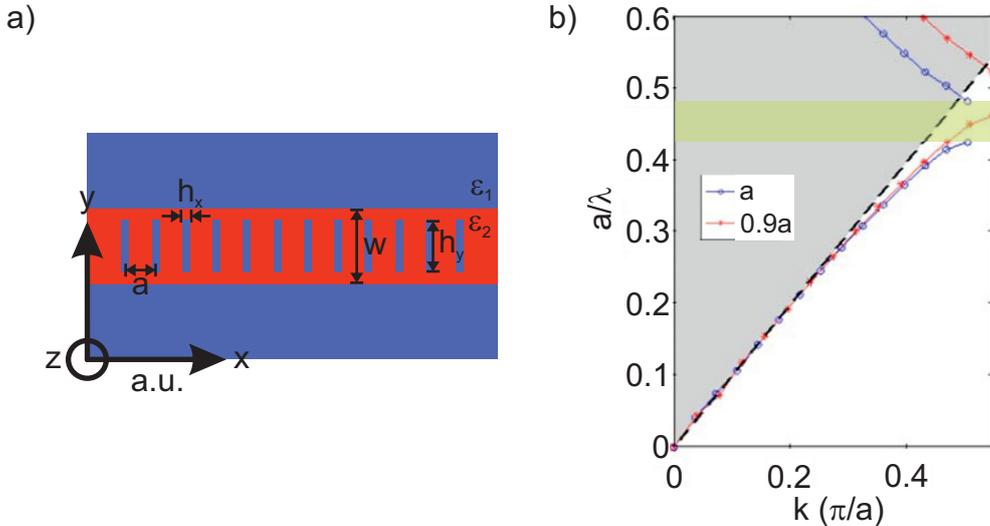


Abb. 6.2.: a) Schematische Darstellung eines dielektrischen Spiegels mit Gitterkonstante a , absoluter Breite w , Sprossenbreite h_x und Sprossenhöhe h_y . b) Bandstrukturrechnung für einen eindimensionalen, photonischen Resonator aus SiO_2 mit Gitterkonstante a bzw. $0.9a$, Breite $3a$, Sprossenhöhe $0.7a$ und Sprossenbreite $0.5a$. Ein Gitterdefekt mit $0.9a$ im Zentrum des Resonators mit Gitterkonstante a bildet die Nanokavität, welche eine Defektmode in der Bandlücke des Resonators mit Gitterkonstante a besitzt [27].

sionalen, photonischen Resonator, wie in Abb. 6.2 a) schematisch dargestellt, ist für zwei verschiedene Gitterkonstanten in Abb. 6.2 b) aufgetragen. Der gelbe Bereich markiert den Bereich der photonischen Bandlücke des Resonators mit Gitterkonstan-

te a. Dabei entspricht λ der Wellenlänge des Lichts im Vakuum mit $\lambda = 2\pi c/\omega$. Die Bänder oberhalb bzw. unterhalb der Bandlücke können unterschieden werden, indem man die Energie der Moden betrachtet. Diese ist entweder in Bereichen mit niedriger oder hoher Dielektrizitätskonstante konzentriert. Da das Material mit der niedrigeren Dielektrizitätskonstante bei optischen Resonatoren sehr häufig aus Luft besteht, bezeichnet man den energetisch höheren Bereich als Luftband. Analog wird der Bereich unterhalb der Bandlücke als dielektrisches Band bezeichnet. Aufgrund der Skalierbarkeit der dielektrischen Funktionen gibt man die Größe der photonischen Bandlücke dimensionslos als Verhältnis $\Delta\omega/\omega_m$ an, wobei $\Delta\omega$ die Ausdehnung der Bandlücke ist und ω_m die Bandmitte mit

$$\omega_m = \frac{n_{Br1} + n_{Br2}}{4n_{Br1}n_{Br2}} \cdot \frac{2\pi c}{a} \quad (6.16)$$

Dabei sind n_{Br1} und n_{Br2} die Brechungsindizes mit $n_{Br} = \sqrt{\epsilon}$. Im eindimensionalen Fall entsteht eine Bandlücke bereits für kleine Periodizitäten bzw. geringe Unterschiede in der Dielektrizität. Dies ist für zwei- bzw. dreidimensionale photonische Kristalle nicht mehr der Fall. Während im eindimensionalen Fall nur eine Periodizität zu beachten ist, besitzen mehrdimensionale Kristalle mehrere unterschiedliche Perioden in die verschiedenen Raumrichtungen. Um eine Überlappung der Bandlücken zu erzeugen, müssen diese genügend groß sein, weshalb ein Minimum im Unterschied der Dielektrizitätskonstanten existiert. Da dieses Minimum nur sehr knapp unter der Differenz der Dielektrizitätskonstanten der in dieser Arbeit verwendeten Materialien liegt, beschränkt sich die Fabrikation auf eindimensionale Resonatoren. Die gestrichelte Linie in Abb. 6.2 b) ist die Dispersionsrelation:

$$\omega(k) = \frac{ck}{\sqrt{\epsilon}} \quad (6.17)$$

Diese Linie wird auch als Luftlinie bezeichnet. Für Frequenzen oberhalb dieser Linie ist das Frequenzspektrum kontinuierlich. Sie stellt den Verlauf der Moden in Materialien ohne $\Delta\epsilon$ dar.

Abb. 6.2 b) zeigt auch den Verlauf der Bandkanten eines photonischen Resonators mit einer Gitterkonstante von $0.9a$ bei sonst gleichen Eigenschaften. Aufgrund der geänderten Periodizität verläuft die Kante des dielektrischen Bandes dabei in die photonische Bandlücke hinein und bildet Moden innerhalb der photonischen Bandlücke des Resonators mit Gitterkonstante a . Da die Änderung der Periodizität von a auf $0.9a$ einen Gitterdefekt darstellt, spricht man auch von Defektmoden. Innerhalb der photonischen Bandlücke gibt es keine erlaubten Zustände. Dies ist in Abb. 6.3 dargestellt. Hier ist die Zustandsdichte, d.h. die Anzahl erlaubter Zustände, über der Frequenz schematisch aufgetragen. Der Bereich der durch den Resonator erlaubten Zustände ist dabei blau dargestellt. Die Defektmode (rot) befindet sich innerhalb der photonischen Bandlücke (grüner Bereich), in dem sonst keine erlaubten Zustände existieren, weshalb sie verschwinden. Bei der Defektmode verhält es sich umgekehrt.

Sie bildet einen lokalisierten Zustand innerhalb der photonischen Bandlücke. Da diese Frequenzen durch die Periodizität des Resonators verboten sind, fällt sie beim Verlassen des Defekts, d.h. beim Eindringen in den Resonator, exponentiell ab. Ordnet man nun einen Defekt zwischen zwei parallel gegenüberliegende photonische Resonatoren mit identischer Periode, verhalten diese sich wie frequenzabhängige Spiegel, welche

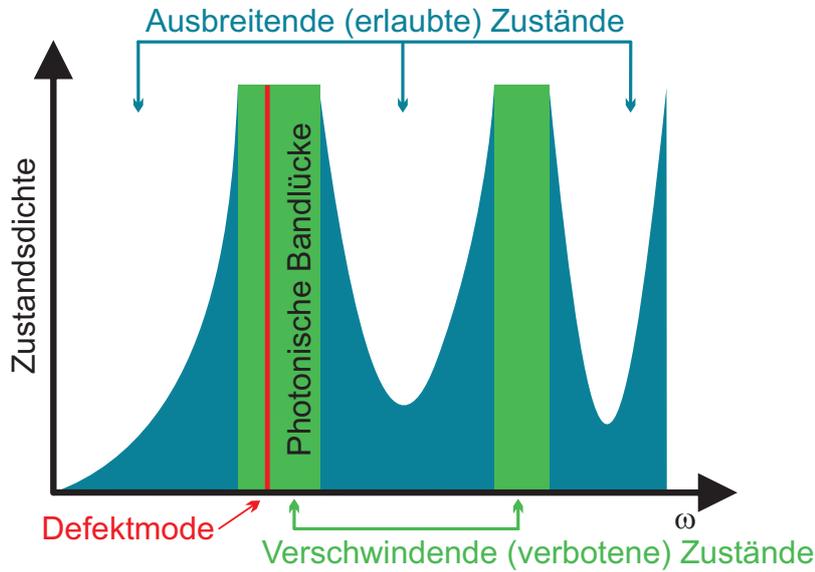


Abb. 6.3.: Zustandsdichte eines photonischen Resonators mit Defektmode (rot) innerhalb der photonischen Bandlücke (grüner Bereich). Da sich die Defektmode nicht ausbreiten kann, bildet sie einen lokalisierten Zustand innerhalb der Bandlücke, im Gegensatz zu den kontinuierlichen Zuständen (blau).

das Licht bestimmter Frequenzen reflektieren. Es ist zwischen ihnen gefangen. Dies ist schematisch in Abb. 6.4 a) dargestellt. Da die Spiegel das Licht auf einen endlichen Bereich lokalisieren, sind die Moden des gespiegelten Lichts in diskrete Frequenzen quantisiert. Eine solche Anordnung nennt man auch Mikroresonator bzw. Kavität. Die Transmission innerhalb der Kavität ist dabei beschrieben durch [35]:

$$T = \frac{1}{1 + (4F^2/\pi^2) \sin^2(\phi/2)} \quad (6.18)$$

Dabei ist

$$\phi = \frac{4\pi n_{Br} L_{Kav}}{\lambda} \quad (6.19)$$

die Phase eines kompletten Umlaufs wie in Abb. 6.4 a) durch den roten Pfad dargestellt, und

$$F = \frac{\pi(R_1 R_2)^{1/4}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} \quad (6.20)$$

die Finesse der Kavität, welche ein Maß der Reflektivität der Spiegel ist. Dabei ist n der Brechungsindex des Materials der Kavität, L_{Kav} deren Länge, also der Abstand zwischen den Spiegeln, λ die Wellenlänge des sich ausbreitenden Lichts und $R_1; R_2$ die Reflektivität der Spiegel. Aus Gleichung 6.18 geht hervor, dass die Transmission

maximal für $\phi = 2\pi m$ mit $m \in \mathbb{N}$ ist. Dies trifft zu, wenn die Länge der Kavität proportional zur halben Wellenlänge ist:

$$L_{Kav} = \frac{m\lambda}{2n_{Br}} \quad (6.21)$$

In diesem Fall ist die Kavität in Resonanz mit den sich ausbreitenden Licht. Die Resonanzbedingung tritt ebenfalls ein, wenn das Licht, wie bei der Kavität des photonischen Resonators, bei jedem Umlauf in der Kavität von den Spiegeln reflektiert wird.

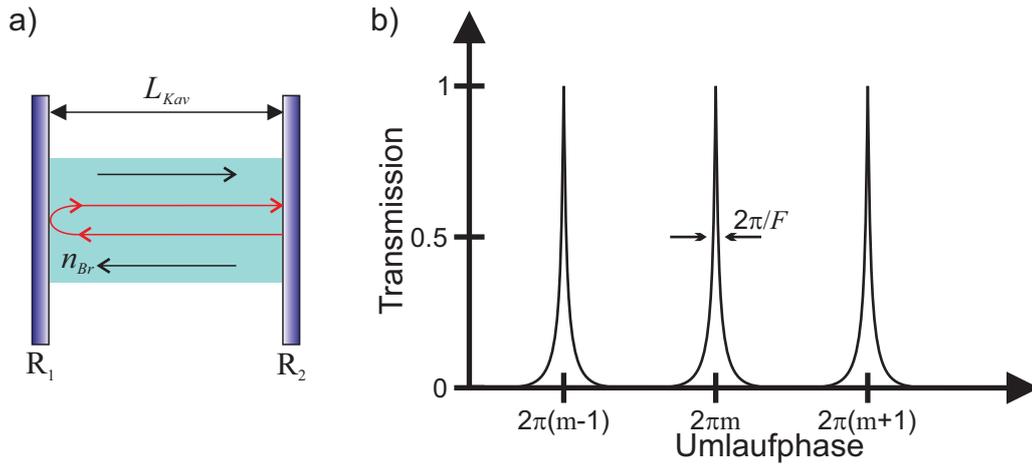


Abb. 6.4.: a) Schematische Darstellung eines Mikroresonators der Länge L_{Kav} mit Brechungsindex n_{Br} . Beim photonischen Resonator werden die Spiegel durch das Gitter mit Gitterkonstante a und die Mikrokavität durch einen Gitterdefekt mit Gitterkonstante $0.9a$ gebildet. Die rote Linie stellt einen Umlauf dar. b) Fabry-Perot-Moden eines Mikroresonators. Die Resonanzen befinden sich dabei an Stellen mit Phase $2\pi m$ bzw. ω_m .

Die dabei entstehenden Moden sind unter dem Begriff Fabry-Perot-Moden bekannt. Die Resonanzfrequenz kann aus der Resonanzbedingung (Gleichung 6.21) abgeleitet werden:

$$\omega_m = m \frac{\pi c}{n_{Br} L_{cav}} \quad (6.22)$$

Die Finesse kann auch durch die Halbwertsbreite der Resonanzen mit 50% der Transmission angegeben werden. Aus Gleichung 6.18 ergibt sich dafür ein Phasenwinkel von $\phi = 2\pi m \pm \pi/F$. Damit ergibt sich für die Halbwertsbreite $\Delta\phi_{FWHM} = 2\pi/F$, und daraus die Finesse:

$$F = \frac{2\pi}{\Delta\phi_{FWHM}} \quad (6.23)$$

Zusammen mit der Resonanzfrequenz aus Gleichung 6.22 ergibt sich für die spektrale Breite $\Delta\omega$:

$$\Delta\omega = \frac{\pi c}{n_{Br} F L_{Kav}} \quad (6.24)$$

Die Schärfe der Resonanzfrequenzen steigt also mit der Finesse der Kavität, was durch den Gütefaktor Q definiert ist:

$$Q = \frac{\omega}{\Delta\omega} \quad (6.25)$$

Mikroresonatoren mit hoher Reflektivität besitzen einen hohen Q -Faktor bei geringer spektraler Breite.

Setzt man einen Emitter in die Mitte der Kavität mit Modenvolumen V_0 und Brechungsindex n_{Br} , was bei den in dieser Arbeit fabrizierten photonischen Resonatoren mit implantierten CdSe-NCs der Fall ist, senden diese, wie in Abb. 6.4 a) schematisch dargestellt, durch kurze Anregung Photonen aus, welche an den Enden des Resonators reflektiert werden. Daher ist es notwendig, die Lebensdauer der Photonen innerhalb der Kavität zu betrachten. Durch die Reflexion vervielfältigt sich die Anzahl N der Photonen bei jedem Umlauf durch den Resonator. Die Lebensdauer gibt dabei den Verlust von Photonen aus der Kavität an. Die Anzahl der Photonen ergibt sich dadurch zu:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{\Delta N}{n_{Br}L_{Kav}/c} = -\frac{c(1-R)}{n_{Br}L_{Kav}}N, \quad (6.26)$$

daher

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau_{Kav}}} \quad (6.27)$$

Dabei ist τ_{Kav} die Lebensdauer der Photonen mit

$$\tau_{Kav} = \frac{n_{Br}L_{Kav}}{c(1-R)}. \quad (6.28)$$

Für Reflektivitäten von $R = 1$ kann man mit Hilfe der Gleichungen 6.20, 6.24 und 6.28 die Lebensdauer der Photonen mit der Halbwertsbreite in Verbindung bringen, was die Zerfallsrate definiert:

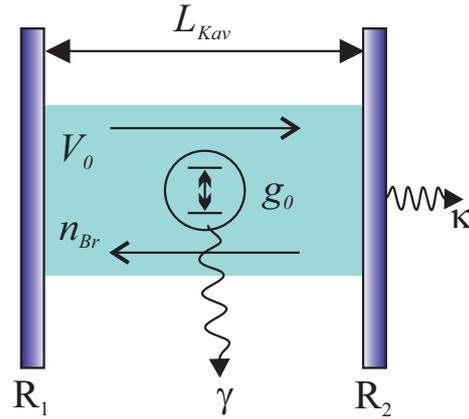
$$\Delta\omega = \frac{1}{\tau_{Kav}} \equiv \kappa \quad (6.29)$$

Damit sind alle Kenngrößen bestimmt, welche für die Charakterisierung der Mikroresonatoren in dieser Arbeit notwendig sind. Mit steigender Reflektivität steigt der Einschluss des Lichts in der Kavität, was sich in einem hohen Gütefaktor, geringer Linienbreite und geringem Verlust manifestiert.

6.3. Wechselwirkung zwischen Licht und Materie

Befinden sich innerhalb der Kavität Emitter wie CdSe-NCs in dieser Arbeit, die in der Lage sind, Photonen zu absorbieren oder durch strahlende Rekombination zu emittieren, können sie mit dem Licht, das in der Kavität eingeschlossen ist, wechselwirken. Diese Annahme entspricht dem in dieser Arbeit gegebenen Bedingungen. Durch Anregung mit dem Laser emittieren die implantierten CdSe-NCs Photonen in die Kavität. Im Falle der Resonanz sind sowohl die Emission der CdSe-NCs als auch das Lichtfeld der Kavität stark miteinander gekoppelt. Da die Übergangsenergie bzw. Frequenz der NCs als fest betrachtet werden kann, muss der photonische Resonator durch seine Abmessungen auf diese angepasst werden. In diesem Fall kann man die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, wie in Abb. 6.5 schematisch dargestellt, durch drei Parameter beschreiben [35]:

Abb. 6.5.: Schematische Darstellung eines Mikroresonators mit Modenvolumen V_0 . Für die Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ist in der Mitte ein Emittor mit Valenzband und Leitungsband eingezeichnet, welches über den Kopplungsparameter g_0 an die Kavität ankoppelt. Die Parameter γ und κ bezeichnen den nichtresonanten Verlust bzw. den resonanten Zerfall der Photonen in der Kavität.



- Die im vorigen Abschnitt eingeführte Zerfallsrate κ der Kavität
- Die Zerfallsrate der emittierten Photonen der NCs γ , welche sich nicht in Resonanz mit der Kavität befinden
- Dem Atom-Photon-Kopplungsparameter g_0

Der Kopplungsfaktor g_0 kann dabei über die Beziehung $\Delta E \sim \hbar g_0$ durch die Wechselwirkungsenergie $\Delta E = |\mu_{12}\varepsilon_{vac}|$ definiert werden. Dabei sind μ_{12} das Übergangsmatrixelement der Emittor und ε_{vac} das Vakuumfeld, was der Nullpunktenergie in einer Kavität mit Volumen V_0 entspricht:

$$g_0 = \left(\frac{\mu_{12}^2 \omega}{2\varepsilon_0 \hbar V_0} \right)^{1/2} \quad (6.30)$$

ω ist die Resonanzfrequenz der Kavität und g_0 , κ und γ beschreiben charakteristische Zeitskalen. Ist der Kopplungsparameter sehr viel größer als die beiden Zerfallsraten ($g_0 \gg (\kappa, \gamma)$), befinden sich Emittor und Kavität in starker Kopplung. Gilt umgekehrt $g_0 \ll (\kappa, \gamma)$, so sind sie im Bereich der schwachen Kopplung. Bei der starken Kopplung findet die Wechselwirkung sehr viel schneller statt als der irreversible Prozess des Verlusts der Photonen aus der Kavität. Sie werden vorher vom Atom re-absorbiert, weshalb die starke Kopplung einen reversiblen Prozess darstellt. Im schwachen Kopplungsregime ist die Emission der Photonen durch das Atom ein irreversibler Prozess, deren Rate jedoch durch die Kavität beeinflusst wird. Aus den Gleichungen 6.25 und 6.29 ist bekannt, dass die Zerfallsrate der Kavität und deren Gütefaktor in direktem Zusammenhang stehen. Daraus wird ersichtlich, dass aufgrund der für die Kopplung notwendigen kleinen Zerfallsraten hohe Q -Faktoren notwendig sind. Der nichtresonante Zerfall kann durch mehrere Faktoren beschrieben werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass das Photon vom Emittor, wie in Abb. 6.5 dargestellt, zur Seite aus der Kavität heraus emittiert wird. Des Weiteren kann das von den Emittoren in die Kavität eingespeiste Licht bei einer Frequenz liegen, die nicht in Resonanz mit der Kavität ist. Ebenso ist es möglich, dass die Photonen zwar absorbiert werden, der angeregte Zustand aber nichtstrahlend zerfällt. Mit der Annahme, dass der hauptsächlichste Ver-

lust von der Zerfallsrate κ der Kavität ausgeht, kann man den Kopplungsparameter mit Hilfe von Gleichung 6.30 direkt in Verbindung mit dem Gütefaktor Q bringen. Für die starke Kopplung muss der Zerfall wesentlich schneller sein als der Kopplungsfaktor, weshalb gilt:

$$g_0 \gg \frac{\omega}{Q} \quad (6.31)$$

Zusammen mit Gleichung 6.30 ergibt dies für den Gütefaktor:

$$Q \gg \left(\frac{2\epsilon_0 \hbar \omega V_0}{\mu_{12}^2} \right)^{1/2} \quad (6.32)$$

Dies zeigt, dass für die starke Kopplung hohe Gütefaktoren notwendig sind. Hierfür ist eine sehr hohe Reflektivität der Spiegel der Kavität erforderlich. Da dies bei den hier vorliegenden Randbedingungen nicht gegeben ist, kann davon ausgegangen werden, dass die schwache Kopplung vorherrscht. Diese wird im Weiteren ausführlich erläutert.

Man spricht von schwacher Kopplung, wenn die Kopplungskonstante kleiner ist als der Verlust von Photonen durch resonanten oder nicht resonanten Zerfall. Das bedeutet, dass die irreversiblen Zerfälle schneller ablaufen als die Wechselwirkung zwischen Emittor und Photon im Resonator. Der Resonator hat hier hauptsächlich den Effekt, die Zustandsdichte der Photonen des Emittors im Vergleich zum freien Raum zu erhöhen oder zu verringern, was die spontane Emissionsrate beeinflusst. Die Übergangsrate der spontanen Emission ist, wie bereits im Abschnitt 2.2 und Formel 2.5 erläutert, durch Fermi's Goldene Regel gegeben.

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{12}|^2 g(\omega) \quad (6.33)$$

mit der Zustandsdichte [34, 35, 103]:

$$g(\omega) = \frac{\omega^2 V_0}{\pi^2 c^3} \quad (6.34)$$

Berechnet man das Matrixelement mit der Mittelung über alle möglichen Orientierungen des Dipols mit Berücksichtigung der Richtung des Vakuumfeldes, ergibt sich für die Übergangsrate der spontanen Emission aus Gleichung 6.33:

$$W \equiv \frac{1}{\tau_R} = \frac{\mu_{12}^2 \omega^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \quad (6.35)$$

In diesem Fall ist τ_R die Lebensdauer der strahlenden Rekombination ohne Einschränkung durch einen Resonator. Sitzt der Emittor mit Übergangsfrequenz ω_0 nun in einer Kavität, beeinflusst diese die Übergangswahrscheinlichkeit der strahlenden Rekombination. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass die Kavität nur eine einzige Resonanzfrequenz bei ω_c besitzt. Diese hat die Halbwertsbreite $\Delta\omega_c$ und ist durch den

Gütefaktor Q beschrieben. Da nur eine Resonanzfrequenz vorhanden ist, gilt für die Zustandsdichte:

$$\int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = 1 \quad (6.36)$$

Diese Bedingung erfüllt eine normierte Lorentz-Funktion für $g(\omega)$:

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi \Delta\omega_c} \frac{\Delta\omega_c^2}{4(\omega - \omega_c)^2 + \Delta\omega_c^2} \quad (6.37)$$

Im Resonanzfall ist die Frequenz der Mode gleich der Frequenz des Emitters in der Kavität, d.h. $\omega = \omega_c = \omega_0$. Damit ergibt sich zusammen mit Gleichung 6.25:

$$g(\omega_0) = \frac{2}{\pi \Delta\omega_c} = \frac{2Q}{\pi\omega_0} \quad (6.38)$$

Dieser Wert wird für die Lösung der Gleichung 6.33 verwendet. Für das Matrixelement des elektrischen Dipols findet ebenfalls eine Anpassung statt. Für dieses gilt:

$$M_{12}^2 = \xi^2 \mu_{12}^2 \varepsilon_{vac}^2 = \xi^2 \frac{\mu_{12}^2 \hbar \omega}{2\epsilon_0 V_0} \quad (6.39)$$

Der Faktor ξ ist dabei die normierte Dipolorientierung, welche durch das Dipolmoment und das Vakuumfeld definiert ist:

$$\xi = \frac{|\vec{p}\vec{\epsilon}|}{|\vec{p}| |\vec{\epsilon}|} \quad (6.40)$$

Zur Berechnung im freien Raum kann man ξ^2 für den Fall der willkürlich orientierten Dipole auf $1/3$ mitteln. Für den Fall des Atoms in der Kavität ist dies nicht möglich. Zusammengefasst ergeben die Gleichungen 6.33, 6.38 und 6.39 die Übergangsrate des Emitters in der Kavität:

$$W^{Kav} = \frac{2Q\mu_{12}^2}{\hbar\epsilon_0 V_0} \xi^2 \frac{\Delta\omega_c^2}{4(\omega_0 - \omega_c)^2 + \Delta\omega_c^2} \quad (6.41)$$

Dies kann nun mit der Übergangsrate außerhalb der Kavität verglichen werden, was den Purcell-Faktor definiert [104]:

$$F_P = \frac{W^{Kav}}{W^{frei}} \equiv \frac{\tau_R^{frei}}{\tau_R^{Kav}} \quad (6.42)$$

Setzt man hier die Gleichungen 6.33 und 6.41 der Übergangsraten ein, ergibt sich daraus für einen in Richtung des elektrischen Feldes orientierten Dipol:

$$F_P = \frac{3Q \left(\frac{\lambda}{n_{Br}}\right)^3}{4\pi^2 V_0} \quad (6.43)$$

Dabei wurde c/ω durch $(\lambda/n_{Br})/2\pi$ ersetzt, wobei n_{Br} der Brechungsindex des Materials in der Kavität und λ die Wellenlänge des Lichts im freien Raum darstellen.

Durch den Purcell-Faktor lässt sich die Kopplung zwischen Kavität und Emitter einfach charakterisieren. Für $F_P > 1$ wird die Übergangsrate durch die Kavität erhöht, für $F_P < 1$ ist sie unterdrückt. Aus Gleichung 6.43 geht hervor, dass für eine Erhöhung der spontanen Emissionsrate des Emitters Kavitäten mit hoher Güte und kleinem Modenvolumen notwendig sind. Ebenso müssen die Frequenzen der Moden der Kavität sowie des Übergangs des Emitters in Resonanz sein. Auch sollte der Dipol des Emitters annähernd parallel zur Orientierung des elektrischen Feldes der Kavität sein. Die Verstärkung der Emissionsrate in Resonanz steht in Bezug auf die relativ große Funktion der Zustandsdichte der Kavitätsfrequenz. Eine Abschwächung der spontanen Emissionsrate kann dagegen durch fehlende Moden hervorgerufen werden, in welche der Emitter Photonen einspeist. Ein weiterer Faktor, welcher die Kopplung zwischen Emitter und Kavität beschreibt, ist der Kopplungsfaktor der spontanen Emission β . Dieser gibt das Verhältnis der in die Kavität emittierten Photonen zur totalen Anzahl an erzeugten Photonen an. Er ist daher durch die Übergangsrate der Photonen in den freien Raum und der in die Kavität definiert:

$$\beta = \frac{W^{Kav}}{W^{frei} + W^{Kav}} = \frac{F_P}{1 + F_P} \quad (6.44)$$

In einer perfekten Kavität, d.h. einer Kavität ohne nichtresonante Verluste, werden nahezu alle Photonen in die Mode der Kavität emittiert, was einen Kopplungsfaktor von $\beta \approx 1$ ergibt. Eine solche Kavität besitzt auch hohe Purcell-Faktoren. In realen Kavitäten, welche nichtresonante Verluste besitzen, ist der Kopplungsfaktor dagegen deutlich kleiner als 1. Experimentell lässt sich die schwache Kopplung in dieser Arbeit messen, indem man durch eine zeitaufgelöste Messung die Zerfallszeiten der angeregten Zustände über die emittierten Photonen der CdSe-NCs im nicht strukturierten Bereich mit den Zerfallszeiten der Zustände der CdSe-NCs vergleicht, welche sich in Resonanz mit der Kavität befinden.

6.4. FDTD-Simulation von eindimensionalen photonischen Resonatoren

Zur Ermittlung der passenden Dimensionen des eindimensionalen photonischen Resonators wird eine Simulation zu Rate gezogen. Dies geschieht mit Hilfe des Programms Lumerical FDTD Solutions. FDTD steht für "finite Differenzmethode in der Zeitdomäne" (engl.: Finite Difference Time Domain). Das Programm löst die zeitabhängigen Maxwell-Gleichungen. Es greift dabei auf den sog. Yee-Algorithmus [105] zurück. Dieser basiert darauf, den Raum in kubische Einheitszellen, sog. Yee-Zellen, zu unterteilen. Die elektrische Feldkomponente sitzt dabei im Zentrum der Flächen und ist von jeweils vier Komponenten des magnetischen Feldes umgeben [106]. Durch diese Anordnung ist jede magnetische Feldkomponente ihrerseits ebenfalls von vier elektrischen Feldkomponenten umgeben. Der Start der Simulation geht von einer Quel-

le aus, die hier aus mehreren elektromagnetischen Dipolen besteht, welche um das Zentrum des photonischen Resonators angeordnet sind und eine unterschiedliche Ausrichtung besitzen. Dies garantiert die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen in alle Raumrichtungen, wie es auch von den CdSe-NCs zu erwarten ist. Es folgt ein sogenanntes "Bocksprungverfahren" (engl.: Leapfrog-Time-Stepping): Ausgehend vom Wert des magnetischen Feldes berechnet sich das elektrische Feld für den nächsten Zeitpunkt. Dieses Ergebnis ist wiederum Ausgangspunkt für den folgenden Durchlauf, wobei nun das magnetische Feld berechnet wird. Diese Schleife wiederholt sich bis zum Simulationsende. Aufgrund der Komplexität erschließt sich, dass für eine erfolgreiche Simulation mehrere Kriterien sowie Anfangs- und Randbedingungen zu setzen und zu erfüllen sind, wobei die wichtigsten im Folgenden erläutert werden.

Für eine stabile Simulation ist die Größe der Yee-Zelle von Bedeutung. Sie muss so gewählt werden, dass sich das magnetische und elektrische Feld nicht wesentlich über deren Ausdehnung ändern, weshalb sich eine Stabilitätsbedingung für die maximale Größe der Zelle ergibt [107]. Die minimale Zellgröße beträgt 0.25 nm, bei einer ma-

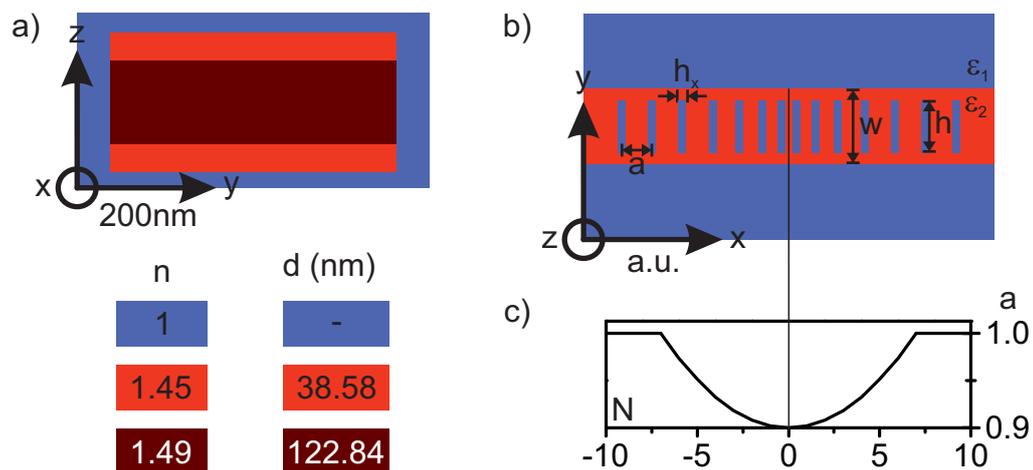


Abb. 6.6.: Schematischer Aufbau der Struktur bei der Simulation: a) Profil der Struktur mit Blick in x-Richtung. Die Brechungsindizes der einzelnen Schichten (Abfolge von unten nach oben: Luft, reines SiO₂, implantiertes SiO₂, reines SiO₂, Luft), sind über den Farbcode dargestellt. Ihre Dicke ergibt sich aus der SRIM-Simulation. b) Blick in z-Richtung mit Periode a , Dielektrizitätskonstanten von Luft und SiO₂, Sprossenbreite h_x , Sprossenweite h_y und absolute Breite W . c) Die parabolische Perturbation von Periode a zu $0.9a$ über 7 Sprossen führt zu einem Defektzustand.

ximalen Zellengröße von $1/10$ der Periode. Weiter kann es während der Simulation an den Grenzen der Struktur zu Reflexionen kommen. Um dies zu verhindern, schließen sich hier perfekt passende Schichten, (engl.: Perfectly Matched Layer, PML) an. Dadurch laufen die sich ausbreitenden Wellen über den Rand hinaus in das sich anschließende Substrat und klingen dort ab. Für die Anregungswellenlänge wird hier die Emission der an den photonischen Resonator ankoppelnden CdSe-NCs gewählt. Ein weiteres Problem stellen die spezifischen Eigenschaften des Materials dar. Für SiO₂ sind der Brechungsindex bzw. die Dielektrizitätskonstante bekannt. Diese ändert sich

jedoch mit der Implantation der NCs. Experimentell lässt sich der Wert mit einem Ellipsometer bestimmen, was in Appendix C beschrieben ist. Daraus ergibt sich ein effektiver Brechungsindex für die implantierte Schicht von $n_{eff} = 1.49$. Theoretisch ist es auch möglich, die CdSe-NCs als Sphären in die SiO_2 -Schicht einzufügen. Aufgrund ihrer statistischen Verteilung in Größe und Position, sowie ihrer geringen Dimension, welche kleiner ist als die maximale Messzelle, ist die Variante mit effektivem Brechungsindex jedoch eine gute Näherung. Abb. 6.6 a) zeigt das Profil des photonischen Resonators für die Simulation mit Blick in x-Richtung. Im Zentrum liegt die implantierte Schicht, an welche sich die reinen SiO_2 -Schichten oben bzw. unten anschließen. Das System wird in Luft betrachtet. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgt durch die SRIM-Simulation des Implantationsprofils aus Abb. 3.5. Abb. 6.6 b) zeigt die schematische Darstellung des Resonators mit Blick in z-Richtung. Dabei sind sämtliche spezifischen Parameter eingezeichnet, welche während der Simulation variiert werden können und somit zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Fest ist lediglich die Dicke der Schichten bzw. die Gesamtdicke in z-Richtung von 200 nm. Die übrigen Parameter lehnen sich an die der Arbeit von Gong u.a. [27–29] an, welche einen hohen Q -Faktor erreichen. Die Werte für Sprossbreite bzw. Sprosshöhe liegen somit bei $h_x = 0.5 \times a$ bzw. $h_y = 0.7 \times W$. Periode und absolute Breite werden variiert. Um eine Defektmode innerhalb der photonischen Bandlücke des Resonators zu bekommen, fällt die Periode zur Mitte hin parabolisch von a auf $0.9a$ ab. Diese parabolische Perturbation erstreckt sich von der Mitte des Resonators aus über jeweils sieben Sprossen in beide Richtungen, wie in Abb. 6.6 c) dargestellt. Der

photonische Resonator, welcher den Spiegel darstellt, besitzt jeweils 20 Sprossen. Damit ergibt sich eine Gesamtanzahl von 54 Sprossen, was je nach Periode einer Gesamtlänge der Struktur zwischen $13 \mu\text{m}$ und $21 \mu\text{m}$ entspricht. Das Ergebnis der Simulation erhält man über die Monitore, welche ab einer Zeit von 300 fs das Feld als Funktion der Zeit (Zeitmonitor) bzw. das ortsabhängige Profil des Feldes in der Frequenzdo-

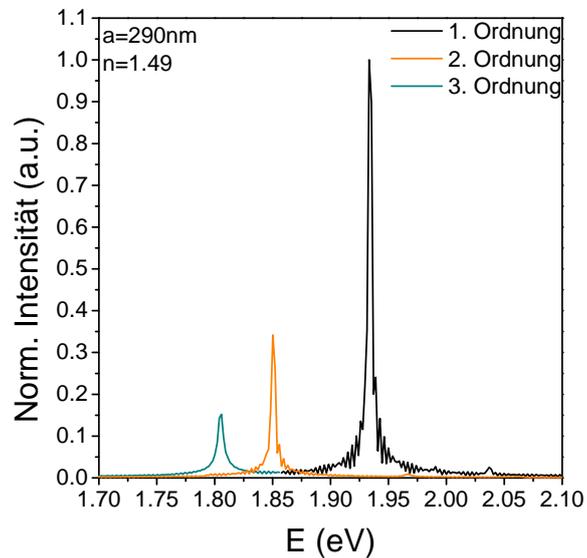


Abb. 6.7.: Spektren des simulierten photonischen Resonators für eine Periode von $a = 290 \text{ nm}$ und einem effektiven Brechungsindex $n_{eff} = 1.49$. Neben der fundamentalen Mode (1. Ordnung) ergeben sich zwei weitere, die 2. und 3. Ordnung, welche energetisch niedriger liegen. Die Intensität ist auf die fundamentale Mode normiert.

photonische Resonator, welcher den Spiegel darstellt, besitzt jeweils 20 Sprossen. Damit ergibt sich eine Gesamtanzahl von 54 Sprossen, was je nach Periode einer Gesamtlänge der Struktur zwischen $13 \mu\text{m}$ und $21 \mu\text{m}$ entspricht. Das Ergebnis der Simulation erhält man über die Monitore, welche ab einer Zeit von 300 fs das Feld als Funktion der Zeit (Zeitmonitor) bzw. das ortsabhängige Profil des Feldes in der Frequenzdo-

mäne (Profilmonitor) aufzeichnen. Beginnt die Auswertung vor dieser Zeit, kommt es aufgrund des Dipolpulses zu Artefakten. Die Zeitmonitore sind dabei über die Perturbation verteilt. Die Spektren erhält man durch die Diskrete Fourier-Transformation (DFT) aus der Summe der Zeitmonitore. Abb. 6.7 zeigt dies für eine Periode von 290 nm und einer Gesamtbreite von $4.75 \times a$. Es ist zu sehen, dass es drei Moden innerhalb der Bandlücke mit den Energien 1.9343 eV, 1.8506 eV und 1.8049 eV gibt. In der dimensionslosen Einheit a/λ entspricht dies $0.452 a/\lambda$, $0.432 a/\lambda$ und $0.422 a/\lambda$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Lage der Moden innerhalb der Bandlücke in Abb. 6.2, wo eine Struktur mit gleichen Geometrien, aber anderem Brechungsindex simuliert wurde. Die Intensitäten sind auf das Maximum der 1. Ordnung normiert, auch fundamentale Mode genannt. Sie nehmen, wie auch die Resonanzenergien, mit zunehmender Ordnung ab. Oberhalb der fundamentalen Mode sind weitere, geringe Resonanzen zu beobachten. Diese können von ungebundenen Zuständen innerhalb der Bandlücke stammen.

Wie in den vorherigen Abschnitten hergeleitet wurde, stammen die Moden vom elektrischen bzw. dem magnetischen Feld, welches im Resonator schwingt. Bei der Simulation wird dies durch Profilmonitore aufgezeichnet. Sie sind in Abb. 6.8 abgebildet. a) zeigt die fundamentale Mode. Sie ist im Zentrum der Perturbation lokalisiert. Da sich das elektrische Feld nur in eine Richtung ausbreitet, sind die Moden zudem polarisiert, weshalb es genügt, die y-Komponente des Feldes aufzutragen. In der Mitte besitzt es einen Bauch, das Profil ist die erste symmetrische Lösung. Abb. 6.8 b) zeigt das Profil der 2. Ordnung. Im Gegensatz zur fundamentalen Mode besitzt es in der Mitte einen

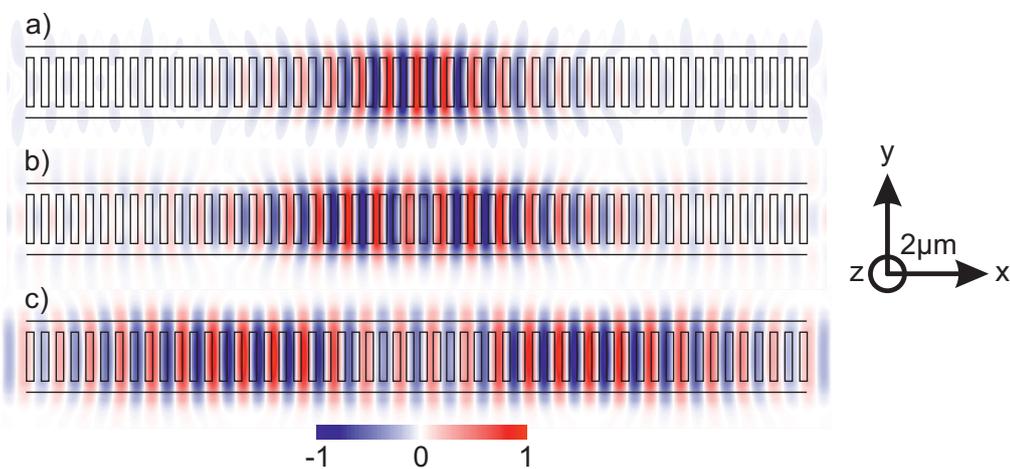


Abb. 6.8.: Modenprofile (E_y) der fundamentalen Mode (a), sowie zweiter und dritter Ordnung (b) bzw. c)). Die Amplitude ist dabei auf das jeweilige Maximum normiert. Der Resonator ist dabei in seiner gesamten Länge abgebildet.

Knoten. Das Profil ist daher anti-Symmetrisch. Die Bäuche laufen vom Zentrum der Perturbation weg. Dies ist auch in Abb. 6.8 c) zu beobachten, die das elektrische Feld der 3. Ordnung zeigt. Es besitzt, wie die 1. Ordnung, in der Mitte einen Bauch. Dieser ist jedoch schwach ausgeprägt. Die Hauptmaxima sitzen am Rand der Perturbation und laufen bereits in den Spiegel hinein. Aufgrund der Ausdehnung des elektrischen

Feldes ist ersichtlich, dass es keine weiteren Moden bei dieser Struktur geben kann. Die Abbildungen entsprechen der kompletten Länge des Resonators. Bei einer weiteren Ausdehnung gelangt das elektrische Feld in den unstrukturierten Bereich, in dem es abklingt. Im Gegensatz zur 1. Ordnung ist die Auslenkung der 3. Ordnung im Zentrum negativ. Da die Resonanzwellenlänge bzw. die Resonanzenergie abhängig von der Periode ist, erklärt die Lage der elektrischen Felder auch die Energieabnahme von der 1. zur 3. Ordnung. Kleinere Perioden erzeugen Resonanzen bei höheren Energien, weshalb die im Zentrum der Perturbation bei einer Periode von $0.9 a$ lokalisierte 1. Ordnung die höchste Energie besitzt.

Ziel in dieser Arbeit ist es, eine möglichst gute Kopplung zwischen den implantierten CdSe-NCs und des photonischen Resonators mit Nanokavität zu erhalten. Die Kopplung ist nur durch eine passende Geometrie des Resonators zu erreichen. Hierfür werden die Periode in 5 nm-Schritten sowie die absolute Breite in Abhängigkeit der Periode in Schritten von $0.25 \times a$ gescannt. Abb. 6.9 a) zeigt das Ergebnis für die Simulation der Wellenlänge in Falschfarbendarstellung. Der Farbcode geht dabei von violett für kurze Wellenlängen über grün zu rot für lange Wellenlängen. Dabei ist zu beobachten, dass von der absoluten Breite nur ein geringer Einfluss auf die Resonanzwellenlänge λ_R ausgeht. Lediglich bei sehr kleinen absoluten Breiten, welche im Bereich der Periode liegen, findet eine Blauverschiebung statt. Ab einer absoluten Breite von $W/a = 3$

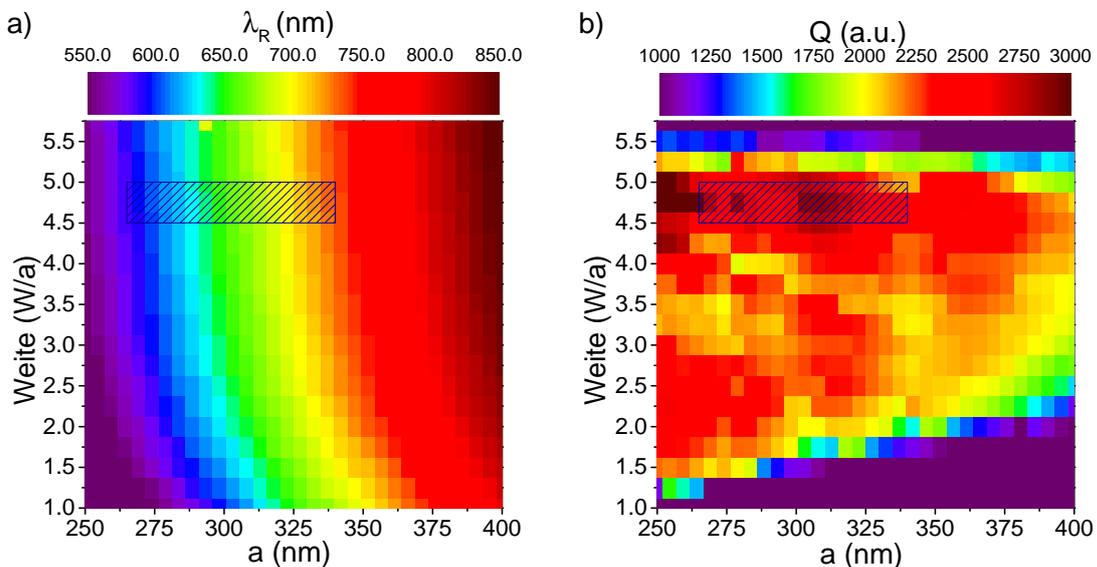


Abb. 6.9.: a) Falschfarbendarstellung von Resonanzwellenlänge und b) Gütefaktor Q der FDTD-Simulation der in dieser Arbeit verwendeten optischen Resonatoren. Der schraffierte Bereich ist dabei die absolute Breite W/a und Periode a in der die Resonatoren präpariert werden.

bleibt λ_R nahezu konstant. Der Haupteinfluss auf die Resonanzwellenlänge kommt von der Periode. Wie aus theoretischen Überlegungen hervorgeht, erzeugen kleine Perioden höhere Resonanzenergien bzw. kleinere Wellenlängen, was in Abb. 6.9 a) sehr gut zu beobachten ist. Für den Bereich zwischen $a = 250$ nm bis $a = 400$ nm steigt

die Resonanzwellenlänge von $\lambda_R = 550 \text{ nm}$ (2.254 eV) auf $\lambda_R = 850 \text{ nm}$ (1.458 eV) an. Grundbedingung für eine gute Kopplung zwischen CdSe-NCs und Nanokavität ist die Resonanz der Emissionsenergien bzw. Wellenlängen. In Abb. 6.9 ist dieser Bereich blau markiert. Er reicht von einer Periode $a = 265 \text{ nm}$ bis $a = 340 \text{ nm}$. Ebenso wichtig ist ein hoher Gütefaktor. Dieser ist in Abb. 6.9 b) in Falschfarbendarstellung aufgetragen, wobei Violett einem niedrigen und Rot einem hohen Q -Faktor entspricht. Dabei ist zu sehen, dass dieser für absolute Breiten $W < 1.5 W/a$ sehr niedrig ausfällt. Aufgrund des geringen Unterschieds zwischen absoluter Breite und Periode, ist die Mode hier nicht genau auf das Zentrum der Kavität begrenzt. Ein schlechterer Energieeinschluss und geringere Gütefaktoren sind die Folgen [28]. Ist die absolute Breite zu groß, nimmt auch der Einschluss ab, weshalb der Gütefaktor für absolute Breiten $W > 5.25 W/a$ ebenfalls rapide abnimmt. Die größten Q -Faktoren ergeben sich bei einer absolute Breite von $W = 4.75 W/a$. Sie übersteigen hier einen Wert von $Q = 3 \cdot 10^3$. Ebenso ist zu beobachten, dass der Q -Faktor für kleine Perioden ansteigt. Dies liegt an der sich annähernden Symmetrie der Sprossenbreite h_x und der Sprossentiefe von 200 nm. Die Quellen nähern sich hier dem exakten Zentrum, was für einen erhöhten Einschluss sorgt. Aufgrund der Emissionswellenlänge der CdSe-NCs sind hier jedoch keine Moden im Experiment zu erwarten. Aus der Resonanzwellenlänge λ_R und dem Gütefaktor Q ergibt sich der in Abb. 6.9 a) und b) blau schraffierte Bereich einer Periode von $a = 250 \text{ nm}$ bis $a = 400 \text{ nm}$ bei einer absolute Breite zwischen $W = 4.5 W/a$ und $W = 5 W/a$, in dem die beste Kopplung der CdSe-NCs an die Nanokavität zu erwarten ist. Die Fabrikation beschränkt sich daher auf photonische Resonatoren in diesem Parameterraum.

7. Fabrikation und optische Charakterisierung nanophotonischer Resonatoren

Dieses Kapitel befasst sich mit der experimentellen Behandlung der nanophotonischen Resonatoren. In Abschnitt 7.1 wird die Fabrikation erläutert, die sich an beschriebene Abläufe aus Abschnitt 3.4, der Herstellung von Aperturen durch Trockenätzverfahren, anlehnt. Die in diesem Abschnitt erläuterte Fabrikation weicht nur gering von diesen Methoden ab, weshalb die detaillierte Beschreibung Abschnitt 3.4 sowie der Literatur entnommen werden kann. Die Abschnitte 7.2 bis 7.4 widmen sich der optischen Charakterisierung sowie der Diskussion der Ergebnisse. Diese findet analog zur optischen Charakterisierung der positionsgenau implantierten CdSe-NCs über die Messung der Photolumineszenz mit dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Versuchsaufbau statt.

7.1. Fabrikation der nanophotonischen Resonatoren

Ziel ist es, eine Kopplung zwischen implantierten CdSe-NCs und der Nanokavität im photonischen Resonator zu erreichen. Hierfür werden die nanophotonischen Resonatoren in unstrukturiert implantierte Bereiche fabriziert. Die implantierten Fluenzen der Proben, welche für die photonischen Resonatoren zur Anwendung kommen, betragen $8 F_0$ mit einem Cd:Se-Verhältnis von 1.3 bzw. $0.5 F_0$ mit einem Cd:Se-Verhältnis von 1. Da von den implantierten Substraten nur eine gewisse Anzahl zur Verfügung steht, ist es notwendig, vor der Fabrikation die notwendigen Parameter zu ermitteln. Dazu werden dieselben Strukturen im Vorfeld in das unimplantierte Grundsubstrat fabriziert. Diese photonischen Resonatoren in reinem SiO_2 können beispielsweise auch zu Referenzzwecken verwendet werden, wie zur Messung der Reflexion.

Wie bereits in der Einleitung des Kapitels erwähnt, unterscheidet sich die Herstellung nur gering von der Fabrikation von Aperturen in Si-Schattenmasken. Da sich die Strukturen hier direkt im SiO_2 befinden, ist das Aufbringen einer Hartmaske nicht notwendig. Die Strukturierung findet ebenfalls mittels Elektronenstrahl-Lithographie statt. Da die Leiterstrukturen sehr klein sind und die Sprossen sehr nah beieinander liegen, spielt hier, im Gegensatz zu den Aperturproben, der sog. Nachbarschaftseffekt (engl.: Proximity-Effekt) eine wichtige Rolle. Die Belichtung benachbarter Strukturen beeinflusst sich aufgrund des geringen Abstandes gegenseitig. Dadurch kommt es zu Überbelichtungen, was eine Vergrößerung der Strukturen bis hin zu deren Verschmel-

zen zur Folge hat. Um diesen Effekt zu minimieren, ist es notwendig, die Belichtungsdosis pro Fläche anzupassen. Dies kann manuell oder automatisch geschehen, wobei für die automatische Lösung mehrere lackspezifische Parameter bekannt sein müssen. Da dies für den hier verwendeten Lack ZEP520A nicht der Fall ist, kam die manuelle Methode zur Anwendung. Das sich damit ergebende Belichtungsschema sowie die Belichtungsparameter sind im Anhang zu finden. Da derselbe Lack zur Anwendung kommt, ist das Entwickeln identisch zu den Aperturproben in Abschnitt 3.4. Abb. 7.1

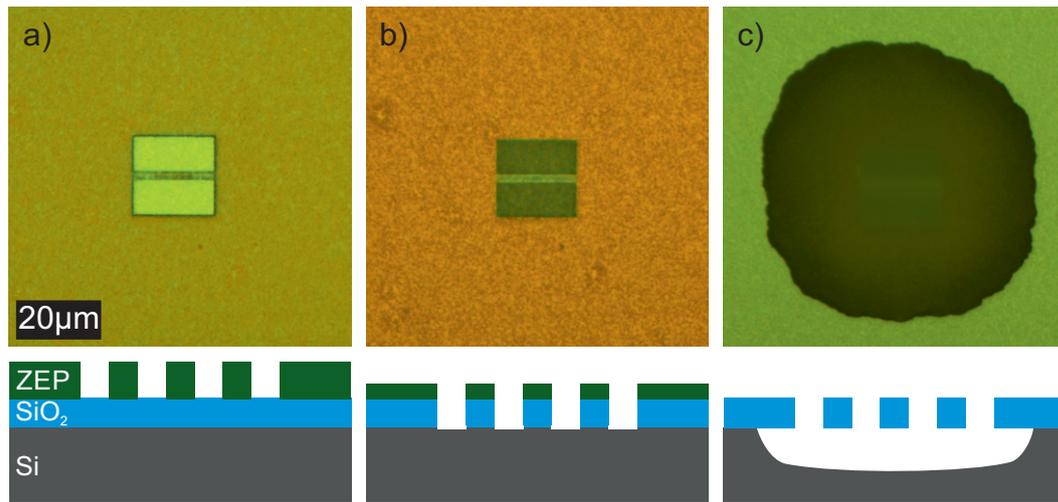
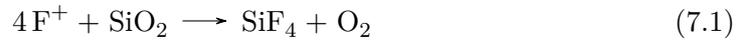


Abb. 7.1.: Mikroskopaufnahmen (100-fache Vergrößerung) eines photonischen Resonators in der Fabrikationsabfolge mit schematischem Querschnitt; a) nach Strukturierung mit Elektronenstrahlithographie; b) nach reaktivem Ionenätzen und c) nach Unterätzen mit XeF_2 . Die implantierten NCs sind in allen Proben gut sichtbar. Der Kontrastunterschied zwischen a) und b) entsteht durch die unterschiedliche Dicke des Lacks durch den Abtrag während des reaktiven Ionenätzens. Der unterätzte Bereich in c) erscheint aufgrund der Transparenz des SiO_2 als Loch, der photonische Resonator in der Mitte ist daher nur noch schwer zu erkennen.

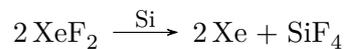
a) zeigt die Aufnahme eines Lichtmikroskops bei 100-facher Vergrößerung eines photonischen Resonators nach dem Entwickeln. Um die Leiterstruktur zu erreichen, befinden sich neben den Sprossen große Felder. Die Sprossen sind aufgrund der begrenzten Auflösung des Lichtmikroskops nicht zu erkennen. Die zur Implantation verwendete Fluenz der hier vorgestellten Probe beträgt $8F_0$, was zur Bildung sehr großer NCs führt und daher die Oberfläche unter dem Lack rau erscheint. Unter dem Bild ist eine schematische Zeichnung des Querschnitts der Probe mit Si-Grundsubstrat, thermisch oxidiertes SiO_2 -Deckschicht sowie aufgebrachtem Lack dargestellt.

Die Struktur wird nach dem Belichten mittels reaktivem Ionenätzen ins Substrat übertragen. Da hier SiO_2 geätzt werden soll, ändert sich die verwendete Gasmischung im Vergleich zum Ätzen von Aperturen in Si. Anstatt SF_6 verwendet man CHF_3 (Trifluor-methan), welches mit einer geringen Menge O_2 gemischt wird. Durch die Ionisation entstehen auch bei diesem Gas freie Fluor-Radikale, die mit dem SiO_2 reagieren. Der Sauerstoff fördert die Radikalisierung, was die Ätzrate erhöht [108]. Im Gegensatz zum Ätzen von Si mit SF_6 sind dabei mehrere Elemente am Prozess beteiligt. Dies erhöht

die Anzahl der ablaufenden Reaktionen, was eingehend in anderen Studien untersucht wurde [109, 110]. Vereinfacht kann man den Ätzvorgang durch folgende Gleichung beschreiben:



Aufgrund der starken Bindung zwischen Si und O₂ ist die Ätzrate im Vergleich zum Ätzen von kristallinem Si geringer. Zur besseren Beständigkeit des Lacks findet der Prozess bei 5 °C statt. Ein Mikroskopbild des photonischen Resonators nach dem reaktiven Ionenätzen zeigt Abb. 7.1 b). Im Vergleich zu a) ändert sich der Kontrast sowohl auf dem nicht strukturierten Bereich als auch in den belichteten und geätzten Strukturen. Der Grund hierfür kann mit Hilfe des schematischen Querschnitts unter dem Bild erläutert werden. Das Ätzen verursacht einen erheblichen Abtrag des Lacks, weshalb dieser aufgrund der Interferenzen dünner Schichten die Farbe ändert. Das SiO₂ in den belichteten Bereichen ist vollständig durchgeätzt, so dass hier das Si-Grundsustrat frei liegt. Dies erklärt die sehr dunkle Färbung in diesen Bereichen. Das Freilegen des Siliziums ist essentiell für den nächsten Schritt, denn für die Ausbildung von Moden muss der photonische Resonator freistehend sein. Die freistehende Struktur kann durch das Entfernen einer gewissen Schicht des Si-Grundsustrats unter dem Resonator erreicht werden. Hierfür kommt, wie schon zum Entfernen der Si-Schattenmaske, XeF₂ zur Anwendung. Die ablaufende Reaktion ist mit Formel 3.8 in Abschnitt 3.4.2 gegeben:



Da der Prozess hochselektiv ist, bleibt die Struktur im SiO₂ davon unbeeinträchtigt. Durch das gasförmige Ätzen ist die Gefahr des Zusammenbrechens der Leiterstruktur durch den Kapillareffekt nicht gegeben. Abb. 7.1 c) zeigt den fertigen photonischen Resonator am Ende der Fabrikation. Dabei ist der unterätzte Bereich sehr gut zu erkennen. Aufgrund der Transparenz des SiO₂ hebt sich der strukturierte Bereich in der Mitte kaum noch vom umgebenden Material ab. Die geätzten Seitenflächen sind nur noch sehr schwach auszumachen.

Um eine erfolgreiche Fabrikation zu garantieren, findet eine Untersuchung der Proben mit dem Elektronenmikroskop statt. Abb. 7.2 a) zeigt die Aufnahme eines photonischen Resonators in einem Substrat mit Fluenz $8 F_0$. Dabei ist sehr gut sichtbar, dass die Leiterstruktur frei in der Luft steht. Ebenso sind die CdSe-NCs zu erkennen, deren Größe durch die hohe Fluenz bedingt ist. Abb. 7.2 c) zeigt dieselbe Struktur mit anderer Periode in einem Substrat mit Fluenz $0.5 F_0$. Auch hier steht die Leiterstruktur frei, das tiefer liegende Silizium ist besser zu sehen als in a). Durch eine geringere Dauer des XeF₂-Ätzprozesses verringert sich der Abstand zwischen der Oberfläche des geätzten Si-Substrats und der SiO₂-Deckschicht. Aufgrund der geringen Fluenz sind bei dieser Auflösung keine CdSe-NCs sichtbar. Abb. 7.2 b) und d) zeigen den mittleren Bereich der Leiterstruktur, in dem sich die Nanokavität befindet, mit höherer

Auflösung für die in a) und c) gezeigten photonischen Resonatoren. Die farblich dargestellten Balken entsprechen dabei der Periode (braun), der halben Periode (violett) sowie der Periode in der Mitte der parabolischen Perturbation mit $0.9a$ (grün). Der weiße Balken entspricht in beiden Fällen einer Länge von $1\mu\text{m}$. Die farblich in die Struktur eingezeichneten Balken verdeutlichen, dass die Fabrikation der Nanokavität in beiden Fällen erfolgreich war. Die Abnahme der Breite der Leitersprossen ist in beiden Fällen durch die Abnahme der Periode bedingt und nicht durch die Vergrößerung der geätzten Strukturen zur Mitte hin. Der Einfluss der Fluenz auf die Größe der CdSe-NCs kommt hier am deutlichsten zum Vorschein. Während in b) noch sehr große NCs (helle Punkte) zu sehen sind, kann man dies in d) innerhalb des SiO₂-Substrates

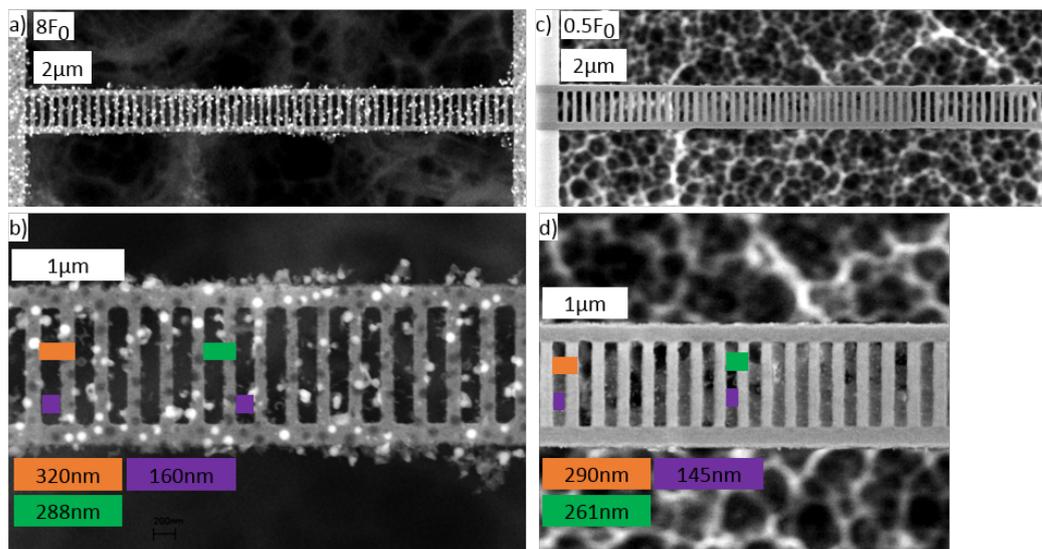


Abb. 7.2.: REM-Aufnahmen fertiger photonischer Resonatoren in Substraten mit Fluenz $8F_0$ (a,b) sowie $0.5F_0$ (c,d). Die in den Nahaufnahmen eingezeichneten farbigen Größen verdeutlichen die Abnahme der Periode von a auf $0.9a$ bei gleichbleibender Breite der geätzten Zwischenräume. Die jeweiligen Längen sind in den Bildern angegeben. Vergleicht man b) und d), so ist das verbesserte Ätzverhalten durch kleinere CdSe-NCs bei geringerer Fluenz zu beobachten.

nicht mehr beobachten. Lediglich innerhalb der geätzten Stellen sind sie als sehr feine Punkte wahrnehmbar. Der Unterschied der Kristallgröße hat auch Einfluss auf das Ätzen. CdSe bleibt nach dem Prozess unbeeinträchtigt zurück. Bei großen Kristallen führt dies zu einer rauerer Oberfläche. Kristalle die direkt an einer Grenzfläche liegen, ragen in die geätzten Stellen hinein. Bei der Probe mit niedriger Fluenz in d) ist dies nicht mehr zu beobachten. Da glattere Flächen die Reflexion der sich ausbreitenden Welle fördern, sind bei den Proben mit niedrigen Fluenzen Moden mit höherem Gütefaktor zu erwarten.

7.2. Zeitintegrierte PL-Messungen

Die REM-Aufnahmen aus dem vorherigen Abschnitt zeigen, dass die implantierten CdSe-NCs räumlich an die Mode ankoppeln. Die Untersuchung der spektralen Kopplung erfolgt über die Messung der Photolumineszenz (PL) durch den in Abschnitt 5.1 beschriebenen Versuchsaufbau. Mittels CCD-Kamera wird der Messpunkt auf der Probe eingestellt, was Abb. 7.3 illustriert. Der photonische Resonator ist dabei sehr gut zu sehen und die Stelle der Anregung durch den Laser mit dem orangen Pfeil eingezeichnet. Der Punkt der Anregung entspricht auch der Stelle, an der später das PL-Signal für die spektral aufgelösten Messungen abgegriffen wird. Bei Anregung am Rand der Leiterstruktur wie in Abb. 7.3 a) ist nur ein sehr schwaches Signal zu sehen. Fährt man die Anregung weiter in die Mitte der Leiter in Richtung der Kavität (Abb. 7.3 b), ist eine Veränderung zu beobachten. Obwohl sich der Punkt der Anregung noch nicht in der Mitte der Kavität befindet, beginnt diese zu leuchten. Die radiale Emission der CdSe-NC-QDs bedingt auch eine Abstrahlung in Richtung der Kavität. In dieser wird das Licht durch die Spiegel reflektiert und eingeschlossen. Regt man im Zentrum der Kavität wie in Abb. 7.3 c) an, steigt die Intensität stark an. Dies ist ein weiterer Beleg für die räumliche Kopplung der CdSe-NC-QDs an den durch die Kavität erzeugten optischen Resonator. Die Lichtwellen können den Resonator

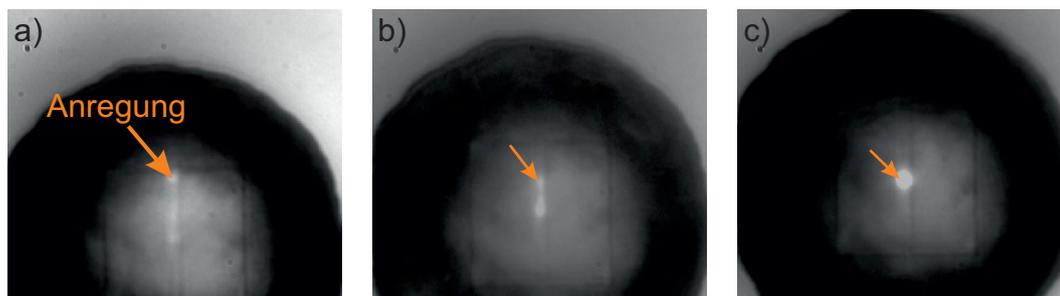


Abb. 7.3.: Aufnahmen eines photonischen Resonators mit einer CCD-Kamera. Der Punkt der Anregung ist durch den orangen Pfeil dargestellt. Bei Anregung am oberen Rand der Leiter in a) ist nur eine geringe Intensität zu beobachten. b) Regt man auf dem Spiegel in der Nähe der Kavität an, leuchten die CdSe-NC-QDs bereits in die Kavität hinein, wodurch das Licht hier eingeschlossen wird. Bei Anregung in der Mitte der Kavität wie in c) bekommt man durch die Kopplung der CdSe-NC-QDs an diese die höchste Intensität.

nur noch durch den hier sichtbaren Verlust in z-Richtung verlassen. In Richtung der Leiterstruktur sind sie durch die Spiegel des photonischen Resonators innerhalb der Kavität lokalisiert.

Die weiteren Untersuchungen finden spektral aufgelöst statt. Aus den Grundlagen geht hervor, dass eine gute Kopplung zwischen den von den CdSe-NCs emittierten Photonen und dem photonischen Resonator bei hohen Gütefaktoren zu erwarten ist, weshalb die Moden zuerst in Bezug auf den Gütefaktor Q untersucht werden. So wird eine Selektion für die anschließenden zeitaufgelösten Messungen ermöglicht. Abb. 7.4 a) zeigt das Spektrum für eine Probe mit hoher Fluenz bei einer Periode $a = 335$ nm.

Das Verhältnis zwischen absoluter Breite W und Periode beträgt $W/a = 4.75$. Dieses Verhältnis gilt für alle folgenden Messungen. Im Graph sind drei verschiedene Spektren eingezeichnet. Diese entsprechen der Messung direkt auf der Kavität (schwarz), auf dem Spiegel (orange), sowie deren Differenz (grau). Für die Differenz sind die beiden vorherigen Spektren auf das Maximum normiert, welches sich energetisch knapp oberhalb der Mode befindet. Die Signale der NCs sind mit einer Mittenenergie von $E = 1.737$ eV und einer Halbwertsbreite von $\text{FWHM} = 82.8$ meV annähernd deckungsgleich. Die Breite des Spektrums lässt sich durch die Messung bei Raumtemperatur sowie dem Ensemble an verschiedenen großen NCs erklären. Die Mode der Nanokavität addiert sich zum Spektrum der NCs. Die Differenz der beiden Spektren zeigt, dass die dominante fundamentale Mode nicht alleine zum Vorschein kommt. Sie besitzt Nebenmoden bei höherer sowie geringerer Energie. Diese sind einerseits durch die verschiedenen Perioden innerhalb der Perturbation, als auch durch die Schwingung des elektromagnetischen Feldes innerhalb der Kavität zu erklären. Abb. 7.4 b) zeigt die

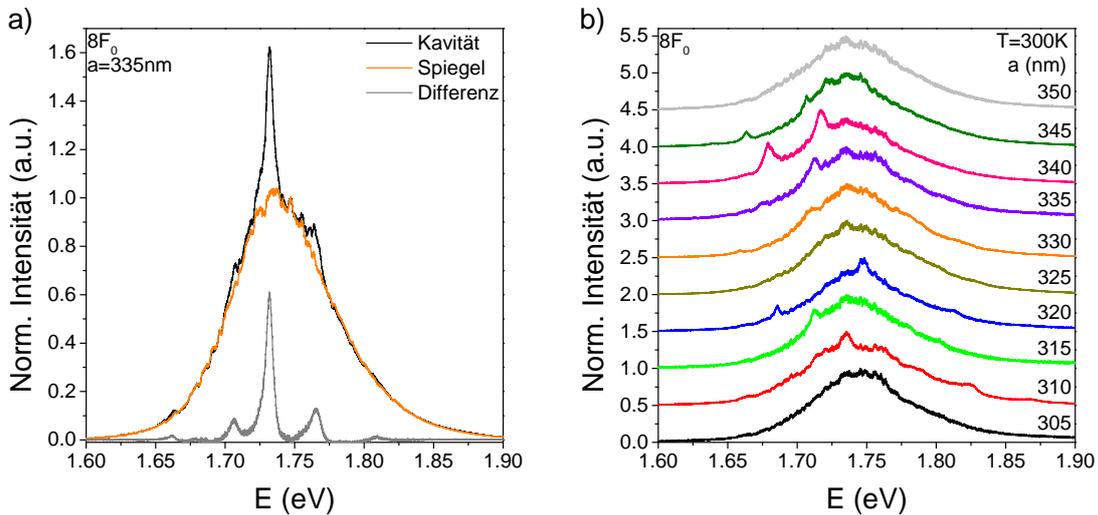


Abb. 7.4.: a) Spektren der Kavität, des Spiegels sowie deren Differenz bei einer Fluenz von $8F_0$ und einer Periode von $a = 335$ nm. Aus der Differenz geht hervor, dass sich das Signal der Schwingung durch die Kavität auf das PL-Signal der NCs aufaddiert. b) Messung der Kavität verschiedener Perioden. Die energetische Lage der Moden ist abhängig von der Periode der Resonatoren.

Messung auf der Kavität einer Probe mit hoher Fluenz bei Perioden von $a = 300$ nm bis $a = 350$ nm. Dabei ist zu beobachten, dass sich die Moden mit aufsteigender Periode von hohen Energien zu niedrigen über das Emissionsmaxima der CdSe-NCs hinweg schieben. Sie sind dabei nicht bei jeder Periode gut zu beobachten. Der Einfluss der Kavität ist jedoch durch ein verändertes Profil des Spektrums, wie z. B. bei einer Periode von $a = 310$ nm, zu erkennen. Hier erscheinen Plateaus auf dem höher energetischen Ausläufer des Spektrums. Zudem führen die Seitenmoden zu lokalisierten spektralen Verbreiterungen. Das Ausbleiben der Mode bei der kleinsten und größten Periode hängt mit der Überlappung der Resonanzfrequenz der Nanokavität und dem Emissionsspektrum der CdSe-NCs zusammen. Da von der Kavität alleine keine Pho-

tolumineszenz ausgeht, müssen diese Frequenzen übereinstimmen um ein PL-Signal messen zu können.

Wie bereits im Abschnitt 7.1 begründet, ist aufgrund der Größe der CdSe-NCs und deren Einfluss auf das Ergebnis beim Ätzen kein sehr hoher Gütefaktor zu erwarten. Für die Mode in Abb. 7.4 a) liegt dieser bei $Q = 300$. Eine Analyse der Spektren aus Abb. 7.4 b) zeigt, dass dieser Wert keine große Varianz in Abhängigkeit der Periode aufweist. Um den Einfluss der Fluenz auf die Defektmoden und deren Kopplung an die CdSe-NCs zu untersuchen, findet dieselbe Messung für eine Probe mit einer Fluenz von $0.5F_0$ statt. In Abb. 7.5 a) ist die auf das jeweilige Maximum normierte Intensität über der Energie für verschiedene Perioden aufgetragen. Dabei fallen meh-

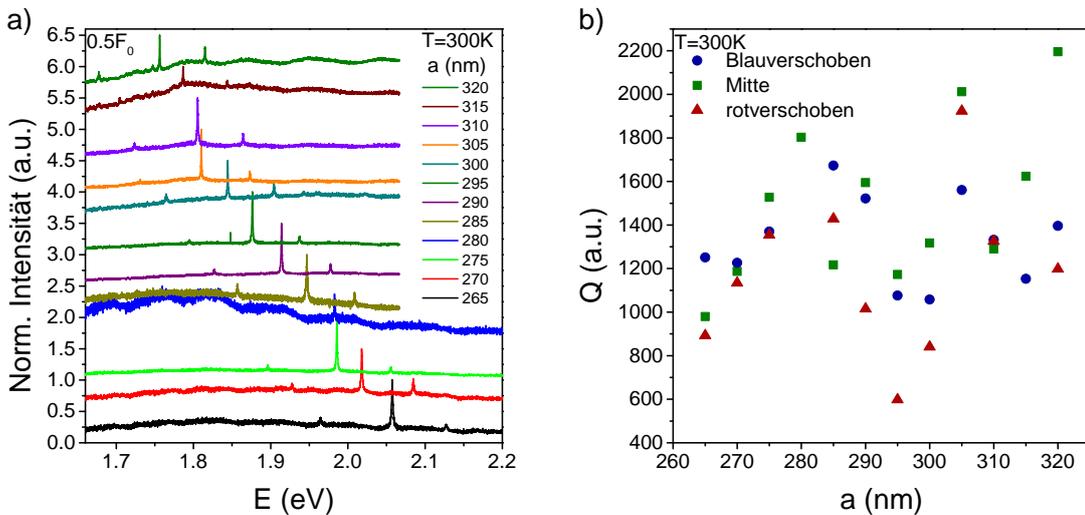


Abb. 7.5.: a) Messungen der Kavität bei verschiedenen Perioden für die Probe mit niedriger Fluenz bei Raumtemperatur. Es ist kein klares Maximum der Emission der CdSe-NCs zu erkennen. Es erscheinen drei Moden, welche sich über einen Bereich von 300 meV erstrecken. b) Q -Faktoren der drei erscheinenden Moden bei Raumtemperatur. Hohe Q -Faktoren treten bei größeren Perioden auf.

rere Unterschiede im Vergleich zu den Messungen der Proben mit hoher Fluenz auf. Das deutliche Profil des Spektrums der CdSe-NCs ist nicht mehr zu beobachten. Es liegt kontinuierlich über dem gesamten abgebildeten Energiebereich. Lediglich bei den Perioden von $a = 265$ nm sowie $a = 280$ nm ist ein schwaches Maximum um 1.82 eV auszumachen. Dieses erscheint auch bei den beiden größten Perioden. Da die Spektren auf das jeweilige Maximum normiert sind, ist das Emissionsmaximum der CdSe-NCs beim photonischen Resonator mit Periode $a = 280$ nm am deutlichsten zu beobachten, da bei diesem nur eine sehr schwache Mode zu messen ist. Bei allen weiteren Perioden treten die Moden deutlich hervor. Sie erstrecken sich über einen Energiebereich von 300 meV. Ein weiterer Unterschied zu den Messungen der photonischen Resonatoren mit hoher implantierter Fluenz liegt in der Anzahl der Moden. Während bei der hohen Fluenz maximal zwei deutlich in Erscheinung treten, sind hier drei Moden zu sehen. Aus der Simulation geht hervor, dass die maximale Anzahl an Moden innerhalb der photonischen Bandlücke bei dieser Struktur drei beträgt. Eine genaue Betrachtung

der verschiedenen Moden folgt zu einem späteren Zeitpunkt in diesem Kapitel. Die zugehörigen Q -Faktoren für alle drei Moden sind in Abb. 7.5 b) aufgetragen. Die grünen Quadrate stehen dabei für die mittlere Mode mit der höchsten Intensität. Rot bzw. Blau entsprechen dem der energetisch niedrigeren bzw. energetisch am höchsten liegenden Mode. Der Vergleich zur Probe mit hoher Fluenz bestätigt die Vorhersage aus dem Kapitel der Fabrikation. Für die niedrige Fluenz können bei Raumtemperatur Gütefaktoren von bis zu $Q = 2200$ für Perioden im Bereich von $a = 300$ nm erreicht werden. Den höchsten Q -Faktor erreicht dabei jeweils die mittlere der drei Moden, welche im Vergleich zu den beiden Nebenmoden auch die höchste Intensität besitzt. Die Seitenbänder besitzen Gütefaktoren um $Q \approx 1400$. Aus dem Graph wird ebenfalls ersichtlich, dass die höchsten Q -Faktoren für Resonatoren mit großen Perioden erreicht werden. Für kleine Perioden, woraus eine hohe Resonanzenergie resultiert, reicht der Q -Faktor nicht an den maximal erreichten Wert heran. Dies kann durch die Re-Absorption des Materials erklärt werden [29]. Die CdSe-NC-QDs absorbieren die Photonen höherer Energie, weshalb der Q -Faktor mit abnehmender Periode sinkt. Liegt die Emissionsenergie unterhalb der Bandlückenenergie, findet keine Absorption mehr statt, weshalb hier die höchsten Q -Faktoren auftreten.

Um die Intensität der implantierten CdSe-NCs zu erhöhen und thermische Effekte zu minimieren, findet die Charakterisierung der Probe mit niedriger Fluenz nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei einer Temperatur von 8.5 K statt. Abb. 7.6 a) zeigt hier die Spektren mit den besten Moden über der Periode. Der farbliche Code entspricht dabei dem aus Abb. 7.5 a). Aufgrund der niedrigen Temperatur und der damit verringerten thermischen Gitterschwingungen ist die Emission der CdSe-NCs hier deutlich zu sehen. Wie auch bei den Messungen der positionsgenau implantierten CdSe-NCs besteht das Spektrum aus mehreren Maxima bis hin zu diskreten Linien, was dem Ensemble aus unterschiedlichen Kristalldurchmessern zuzuschreiben ist. Das Zentrum der Spektren liegt mit $E \approx 1.84$ eV sehr genau bei $E_g(8.5\text{ K})$ von CdSe und stimmt mit den Messungen positionsgenau implantierter CdSe-NCs bei niedriger Fluenz überein. Aufgrund der endlichen Breite des Spektrums treten bei Tieftemperatur, im Gegensatz zur Messung bei Raumtemperatur, nicht überall Moden mit ähnlicher Intensität in Erscheinung. Bei einer Periode von $a = 270$ nm ist diese lediglich sehr schwach bei einer Energie von $E = 2.004$ eV zu beobachten. Mit steigender Periode schiebt sie sich zu kleineren Energien hin. Die erste Mode, welche sich deutlich vom Spektrum der CdSe-NCs abhebt, ist bei einer Periode von $a = 285$ nm zu sehen. Mit steigender Periode wächst die Intensität der Moden stetig an. Sie wandert immer weiter in Richtung des Maximums der Emission der CdSe-NCs. Da sich dieses bei tiefen Temperaturen in diskrete Linien aufspaltet, benötigt es einen NC-QD, der direkt in Resonanz mit der Kavität ist. Die Wahrscheinlichkeit hierfür steigt bei der Bandlückenenergie von CdSe. Dies kann durch die Messung bestätigt werden. Die höchste Intensität ist bei einer Periode von $a = 300$ nm zu messen. Aufgrund der Normierung auf das Maximum kann dies in Abb. 7.6 a) deutlich am Hintergrund beobachtet wer-

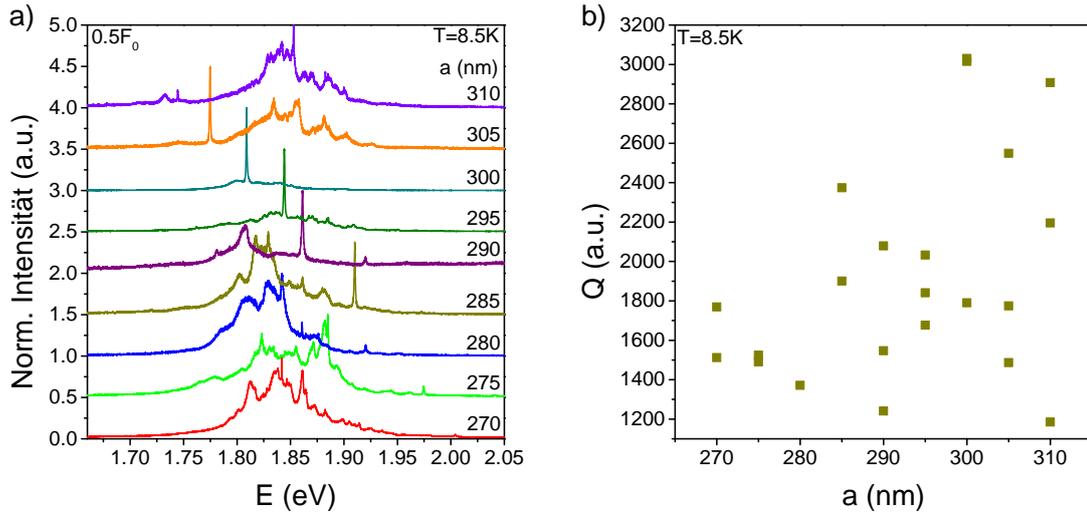


Abb. 7.6.: a) Bei kryogenen Temperaturen können die Moden nur im Bereich der Emission der CdSe-NCs gemessen werden. b) Ihr Q -Faktor übersteigt mit über 3000 den der Moden bei Raumtemperatur. Sehr hohe Q -Faktoren werden dabei nur für die größten Perioden erreicht.

den, welcher nur noch schwach sichtbar ist. Die Mode liegt hier bei $E = 1.808$ eV und ist damit bereits unterhalb der Bandlückenenergie des Volumenmaterials. Die zugehörigen Gütefaktoren sind in Abb. 7.6 b) über die Periode aufgetragen. Sie steigen analog zu den Messungen bei Raumtemperatur mit der Periode an. Der größte Q -Faktor kann bei einer Periode von $a = 300$ nm beobachtet werden und liegt mit $Q = 3015$ über dem durch die FDTD-Simulation berechneten Wertebereich. Im Gegensatz zu vorhergehenden Arbeiten mit einem anderen Materialsystem [28, 29] ist der Q -Faktor bei tiefen Temperaturen deutlich höher als bei Raumtemperatur. Durch die abnehmende Linienbreite mit abnehmender Temperatur erhöht sich die Re-Absorption der Emittoren. Eine Erklärung für diesen Unterschied bei CdSe-NCs ist die statistische Größenverteilung. Die Linienbreite des Ensembles ist weiterhin viel größer als die der Moden. Die höhere Emissionsrate bei Tieftemperatur wiegt daher stärker als die Re-Absorption der einzelnen CdSe-NC-QDs mit Linienbreiten im Bereich derer der Mode. Steigt die Gitterkonstante weiter an, verringert sich die Resonanzenergie der Mode, bis sie ab einer Periode von $a = 315$ nm nicht mehr zu beobachten ist. Hier finden sich keine Emittoren mehr, welche sich in Resonanz mit der Kavität befinden.

Bei der höchsten gemessenen Periode in Abb. 7.6 a) ist bei einer Energie von $E = 1.852$ eV ebenfalls ein Peak beobachtbar, der den Moden sehr nahe kommt. Dies liegt an der Aufspaltung des Spektrums der CdSe-NC-QDs in diskrete Linien. Um diese von den Moden unterscheiden zu können, muss eine Auswahlregel formuliert werden. Aus Abschnitt 5.2 ist bekannt, dass bei den hier untersuchten NC-QDs Blinken auftritt. Verschwindet ein Peak plötzlich, kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um keine Mode handelt. Da bei tiefen Temperaturen jedoch auch einzelne NC-QDs an die Kavität koppeln und alleine für das Erscheinen der Mode verantwortlich sein können, muss eine weitere Auswahlregel eingeführt werden. Diese Auswahlregel

ist die Polarisation der Mode im Gegensatz zur Emission der CdSe-NCs. Aus den FDTD-Simulationen geht hervor, dass bei dieser Struktur die Mode vom elektrischen Feld in y-Richtung E_y dominiert wird. Die CdSe-NCs hingegen sind unpolarisiert. Die Messung der Polarisation gibt daher sicheren Aufschluss, ob ein Signal vom elektrischen Feld der Kavität stammt. Abb. 7.7 a) zeigt eine solche Messung für eine Periode von $a = 275$ nm bei Raumtemperatur. Die Drehung der Polarisationsrichtung erfolgt dabei durch die in Abschnitt 5.1 beschriebene Anordnung aus $\lambda/2$ -Plättchen und Polarisationsfilter. Die angegebenen Drehwinkel entsprechen dabei der Drehung des Verzögerungsplättchens (VP), was einem absoluten Winkel von $\Theta/2$ entspricht. Die y-Richtung entspricht dabei einer Drehung von 0° . Hier besitzt die Mode die höchste

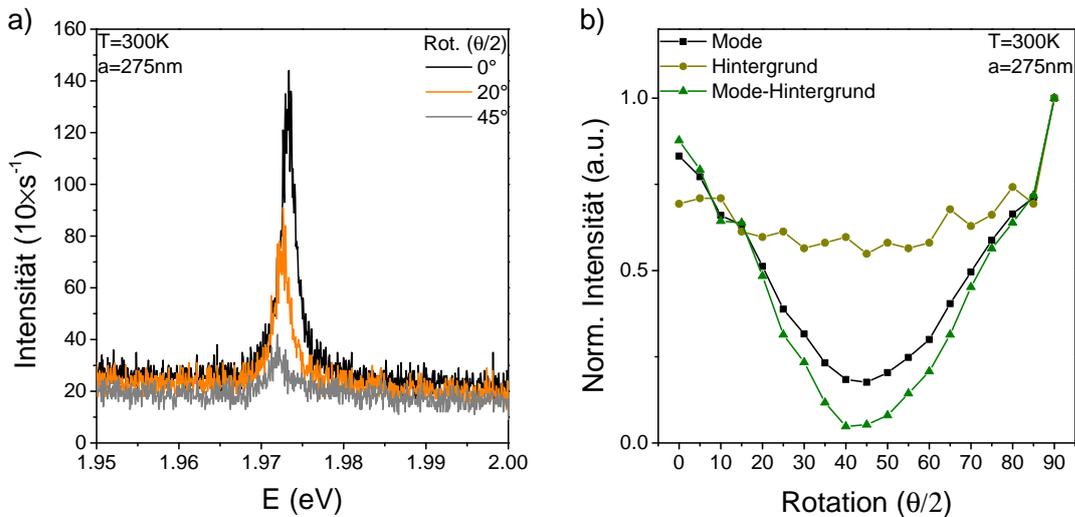


Abb. 7.7.: Spektrum (links) und Zählraten (rechts) der Polarisationsmessung. Die Drehung der Polarisation erfolgt dabei mit einem $\lambda/2$ -Plättchen. Die Rotverschiebung bei 45° ist ein Resultat aus der Erwärmung der Probe sowie einem geringen Vakuumverlust des Kryostats.

Intensität. Dreht man nun die Polarisation, nimmt die Intensität ab (orangenes Spektrum in Abb. 7.7 a), bis sie bei einer Drehung des VP um 45° (graues Spektrum) nahezu vollständig verschwindet. Hier steht die Polarisation der Mode senkrecht auf dem Analysator, weshalb sie nahezu ausgelöscht wird. Da der Hintergrund der CdSe-NCs unpolarisiert ist, wird dieser nicht in der Intensität gemindert. Abb. 7.7 b) verdeutlicht dies. Hier ist (bei einer Drehung von 0°) die auf das Maximum normierte Intensität der Mode, des CdSe-Hintergrundes sowie deren Differenz in Schritten von 5° des VP aufgetragen. Die Intensität des Hintergrundes ändert sich dabei nur sehr gering. Aufgrund der sehr hohen Zählrate bei 90° liegen die Werte unterhalb von 1. Die Intensität der Mode nimmt hingegen deutlich ab und besitzt ein Minimum bei 45° . Die Kurve der Intensitätsdifferenz verdeutlicht dies. Die Intensität geht hier bei 45° nahezu auf 0 zurück. Für eine Polarisation parallel zum Analysator spielt der Hintergrund keine Rolle, die Mode ist dominant. Durch diese Methode lässt sich eindeutig feststellen, ob es sich bei den überprüften Spektren um Moden handelt oder ob lediglich das Spektrum eines einzelnen CdSe-NC-QDs zu beobachten ist.

In Abb. 7.7 a) ist ebenfalls zu sehen, dass sich die Mode mit zunehmendem Drehwinkel leicht rot verschiebt. Durch den gewählten Versuchsaufbau ist eine spektrale Verschiebung des Strahls zum Spektrometer hin auszuschließen. Die Verschiebung kann auf zwei andere Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen sind für die Messungen bei Raumtemperatur bei niedrigen Fluenzen sehr hohe Anregungsleistungen notwendig. Dies führt zu einer lokalen Erwärmung der Kavität während der Messung, wodurch sich das Material ausdehnt und die Periode minimal vergrößert. Zum anderen nimmt

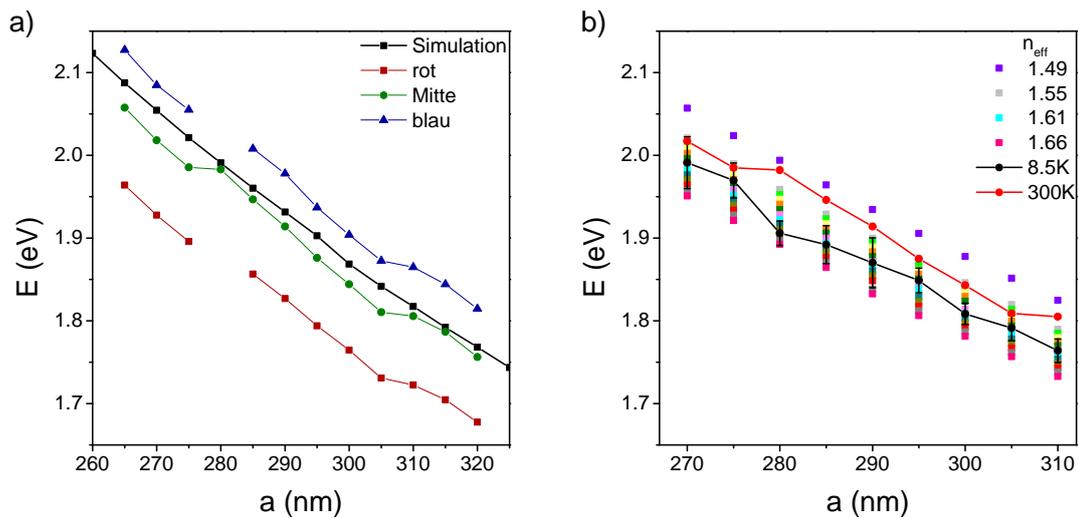


Abb. 7.8.: a) Vergleich der drei gemessenen Moden bei Raumtemperatur mit der fundamentalen Mode der Simulation. Die Übereinstimmung lässt vermuten, dass die mittlere Mode der fundamentalen entspricht, was aber durch die Lage der Frequenzen ausgeschlossen werden kann. b) Vergleich der intensivsten Moden der Messungen bei Raumtemperatur sowie 8.5 K mit dem Simulationsergebnis bei verschiedenen Brechungsindizes. Die Messergebnisse sprechen dafür, dass der durch die Ellipsometermessung bestimmte effektive Brechungsindex für tiefe Temperaturen korrigiert werden muss.

das Vakuum im verwendeten Kryostat über die Dauer der Messung minimal ab. Dies ändert den Unterschied des Brechungsindex zwischen dem Vakuum und dem implantierten SiO_2 . Diese Änderung hat Einfluss auf die dielektrische Funktion, was zu dieser Rotverschiebung führt.

Nachdem sichergestellt ist, dass es sich bei den Messungen um Moden handelt, kann deren Lage diskutiert werden. Abb. 7.8 a) zeigt die energetische Lage der drei zu beobachtenden Moden bei Raumtemperatur über der Periode. Dabei entspricht die rote Linie der Mode niedriger Energie, die grüne Linie der mittleren mit der größten Intensität und die blaue Linie der energetisch am höchsten liegenden Mode. Die fundamentale Mode der FDTD-Simulation ist durch die schwarze Linie eingezeichnet. Da es bei dieser Struktur zur Ausbildung von drei Ordnungen kommt, ist es naheliegend, dass es sich bei den gemessenen Moden um eben diese handelt, wobei die 2. Ordnung die höchste Intensität aufweist. Der Vergleich mit der Lage der fundamentalen Mode aus der Simulation lässt vermuten, dass es sich dabei um die fundamentale Mode

handelt, da sie den simulierten Werten am nächsten liegen und die energetisch niedrigere Mode die 2. Ordnung darstellt. Die Lage der Frequenzen schließt dies jedoch aus. Weiter würde dies bedeuten, dass die energetisch höhere Mode einem ungebundenen Zustand entspricht. Aus der Simulation nach Gong in Abb. 6.2 geht hervor, dass auch der photonische Resonator mit Periode $0.9a$ eine Bandlücke besitzt. Die Zustände des Luftbandes des Resonators mit Periode a bilden in diesem ungebundene, dielektrische Defekte. Bei einem genauen Blick auf die Simulation in Abb. 6.7 fällt auf, dass auch hier oberhalb der fundamentalen Mode schwache Maxima auftreten. Eine naheliegendere Erklärung liefert ein Blick auf die Lage der drei Moden innerhalb der photonischen Bandlücke. Die hochenergetische fundamentale Mode sowie die 3. Ordnung liegen sehr nahe an den Bandkanten, wohingegen die 2. Ordnung in der Mitte der Bandlücke liegt. Moden an Bandkanten haben geringere Intensitäten, weshalb die 2. Ordnung die höchste Intensität aufweist. Zudem legt die Abschätzung des effektiven Brechungsindex nahe, dass die energetische Lage aus der Simulation einen Fehler aufweist. Dies verdeutlicht Abb. 7.8 b). Hier ist die energetische Lage der mittleren Mode bei Raumtemperatur in Rot sowie ein Mittelwert der Lage der Messungen bei 8.5 K über die Periode aufgetragen. Die violetten Quadrate entsprechen der fundamentalen Mode der Simulation bei einem effektiven Brechungsindex von $n_{eff} = 1.49$. Zusätzlich ist die simulierte Lage der fundamentalen Mode für einen effektiven Brechungsindex im Bereich von $n_{eff} = 1.55$ (graue Quadrate) bis $n_{eff} = 1.66$ (pinke Quadrate) in Schritten von $\Delta n_{eff} = 0.01$ pro dargestelltem Quadrat aufgetragen. Dabei fällt auf, dass die Moden der Messung bei Tieftemperatur energetisch niedriger liegen als die der

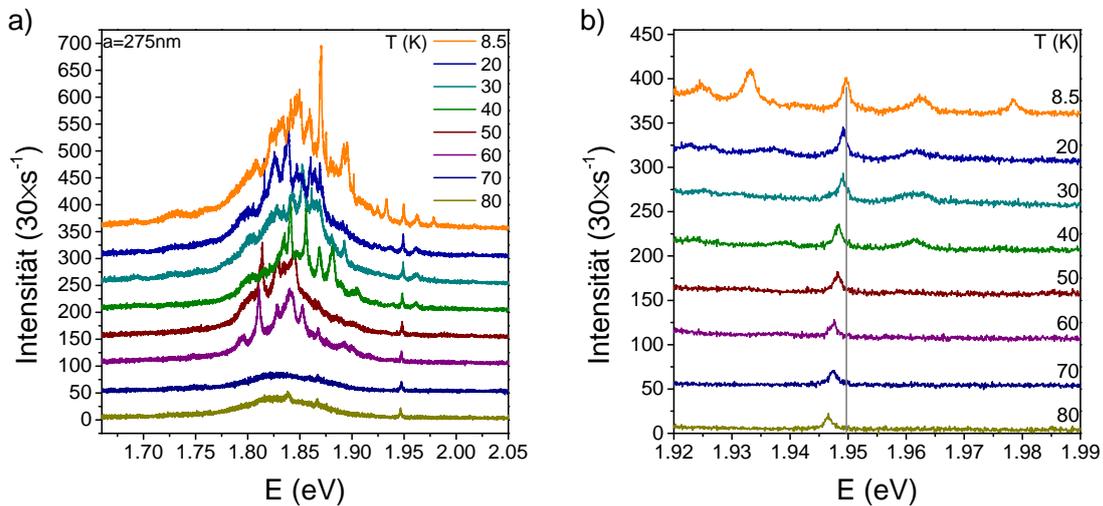


Abb. 7.9.: Temperaturabhängige Messung eines photonischen Resonators mit einer Periode von $a = 275$ nm: a) gesamter Messbereich und b) Bereich der Mode. Ab einer Temperatur von 70 K verschwinden die diskreten Linien des Spektrums der CdSe-NCs. Die Mode erfährt nur eine leichte Rotverschiebung.

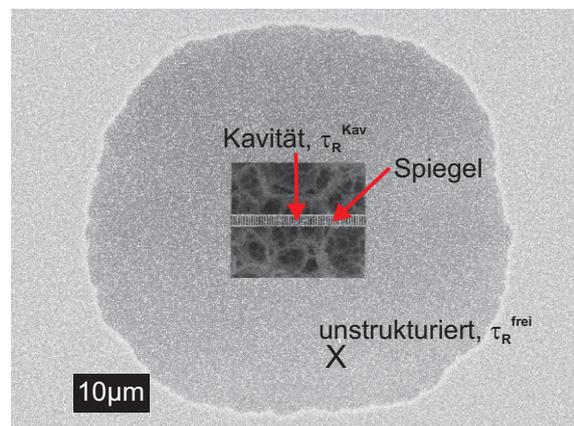
Raumtemperaturmessung. Laut theoretischen Betrachtungen sollte das Gegenteil der Fall sein. Abb. 7.9 a) zeigt eine temperaturabhängige Messung von 8.5 K (orange) bis 80 K (gelb). Aufgrund der kleinen Periode $a = 275$ nm liegt die Mode mit $E = 1.949$ eV

energetisch sehr hoch. Mit steigender Temperatur verschwinden die diskreten Linien der Emission der CdSe-NCs. Bei einer Temperatur von 70 K geht sie in ein kontinuierliches Spektrum über. Abb. 7.9 b) zeigt den Bereich der Mode. Die Intensität bleibt von der steigenden Temperatur unbeeinflusst. Lediglich die energetische Lage verringert sich durch die größer werdende Kavität, verursacht durch die Wärmeausdehnung um $\Delta E = 3 \text{ meV}$. Die Diskrepanz im Vergleich der Raumtemperaturmessungen mit den bei tiefen Temperaturen durchgeführten Messungen kann durch mehrere Aspekte erklärt werden. Zum einen finden die Messungen an verschiedenen Tagen statt, weshalb sowohl das Vakuum als auch die damit verbundene Luftfeuchtigkeit, denen die Probe ausgesetzt ist, nicht identisch sind. Des Weiteren ist bei den Tieftemperaturmessungen nur eine Mode zu beobachten, deren Ordnung unbekannt ist. Da immer nur der Verlust der Kavität als PL-Signal detektiert werden kann, ist es möglich, dass bei Tieftemperatur nur die höheren Ordnungen zum Vorschein kommen, sofern sie in Resonanz mit einem CdSe-NC-QD liegen. Weiter geht hervor, dass der für die Simulation verwendete, effektive Brechungsindex für tiefe Temperaturen höher sein muss, sofern es sich bei den gemessenen Moden um die fundamentale Mode handelt. Er liegt hier theoretisch um $n_{eff} \approx 1.61$. Da die Bestimmung des Brechungsindex in einer Messung bei Raumtemperatur stattfindet und die Simulation keine Temperatureffekte berücksichtigt, kann dennoch von einer guten Übereinstimmung der Messergebnisse mit der FDTD-Simulation gesprochen werden.

7.3. Zeitaufgelöste PL-Messungen

Der experimentelle Nachweis einer spektralen Kopplung erfolgt über den Vergleich der Lebensdauer der Ladungsträger an der Resonanzenergie des photonischen Resonators und des unstrukturierten Bereichs. Dies ermöglicht die Bestimmung des Purcell-Faktors, womit eine Aussage über die Licht-Materie-Wechselwirkung und der damit hervorgerufenen Steigerung der spontanen Emissionsrate der CdSe-NCs im Resonator getroffen werden kann. Zur Messung der Lebensdauer kommen der in Abschnitt 5.1 beschriebene, gepulste Laser und ein Einzelphotonendetektor (APD) mit einer maximalen Auflösung von 50 ps zur Anwendung. Zur Messung wird die Zeit zwischen dem

Abb. 7.10.: Position der Zerfallsmessungen. Die Pfeile markieren die Position der Messung auf dem Resonator. In der Mitte der Nanokavität werden die Zerfallszeiten des Signals, welches spektral neben der Mode sowie in Resonanz mit der Mode, τ_R^{Kav} liegt, gemessen. Die Position der Messung im unstrukturierten Bereich für τ_R^{frei} ist durch das Kreuz markiert.



Signal der APD und des nächst folgenden Laserpulses gemessen. Da die Zeit zwischen zwei Laserpulsen bekannt ist, kann somit ein Zerfallsspektrum und damit die Lebensdauer errechnet werden. Die Fluenz der im Folgenden betrachteten Proben beträgt $0.5 F_0$. Für Proben mit hoher Fluenz konnte bei Raumtemperatur keine Änderung der Lebensdauer der Ladungsträger festgestellt werden. Die verschiedenen Positionen der Messung sind in Abb. 7.3 dargestellt. Die Messung der Lebensdauer in Resonanz mit der Mode τ_R^{Kav} bzw. spektral neben der Mode erfolgt in der Mitte der Kavität. Die übrigen Messungen erfolgen auf dem Spiegel bzw. im unstrukturierten Bereich für τ_R^{frei} . Abb. 7.11 a) zeigt den Vergleich der aufgenommenen Spektren von CCD (schwarz) und APD (rot) der Mode bei Raumtemperatur. Da die APD nicht spektral aufgelöst misst, findet die spektrale Auflösung hier über die Justierung des Gitters im Spektro-

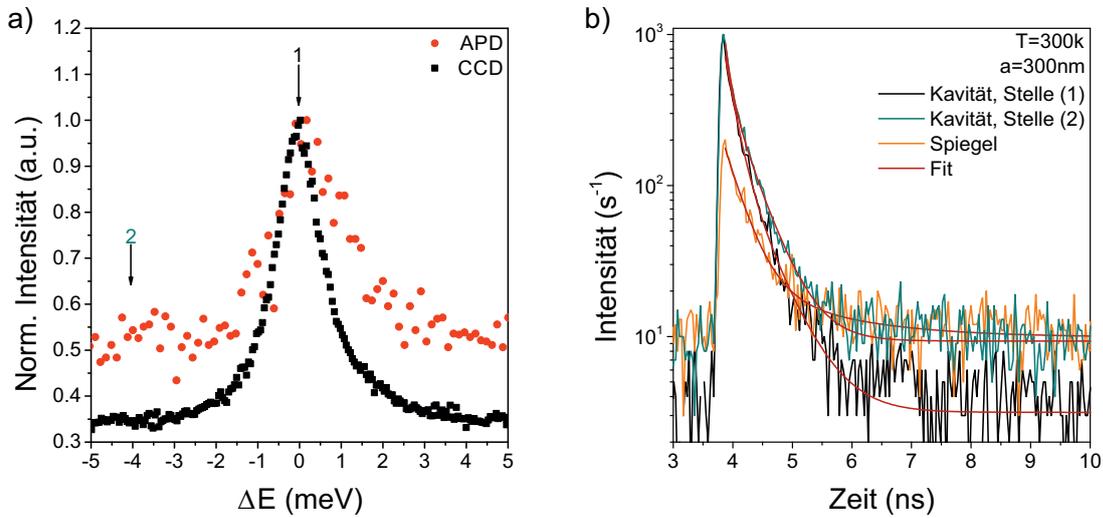


Abb. 7.11.: a) Vergleich eines Spektrums gemessen mit CCD (schwarz) und APD (rot). Das Signal-Rausch-Verhältnis ist bei der APD schlechter. b) Zeitaufgelöste Messung bei Raumtemperatur an verschiedenen Stellen des Spektrums bzw. des Resonators. Bei der Mode ist eine leicht erhöhte, spontane Emissionsrate zu beobachten.

	Mode (1)	Neben Resonanz (2)	Spiegel (1)
A1 (cts)	181.6	420.8	13.46
τ_1 (ns)	0.457	0.3799	1.434
A2 (cts)	530.4	451.1	153.5
τ_2 (ns)	0.158	0.0931	0.301
Hintergrund (s^{-1})	3.147	9.338	9.983

Tab. 7.1.: Anpassungsparameter der Zerfallskurven bei Raumtemperatur aus Abb. 7.11. Die Zeiten der Kurven, welche räumlich auf der Kavität aufgenommen sind, weisen schnellere Zerfallszeiten auf.

meter statt. Die Schrittweite beträgt bei dieser Messung 0.2 nm bzw. 0.068 meV. Dieser Vergleich ist notwendig, um herauszufinden, wie eine Mode von der APD "gesehen" wird. Die Spektren sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert. Dabei fällt auf, dass das Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Messung mit der APD schlechter ist als mit der

CCD. Dies nimmt vor allem auf Messungen bei Raumtemperatur Einfluss. Im unstrukturierten Bereich sind hier auch bei hoher Laserleistung nur sehr geringe Zählraten des Signals zu erreichen, weshalb eine Messung des Zerfalls in diesem Bereich nicht möglich ist. Mit einer Halbwertsbreite von $\text{FWHM} = 1.705 \text{ meV}$ ist das mit der APD gemessene Spektrum zudem etwas breiter als das der CCD, welches eine Halbwertsbreite von $\text{FWHM} = 1.334 \text{ meV}$ aufweist. Analog zu den Messungen der Polarisation sind hier lange Integrationszeiten notwendig, wodurch die Mode eine leichte Rotverschiebung erfährt. Da sich das Spektrum zu höheren Energien hin verbreitert, führt dies zu einem erhöhten Rauschen im Signal, da sich die Mode damit aus dem vorab eingestellten, spektralen Bereich herausschiebt. Abb. 7.11 b) zeigt den Zerfall für drei verschiedene Messstellen: Auf der Kavität bei der Mittenenergie der Mode (Stelle 1 in Abb. 7.11 a), auf dem Spiegel bei derselben Energie, sowie auf der Kavität bei einer Energie, welche neben der Mode liegt (Stelle 2 in Abb. 7.11 a). Trotz des Einflusses von zahlreichen thermischen Effekten bei Raumtemperatur kann bereits ein schnellerer Zerfall bei der Messung, welche sowohl räumlich als auch spektral direkt auf der Kavität und der Mode stattfindet, beobachtet werden. Für eine genauere Analyse werden die Kurven mittels des Programms FluoFit angeglichen. Dies ermöglicht eine exakte Aussage über die Zerfallszeiten, wodurch sich der Purcell-Faktor berechnen lässt. Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Aus Formel 6.27 geht hervor, dass die Anzahl der angeregten Zustände exponentiell abnimmt:

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Betrachtet man die Zerfallskurven wird klar, dass eine Exponentialfunktion für eine genaue Anpassung nicht ausreicht. Daher wird für die Anpassung eine doppelt exponentielle Funktion gewählt. Zu Beginn zerfallen die angeregten Zustände schneller. Dem schnellen Zerfall folgt ein langsamer [111]. Die Kurve, welche räumlich auf der Kavität und spektral neben der Mode gemessen wird, besitzt ebenfalls einen sehr schnellen Zerfall. Die Messung auf dem Spiegel weist Unterschiede sowohl bei der Zerfallszeit als auch bei der Intensität auf. Hier findet man eine geringere Lumineszenzausbeute bei Raumtemperatur. Aufgrund der bereits beschriebenen geringen Lumineszenzausbeute im unstrukturierten Bereich bei Raumtemperatur, ist eine Messung der Lebensdauer hier nicht möglich. Daher kann auch kein Purcell-Effekt aus den Zerfallszeiten bestimmt werden. Die Zerfallskurven in Abb. 7.11 b) zeigen jedoch, dass bereits hier von einer Steigerung der spontanen Emissionsrate durch die Kavität und die somit stattfindende Licht-Materie-Wechselwirkung der CdSe-NC-QDs im Resonator ausgegangen werden kann.

Um die thermischen Effekte zu minimieren, findet die weitere Analyse der Lebensdauer bei einer Proben temperatur von 8.5 K statt. Für Proben mit Fluenz $8 F_0$ konnte in einer diese Arbeit begleitenden Masterarbeit [112] ein Purcell-Faktor von 1.8 gemessen werden. Da die Gütefaktoren für Proben mit Fluenz $0.5 F_0$ über eine Dekade höher als die Gütefaktoren der Proben mit hoher Fluenz liegen, ist bei diesen eine bessere

Kopplung zu erwarten. Durch die Charakterisierung im vorigen Abschnitt kann eine Auswahl der photonischen Resonatoren mit höchsten Gütefaktoren getroffen werden. Abb. 7.12 a) zeigt die Spektren bei einer Anregungsleistung von $P_{\text{Laser}} = 10 \mu\text{W}$ des unstrukturierten Bereiches (gelb), des Spiegels (grün) sowie der Kavität (blau). Die Periode des photonischen Resonators beträgt in diesem Fall $a = 300 \text{ nm}$. Die Spektren sind auf ihr Maximum normiert. Es ist zu sehen, dass alle eine Aufspaltung in diskrete Linien aufweisen. Diese fällt im unstrukturierten Bereich am stärksten aus. Da hier die

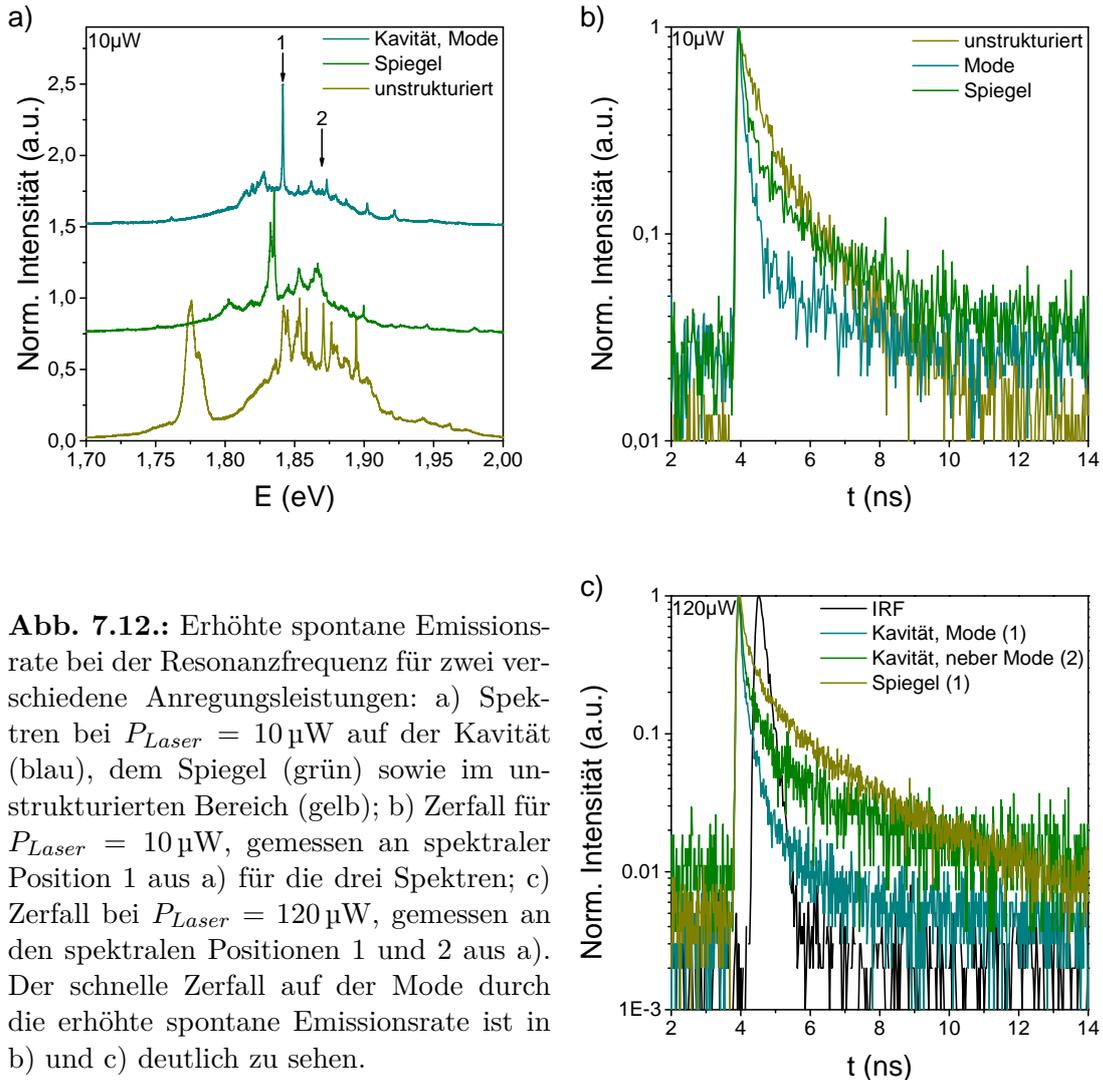


Abb. 7.12.: Erhöhte spontane Emissionsrate bei der Resonanzfrequenz für zwei verschiedene Anregungsleistungen: a) Spektren bei $P_{\text{Laser}} = 10 \mu\text{W}$ auf der Kavität (blau), dem Spiegel (grün) sowie im unstrukturierten Bereich (gelb); b) Zerfall für $P_{\text{Laser}} = 10 \mu\text{W}$, gemessen an spektraler Position 1 aus a) für die drei Spektren; c) Zerfall bei $P_{\text{Laser}} = 120 \mu\text{W}$, gemessen an den spektralen Positionen 1 und 2 aus a). Der schnelle Zerfall auf der Mode durch die erhöhte spontane Emissionsrate ist in b) und c) deutlich zu sehen.

Dichte der CdSe-NC-QDs höher als in der geätzten Leiterstruktur ist, findet sich auch ein größeres Ensemble verschiedener Kristallgrößen. Dies erklärt auch die relativ große Breite des Spektrums von $\text{FWHM} \approx 80 \text{ meV}$. Aufgrund der geringen Kristallgröße durch die geringe Fluenz und den dadurch verursachten Größenquantisierungseffekt liegt die Mitte des Spektrums mit $E \approx 1.86 \text{ eV}$ deutlich über der Bandlückenenergie des Volumenmaterials. Misst man auf dem Spiegel (grün), sind deutlich weniger diskrete Linien zu beobachten. Die Breite sowie die Lage ändern sich jedoch nicht we-

sentlich. Durch die geätzten Strukturen verringert sich die Anzahl der angeregten und gemessenen NC-QDs statistisch betrachtet um 50 %. Das deutliche Maximum liegt mit $E = 1.834$ eV sehr genau bei der theoretischen Bandlückenenergie des Volumen-

10 μ W	unstrukturiert (1)	Mode (1)	Spiegel (1)
A1 (cts)	71.04	23.26	54.25
τ_1 (ns)	2.061	1.956	2.39
A2 (cts)	169.8	272	197.8
τ_2 (ns)	0.598	0.1746	0.236
Hintergrund (s^{-1})	2.222	9.4	7.94

Tab. 7.2.: Anpassungsparameter für die Zerfallskurven für 10 μ W aus Abb. 7.12 b). Für den schnellen Zerfall ergibt sich ein Purcell-Faktor von 3.4

materials bei dieser Temperatur. Es ist davon auszugehen, dass hier innerhalb der Leiterstruktur ein CdSe-Kristall ohne große Defekte sitzt, welcher durch seine Größe keinem Quantisierungseffekt unterliegt. Bei der Messung auf der Kavität (blau) ist die Mode bei einer Energie von $E = 1.8415$ eV mit einem Gütefaktor von $Q = 2166$ deutlich zu sehen. Sie sitzt auf dem breiten Spektrum, welches durch die CdSe-NC-QDs erzeugt wird. Wie bei der vorherigen Messposition auf dem Spiegel weist auch dieses Spektrum nur eine geringe Anzahl an diskreten Linien auf. Abb. 7.12 b) zeigt die Zerfallskurven für eine Anregungsleistung von 10 μ W der in Abb. 7.12 a) gezeigten Spektren, gemessen an der spektralen Position 1, was der Resonanzenergie der Mode entspricht. Die Kurven sind zum besseren Vergleich auf ihr Maximum normiert. Dabei ist deutlich zu beobachten, dass die Mode den mit Abstand schnellsten Zerfall aufweist. Im unstrukturierten Bereich besitzen die generierten Exzitonen hingegen die längste Lebensdauer. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Gleichung 6.42 aus Abschnitt 6.3 liefert den Purcell-Faktor als Division der Lebensdauer im unstrukturierten Bereich τ_R^{frei} und der Lebensdauer auf der Resonanzfrequenz der Kavität τ_R^{Kav} :

$$F_P = \frac{W^{Kav}}{W^{frei}} \equiv \frac{\tau_R^{frei}}{\tau_R^{Kav}}$$

Für die in Abb. 7.12 b) gezeigten Zerfälle ergibt dies einen Purcell-Faktor von $F_P = 3.4$, was einem Kopplungsfaktor von $\beta = 0.772$ entspricht. Der Purcell-Faktor liegt deutlich über 1, was ein Beleg für die Licht-Materie-Wechselwirkung ist. Die CdSe-NC-QDs, welche in Resonanz mit der Kavität liegen, besitzen hier eine erhöhte spontane Emissionsrate durch den Einfluss des optischen Resonators. Abb. 7.12 c) zeigt die Zerfallskurven für dieselbe Kavität bei einer Anregungsleistung von $P_{Laser} = 120$ μ W. Zusätzlich zur Mode und dem Spiegel sind hier auch der Zerfall des Lasers bzw. des Systems (engl.: Instrument Response Funktion, IRF), sowie der Zerfall einer Messung, welche räumlich auf der Kavität, aber spektral neben der Mode liegt (Position 2 in Abb. 7.12 a), gezeigt. Auch hier ist die Lebensdauer der angeregten Zustände am kürzesten, die spektral in Resonanz mit der Mode liegen (blaue Kurve). Der Purcell-Faktor ist mit $F_P = 2.3$ jedoch kleiner als bei einer Anregungsleistung von $P_{Laser} = 10$ μ W.

Dies ist darauf zurück zu führen, dass mit steigender Anregungsleistung auch die Anzahl an Elektron-Loch-Paaren im unstrukturierten Bereich wächst. Damit erhöht sich deren Übergangswahrscheinlichkeit, womit die Lebensdauer fällt. Setzt man den Messpunkt spektral neben die Resonanzfrequenz (grün), erhöht sich auch die Lebensdauer. Die Emission der CdSe-NC-QDs ist hier nicht mehr in Resonanz mit der Kavität, was die erhöhte spontane Emissionsrate herabsetzt. Sie ist im Vergleich zur Emissionsrate auf dem Spiegel (gelb) aber noch immer in geringem Maße vorhanden. Zur Anpassung der IRF (schwarz) reicht eine einfache Exponentialfunktion aus. Ihre Zerfallszeit sollte theoretisch der Auflösung des Systems, in diesem Fall ~ 50 ps entsprechen. Sie ist jedoch deutlich länger. Dies liegt daran, dass die verwendete optische Faser, welche vom Spektrometer zum Einzelphotonendetektor führt, nicht für die Wellenlänge des Anregungslasers von 405 nm ausgelegt ist. Aufgrund der Dispersion läuft der Puls auseinander. Aus diesem Grund ist es auch nicht möglich, IRF und Signal zu entfalten, was notwendig wäre, um die absoluten Zerfallszeiten zu ermitteln. Da diese bei den gezeigten Messungen aber alle weit oberhalb der Auflösung des Detektors und der Pulsbreite des Lasers liegen, reicht es, die unentfalteten Messungen untereinander zu vergleichen.

7.4. Leistungsabhängige PL-Messungen

Dieser Abschnitt behandelt die leistungsabhängigen Messungen an photonischen Resonatoren, wie in Abb. 5.7 aus Abschnitt 5.2 für positionsgenau implantierte CdSe-NCs abgebildet. Der einzelne NC-QD weist dabei eine sehr breite Linie aufgrund der spektralen Diffusion auf. Für die Messung der Lebensdauer im letzten Abschnitt kommt eine Anregungsleistung von $P_{\text{Laser}} = 120 \mu\text{W}$ zur Anwendung. Dabei ist lediglich zu beobachten, dass die Lebensdauer der Ladungsträger innerhalb der Kavität leicht ansteigt. Die spektrale Lage der Mode bleibt unbeeinflusst. Dies ändert sich mit sehr hohen Anregungsleistungen. Abb. 7.13 a) zeigt die Leistungsserie eines photonischen Resonators mit einer Periode $a = 290$ nm bei einer Temperatur von 8.5 K in Falschfarbendarstellung. Zur besseren Sichtbarkeit ist die Intensität auf das Maximum der Mode normiert. Die Energie der Mode liegt zu Beginn der Messung bei $E = 1.886$ eV. Bis zu einer Anregungsleistung von $P_{\text{Laser}} = 400 \mu\text{W}$ fällt die Übergangsenergie leicht ab, was auf die steigende Temperatur zurückzuführen ist. Zwischen $P_{\text{Laser}} = 400 \mu\text{W}$ und $P_{\text{Laser}} = 500 \mu\text{W}$ springt die spektrale Lage der Mode sehr abrupt zu höherer Energie. An die Leistungsserie schließt sich eine Messung über den zeitlichen Verlauf der Mode von 300 s bei einer Integrationszeit von 1 s mit hoher Anregungsleistung an, was in Abb. 7.13 b) dargestellt ist. Dabei ist zu beobachten, dass die Mode auch hier noch eine leichte Blauverschiebung über der Zeit aufweist. An die Zeitserie schließt sich die Leistungsserie mit abnehmender Anregungsleistung an. Dies ist in Abb. 7.13 c) aufgetragen. Auch bei dieser schließt sich die Energie der Mode direkt an die der Zeitserie an. Es ist allerdings zu sehen, dass sie sich mit abnehmender La-

serleistung nicht ändert und nahezu konstant bleibt. Ein Vergleich zur Ausgangslage zeigt, dass die gesamte Blauverschiebung $\Delta E = 4.9 \text{ meV}$ beträgt. Eine Blauverschiebung bei sehr hohen Anregungsleistungen konnte auch in vorhergehenden Arbeiten zu eindimensionalen Leiterstrukturen in SiO_2 beobachtet werden [29]. Diese erklären den Effekt durch das Schmelzen der Nanokavität aufgrund der hohen Laserleistung, was zu einem Schrumpfen der Kavität und damit zu höheren Resonanzenergien führt. Das Schmelzen verursacht eine Schädigung der Kavität bis hin zu ihrer Zerstörung, was bei Versuchen in dieser Arbeit nicht der Fall ist. Aus diesem Grund können für die Blauverschiebung zwei weitere Effekte in Betracht gezogen werden, welche die dielektrische Funktion ändern [113]. Die hohe Anregungsleistung hat eine sehr hohe Dichte an freien Ladungsträgern zur Folge, welche durch die Besetzung von Oberflächendefekten der NCs zu einer geringen Änderung der Dielektrizitätskonstante führen können. Zudem wird durch die hohe Anregungsleistung lokal eine sehr hohe Energie eingebracht, was zu einem weiteren Ausheilen der NCs und der amorphen SiO_2 -Schicht führen kann [114, 115]. Dies ändert die Oberfläche der CdSe-NCs und kann damit ebenfalls die Dielektrizitätskonstante ändern. Die Statistik in Abb. 7.13 d) hilft abzuwägen, welcher Effekt den stärksten Einfluss besitzt. Hier sind die Intensitäten der Mode (gelb) sowie des Hintergrundes (schwarz) über der Anregungsleistung doppelt logarithmisch aufgetragen. Die Pfeile zeigen dabei die Richtung der Messung (aufsteigende Laserleistung bzw. absteigende Laserleistung) an. Der Hintergrund ist dabei von der Mode subtrahiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Mode bis zu einer Anregungsleistung von $P_{\text{Laser}} = 400 \mu\text{W}$ nur gering an Intensität zunimmt. Ab dieser Laserleistung, bei welcher auch die Blauverschiebung einsetzt, fällt die Intensität deutlich ab. Sie nimmt auch mit abnehmender Anregungsleistung nicht mehr zu und erreicht zum Ende der Messung nur noch $\sim 1/4$ ihres Ausgangswertes. Die Intensität des Hintergrundes weist einen linearen Verlauf auf. Die Leistungsabnahme fällt hier weniger deutlich aus. Sie ist oberhalb von $P_{\text{Laser}} = 150 \mu\text{W}$ für die aufsteigende bzw. abfallende Leistungsserie nahezu identisch. Der Verlauf ist dabei linear. Das starke Abfallen der Intensität der Mode spricht für den Effekt des Schmelzens der Kavität. Hierdurch werden die Oberflächen geglättet, was zu einem geringeren Verlust und damit zu einem geringeren, messbaren Photolumineszenz-Signal führt. Die Emissionsrate der CdSe-NCs, welche den Hintergrund darstellen, bleibt davon unbeeinträchtigt. Ein Ausheilen und Besetzen der Oberflächendefekte sollte einen Anstieg der spontanen Emissionsrate der CdSe-NCs verursachen, welche nicht in Resonanz mit der Kavität sind, was jedoch nicht zu beobachten ist. Abb. 7.13 e) zeigt den Q -Faktor sowie die Halbwertsbreite der PL-Spektren der Kavität. Dabei ist festzustellen, dass die Q -Faktoren über der Leistung nahezu konstant um $Q = 1900$ liegen. Lediglich bei der höchsten Anregungsleistung ist ein Minimum zu beobachten. Die Abnahme des Q -Faktors ist dabei auf die steigende Halbwertsbreite aufgrund der Absorption freier Ladungsträger durch die CdSe-NCs zurückzuführen [116]. Dass sich der Q -Faktor kaum ändert, ist ein weiteres Zeichen dafür, dass der Resonator durch die hohe Anregungsleistung zwar in geringem

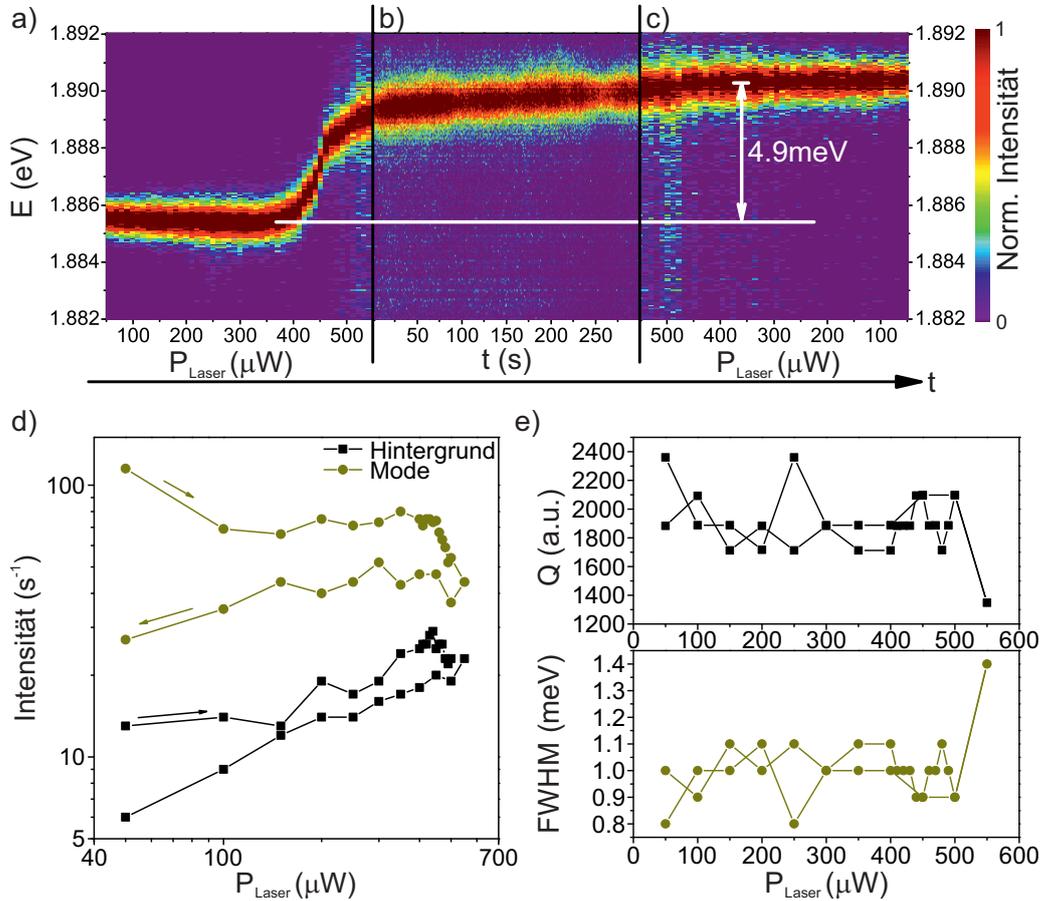


Abb. 7.13.: Leistungsserie mit Zeiterie des photonischen Resonators aus Abb. 7.14 bei einer Temperatur von $T = 8.5$ K. In a) wird die Anregungsleistung von $P_{\text{Laser}} = 50$ μW auf $P_{\text{Laser}} = 550$ μW in Schritten von $\Delta P_{\text{Laser}} = 10$ μW erhöht. Die Blauverschiebung ab $P_{\text{Laser}} = 400$ μW ist deutlich zu sehen. b) Zeitintegrierte Messung über 300 s bei einer Integrationszeit von 1 s. Die Mode schiebt dabei weiterhin leicht zu höheren Energien. c) Zurücksetzung der Anregungsleistung auf $P_{\text{Laser}} = 50$ μW . Die Mode bleibt dabei spektral nahezu an der selben Position. Die gesamte Blauverschiebung beträgt $\Delta E = 4.9$ meV. Die Intensität ist dabei zur besseren Sichtbarkeit der Mode, wie auch in a) und b), auf deren Maximum normiert. d) Intensität der Mode und des Hintergrundes. Die Pfeile zeigen die Richtung der Messung an. Während die Intensität des Hintergrundes mit steigender Anregungsleistung ebenfalls ansteigt, fällt die der Mode beim Einsetzen der Blauverschiebung stark ab. e) Q -Faktor und FWHM. Beides bleibt über den gesamten Leistungsbereich nahezu konstant. Nur bei der höchsten Anregungsleistung fällt der Q -Faktor aufgrund der verbreiterten Linie etwas ab.

Maße geändert, aber nicht beschädigt oder zerstört wird. Für die Blauverschiebung sind alle drei Effekte verantwortlich, fließen aber unterschiedlich stark ein. Durch die externe Kühlung wird ein großer Teil der Wärme über die Zeit abgeführt, weshalb das Ausheilen nur einen sehr kleinen Teil ausmacht. Während der Zeitserie ist eine geringe Blauverschiebung zu erkennen, welche auf diesen Effekt zurückgeführt werden kann. Da die Kavität nicht zerstört wird, kann auch das Schmelzen nur einen kleinen Teil ausmachen. Zudem müsste die Blauverschiebung, welche von einer Änderung des

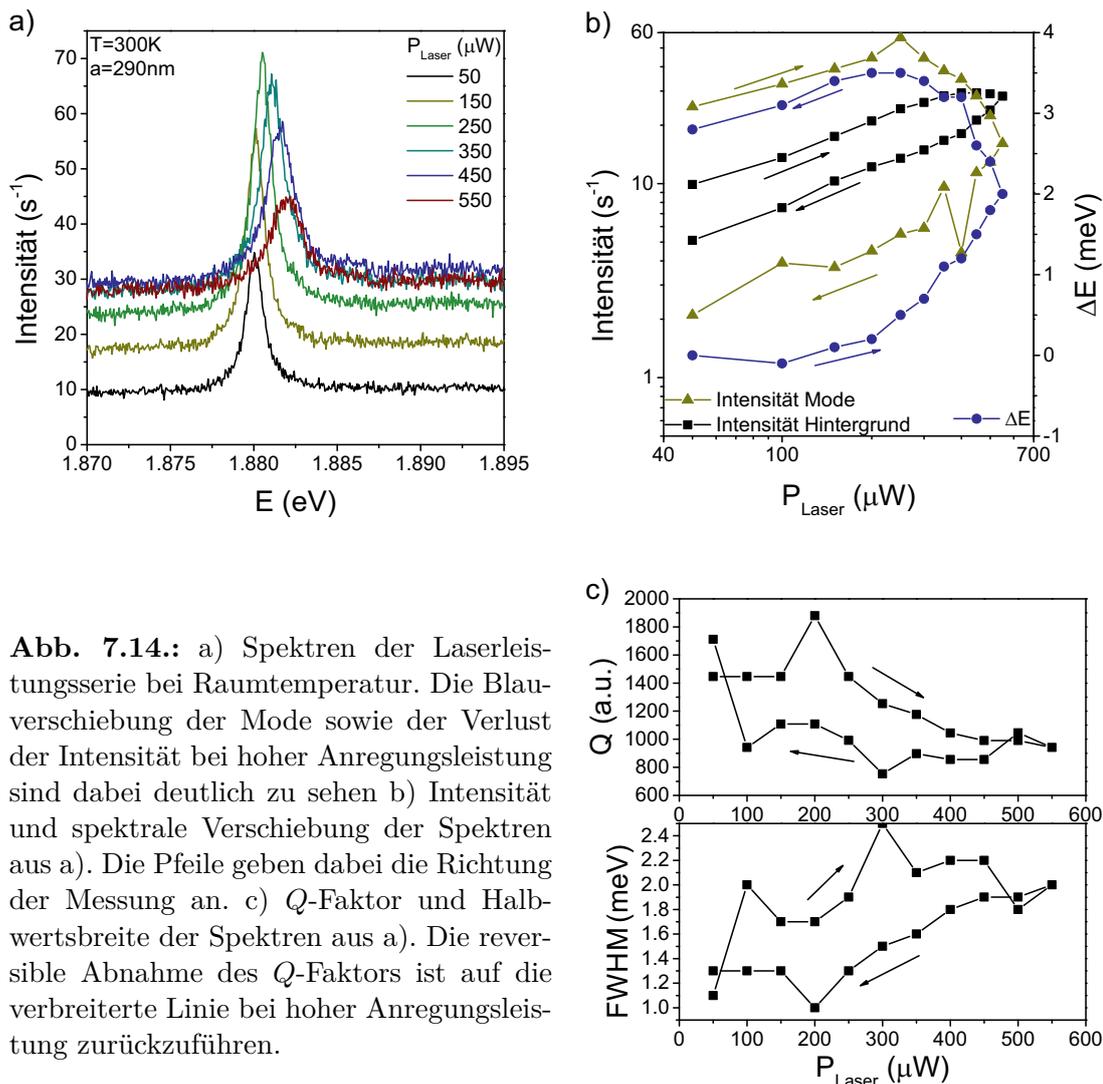


Abb. 7.14.: a) Spektren der Laserleistungsserie bei Raumtemperatur. Die Blauverschiebung der Mode sowie der Verlust der Intensität bei hoher Anregungsleistung sind dabei deutlich zu sehen b) Intensität und spektrale Verschiebung der Spektren aus a). Die Pfeile geben dabei die Richtung der Messung an. c) Q -Faktor und Halbwertsbreite der Spektren aus a). Die reversible Abnahme des Q -Faktors ist auf die verbreiterte Linie bei hoher Anregungsleistung zurückzuführen.

Resonators durch Schmelzen verursacht wird, kontinuierlich verlaufen. Der spontane Übergang ab einer gewissen Anregungsleistung zeigt, dass der Effekt einen Grenzwert der vorhandenen Ladungsträgerdichte besitzt, welcher für das Auftreten der Blauverschiebung überschritten werden muss. Die Änderung der Dielektrizitätskonstante bleibt dabei auch nach einem Unterschreiten dieses Grenzwertes erhalten.

Um die Reversibilität des Effektes der Blauverschiebung zu prüfen, wird die Leistungsserie für denselben photonischen Resonator auch bei Raumtemperatur durchgeführt.

Durch die thermischen Einflüsse können Defekte zwischen CdSe-NCs und umgebender SiO₂-Matrix, welche durch Ladungsträger besetzt sind, wieder von diesen befreit werden. Dies sollte den Anteil der Blauverschiebung, welcher durch die Änderung der Dielektrizitätskonstante hervorgerufen wird, rückgängig machen. Abb. 7.14 a) zeigt die Spektren der aufsteigenden Leistungsserie bei Raumtemperatur des zuvor bei einer Temperatur von 8.5 K gemessenen photonischen Resonators aus Abb. 7.13. Die Spanne der Anregungsleistung geht dabei von $P_{Laser} = 50 \mu\text{W}$ bis $P_{Laser} = 550 \mu\text{W}$ in Schritten von $\Delta P_{Laser} = 50 \mu\text{W}$. Dabei kann, identisch zur Messung bei kryogenen Temperaturen, auch hier eine deutliche Blauverschiebung beobachtet werden. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Mode erheblich ab. Dies wird in Abb. 7.14 b) verdeutlicht. Hier sind die Intensität der Mode (gelb), des Hintergrundes (schwarz) über der Anregungsleistung in doppelt logarithmischer Auftragung sowie die Änderung der Resonanzenergie (blau, rechte y-Achse) dargestellt. Die Pfeile markieren jeweils die Richtung der Messung. Für die Intensitäten kann der gleiche Verlauf wie bei Tieftemperatur beobachtet werden. Während beide zuerst linear ansteigen, tritt für den Hintergrund der CdSe-NCs eine Sättigung auf. Bei dieser beginnt die Intensität der Mode trotz ansteigender Anregungsleistung stark abzufallen. Zum Ende der Messung liegt sie über eine Dekade unter dem Startwert, während die Intensität des Hintergrundes nur leicht unterhalb des Anfangswertes liegt. Der starke Rückgang der Intensität der Mode deutet darauf hin, dass bei Raumtemperatur der Effekt des Schmelzens der Kavität sowie das leichte Ausheilen einen verstärkten Einfluss bekommen. Da bei Raumtemperaturmessungen keine externe Kühlung der Probe stattfindet, fließt die durch die hohe Anregungsleistung eingebrachte Wärme nicht ab. Der Verlauf der Resonanzenergie bestätigt dies. Im Gegensatz zur Tieftemperaturmessung verläuft er ab einer Anregungsleistung von $P_{Laser} = 100 \mu\text{W}$ kontinuierlich und nicht spontan. Mit zunehmendem Eintrag an Wärmeenergie schmilzt die Kavität und verkleinert sich. Die Blauverschiebung stoppt auch nicht nach Erreichen der höchsten Anregungsleistung. Erst ab einer Anregungsleistung von $P_{Laser} \sim 250 \mu\text{W}$ ist ein Höhepunkt mit der maximalen Blauverschiebung von $\Delta E = 3.5 \text{ meV}$ erreicht. Dass die Mode nach Erreichen der höchsten Anregungsleistung weiter kontinuierlich zu höheren Energien schiebt, liegt daran, dass die eingebrachte Wärmeenergie ein weiteres Schmelzen verursacht. Mit weiter abnehmender Leistung schiebt die Mode leicht zurück zu niedrigeren Energien. Hier schmilzt die Kavität nicht mehr. Durch die thermischen Effekte und die Abnahme der Dichte der freien Ladungsträger werden diese aus den Oberflächendefekten heraus gedrängt, weshalb der Anteil der Blauverschiebung, welcher durch die Änderung der Dielektrizitätskonstante hervorgerufen wird, wieder abnimmt. Die Änderung der Dichte der freien Ladungsträger kann auch an der Linienbreite und dem Q -Faktor beobachtet werden. Diese sind in Abb. 7.14 c) aufgetragen. Die Pfeile markieren dabei wieder die Richtung der Messung. Der Q -Faktor nimmt dabei mit ansteigender Anregungsleistung ab, was auf die verbreiterte Linie durch die Absorption der freien Ladungsträger durch die CdSe-NCs zurückzuführen ist. Dies ist bei Raumtempera-

tur deutlicher zu beobachten als bei der Tieftemperaturmessung. Im Gegensatz zur Intensität übertrifft der Q -Faktor am Ende der Messung den Startwert. Dies spricht dafür, dass die Grenzflächen der Struktur durch das Schmelzen geglättet wurden, was zu einer besseren Reflexion und damit zu einem höheren Qualitätsfaktor und weniger Verlust in z -Richtung führt.

Weitere Aufschlüsse über die Ursache der Blauverschiebung könnte ein Zweifarben-Pump-Probe-Experiment liefern. Durch das Pumpen mit einem Laser, welcher energetisch unter der Übergangsenergie der CdSe-NCs liegt, kann die zum Schmelzen und Ausheilen notwendige Energie eingebracht werden, ohne eine hohe Ladungsträgerdichte zu erzeugen. Anschließend kann mit einem Laser wie hier verwendet bei geringer Leistung untersucht werden, ob das vorherige Pumpen einen Einfluss auf die spektrale Lage der Mode hat. Dadurch lassen sich die beiden hauptsächlichen Ursachen - hohe Ladungsträgerdichte/eingebrachte thermische Energie - trennen, was eine genauere Aussage über die für die Blauverschiebung verantwortlichen Einflüsse ermöglicht.

Aus Abschnitt 6.3 geht hervor, dass die Dielektrizität Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit des Überganges durch spontane Emission und damit auf den Purcell-Effekt hat. Um dies zu überprüfen findet während der Leistungsserie ebenfalls eine zeitaufgelöste Messung statt. Hierfür wird der für die hohen Anregungsleistungen notwendige Dauerstrichlaser durch einen gepulsten Laser ersetzt. Die Leistung des Lasers während der zeitaufgelösten Messungen beträgt $P_{Laser} = 50 \mu\text{W}$. Bei den Raumtemperaturmessungen kann aufgrund der thermischen Effekte keine Änderung vor und nach der Leistungsserie festgestellt werden. Dies ändert sich bei den Tieftemperaturmessungen. Abb. 7.15 a) zeigt das normierte Spektrum der Mode eines photonischen Resonators mit einer Periode $a = 295 \text{ nm}$ bei einer Messtemperatur von 8.5 K vor (schwarz) und nach (rot) der Leistungsserie (vor P bzw. nach P). Die Blauverschiebung fällt hier mit $\Delta E = 0.3 \text{ meV}$ im Vergleich zu den vorherigen Messungen sehr gering aus. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Kavität hier nur in sehr geringem Maße schmilzt, worauf die Intensität der Mode hinweist. Sie nimmt nicht ab, was am Verhältnis zur Intensität des Hintergrundes abgelesen werden kann. Das lässt darauf schließen, dass die Änderung der Dielektrizitätskonstante hauptsächlich für die Zunahme der Energie verantwortlich ist. In Abb. 7.15 b) sind die zugehörigen Zerfallskurven aufgetragen, gemessen bei der zugehörigen Resonanzenergie. Die blaue Kurve stellt den Zerfall bei entsprechender Energie im unstrukturierten Bereich dar. Dabei ist beobachtbar, dass der Zerfall an der Resonanzenergie auf der Kavität sehr viel schneller von statten geht. Analog zum vorherigen Abschnitt zeigt dies die Steigerung der spontanen Emissionsrate durch die Einbringung der CdSe-NCs in den optischen Resonator. In Tabelle 7.3 sind die Zerfallszeiten und die jeweiligen Purcell-Faktoren zusammengefasst. Mit einem Purcell-Faktor von $F_{PVor} = 1.53$ für den schnellen Zerfall fällt die Steigerung hier geringer aus als bei der zuvor gemessenen Kavität. Die rote Kurve in Abb. 7.15 zeigt die Zerfallskurve nach der Leistungsserie. Die Lebensdauer der Exzitonen ist hier deutlich kürzer als noch vor der Leistungsserie, was Tabelle 7.3 verdeutlicht. Die

schnelle Zerfallszeit zu Beginn reicht mit $\tau_2 = 0.0723$ ns an die theoretische Auflösungsgrenze heran, welche durch den Detektor und die Pulsbreite des Lasers bestimmt sind. Der Purcell-Faktor beträgt $F_{PNach} = 7.74$ für den schnellen bzw. $F_{PNach} = 5.09$ für den langsamen Zerfall und liegt damit um mehr als das Doppelte über dem Wert vor der Leistungsserie. Dies entspricht einer Steigerung der Kopplungsfaktoren von 14.6 % für den schnellen bzw. 32.8 % für den langsamen Zerfall. Auch die Werte aus

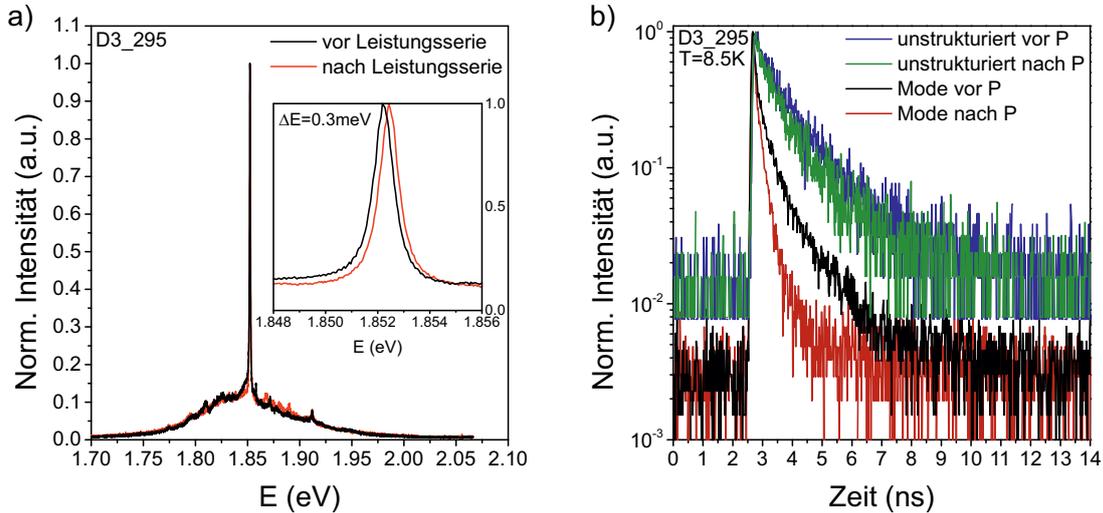


Abb. 7.15.: a) Zeitintegrierte und b) zeitaufgelöste Messung der Mode eines photonischen Resonators vor (schwarz) und nach (rot) einer Leistungsserie (vor P bzw. nach P). Durch die hohe Anregungsleistung ergibt sich sowohl eine Blauverschiebung der Resonanzfrequenz als auch eine stark verkürzte Lebensdauer der Ladungsträger

	unstrukturiert		Mode		Purcell	
	vor P	nach P	vor P	nach P	vor P	nach P
A1 (cts)	36.53	27.98	205.9	306.6	1.74	5.4
τ_1 (ns)	1.882	1.753	1.0797	0.3242		
A2 (cts)	70.73	71.09	644.7	514.8	3.4	7.74
τ_2 (ns)	0.7	0.56	0.2033	0.0723		

Tab. 7.3.: Zerfallszeiten der Kurven aus Abb. 7.15 b). Hinter den Zeiten sind die jeweiligen Purcell-Faktoren für den langsamen sowie den schnellen Zerfall angegeben.

den vorherigen Zerfallsmessungen ohne Leistungsserie werden deutlich übertroffen. Dies zeigt, dass durch die Behandlung der Kavität mit hoher Anregungsleistung eine verbesserte Ankopplung der CdSe-NCs an den optischen Resonator und damit eine deutliche Steigerung der spontanen Emissionsrate erreicht werden kann. Durch das Schmelzen der Kavität werden die Oberflächen geglättet. Die Folgen sind eine bessere Reflexion und ein besserer Einschluss des Lichts. Da ein zu starkes Schmelzen die Kavität jedoch schädigt, hat dies auch einen negativen Einfluss. Bei photonischen Resonatoren, welche eine sehr starke Blauverschiebung wie in Abb. 7.13 zeigen, kann keine weitere Steigerung der spontanen Emissionsrate nach der Leistungsserie festgestellt werden. Die Hauptursachen für die Steigerung können daher auf die hohe

Dichte der freien Ladungsträger sowie das zusätzliche Ausheilen der NCs zurückgeführt werden. Gleichzeitig ist der Effekt auf die Übergangsraten jedoch sehr groß. Durch das Ausheilen und Besetzen von Oberflächendefekten durch die Ladungsträger verringert sich die Rate der nichtstrahlenden Zerfälle, was die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination durch strahlende Emission erhöht. Befinden sich die CdSe-NCs wie im unstrukturierten Bereich nicht im Resonator, entfällt die Steigerung der Übergangswahrscheinlichkeit durch die Licht-Materie-Wechselwirkung. Der langsame Zerfall überwiegt, weshalb hier nur eine geringe Änderung der Lebensdauer durch die Leistungsserie festgestellt werden kann.

7.5. Zusammenfassung der Messungen an photonischen Resonatoren

Um eine Steigerung der spontanen Emissionsrate der CdSe-NCs durch Licht-Materie-Kopplung zu erreichen, werden in großflächig implantierten Bereichen von Proben mit Implantationsdosen $8 F_0$ sowie $0.5 F_0$ eindimensionale photonische Resonatoren mit Nanokavität fabriziert. Durch FDTD-Simulationen ist es möglich, die grundlegenden Parameter der Abmessungen aus vorhergehenden Arbeiten [27–29] an die Rahmenbedingungen des Materialsystems dieser Arbeit anzupassen. Eine Überprüfung mittels REM zeigt die erfolgreiche Fabrikation der Nanokavität. Des Weiteren hat die Fluenz aufgrund der damit verbundenen Größe der NCs Einfluss auf die Beschaffenheit der Oberflächen des photonischen Resonators, was PL-Messungen bei Raumtemperatur bestätigen. Der Gütefaktor photonischer Resonatoren hoher Fluenz liegt um $Q = 300$. Die Moden sind dabei auf den Bereich der Emission der CdSe-NCs beschränkt. Bei niedriger Fluenz können aufgrund des sehr breiten Emissionsspektrums der CdSe-NCs Moden über den gesamten gemessenen Spektralbereich von $\Delta E = 300$ meV, sowohl bei Raum- als auch bei Tieftemperatur beobachtet werden. Bei Raumtemperatur treten die fundamentale Mode sowie die 2. und 3. Ordnung zum Vorschein. Die Gütefaktoren erreichen Werte von $Q = 10^3$ und liegen damit eine Dekade über dem mit hohen Fluenzen erreichten Wert. Durch Polarisationsmessungen wird die Mode vom unpolarisierten Emissionsspektrum der CdSe-NCs des Hintergrunds bei Raumtemperatur bzw. diskreten Linien der Emission von CdSe-NC-QDs bei Tieftemperatur unterschieden. Eine temperaturabhängige Messung zeigt zudem, dass die Mode im gemessenen Bereich bis 80 K eine Rotverschiebung von 3 meV aufweist. Die Rotverschiebung ist bei allen Messungen über ein langes Zeitintervall zu beobachten. Ein Ansteigen des Drucks im Kryostat während langer Messungen hat ebenfalls eine Rotverschiebung zur Folge.

Der Nachweis der Licht-Materie-Kopplung erfolgt über zeitaufgelöste Messungen an photonischen Resonatoren, welche Moden mit hohen Q -Faktoren aufweisen. Aufgrund der geringen Intensität der Emission der CdSe-NCs im unstrukturierten Bereich kann bei Raumtemperatur kein Purcell-Faktor berechnet werden. Für Tieftemperaturmes-

sungen können Purcell-Faktoren von über $F_P = 3$ für verschiedene Anregungsleistungen erreicht werden. Eine leistungsabhängige Messung zeigt, dass hohe Pumpleistungen die spektrale Lage der Mode beeinflussen und eine Blauverschiebung verursachen. Erklärt wird dies durch eine geringfügige Änderung der dielektrischen Funktion, verursacht durch die hohe Ladungsträgerdichte, einem weiteren Ausheilen der NCs sowie dem Aufweichen und der damit verbundenen Glättung der Oberflächen des photonischen Resonators. Während der Q -Faktor von der Leistungsserie unbeeinträchtigt bleibt, nimmt die Intensität der Moden aufgrund der Änderungen des photonischen Resonators durch hohe Anregungsleistungen ab. Dieser Prozess ist irreversibel. Die hohe Anregungsleistung hat zudem Einfluss auf die Kopplung zwischen NCs und photonischem Resonator. Durch die hohe Ladungsträgerdichte sowie das zusätzliche lokale Ausheilen verringert sich die nichtstrahlende Emission an Oberflächendefekten. Zudem findet durch das Schmelzen eine Glättung der Oberflächen statt, was eine bessere Reflexion des Lichts zur Folge hat. Der Purcell-Faktor kann somit von $F_{PVor} = 3.4$ auf bis zu $F_{PNach} = 7.74$ gesteigert werden. Die Messungen zeigen deutlich, dass eine Wechselwirkung zwischen Licht und Materie auch für dieses Materialsystem erreicht werden kann. Eindimensionale optische Resonatoren stellen also eine sehr gute Möglichkeit dar, auch mit geringen Abweichungen der Dielektrizität Kavitäten mit hohen Gütefaktoren herzustellen.

8. Ausblick

Für die Synthese möglichst kleiner CdSe-NCs kommt die positionsgenaue Ionenimplantation durch eine Schattenmaske mit Aperturen im Sub- μm -Bereich zur Anwendung. Es konnte gezeigt werden, dass durch diese positionsgenaue Implantation aufgrund der Reduktion des implantierten Volumens in Verbindung mit einer genügend geringen Fluenz die Synthese von NCs möglich ist, welche eine Blauverschiebung im Vergleich zur Bandlückenenergie des Volumenmaterials CdSe aufweisen. Ebenso konnten CdSe-NCs aus unstrukturiert implantierten Bereichen erfolgreich sowohl räumlich als auch spektral an photonische Resonatoren mit Nanokavität gekoppelt werden, was sich in einer Erhöhung der spontanen Emissionsrate der CdSe-NCs auswirkt. Die ausführlichen Zusammenfassungen zu den strukturellen und optischen Untersuchungen sind am Ende der jeweiligen Kapitel zu finden.

Bei der positionsgenaue Implantation durch Aperturen aus Si sowie Aperturen aus Cr für die positionsgenaue Implantation nanophotonischer Resonatoren treten Unterschiede im Vergleich zur Implantation durch Cr-Aperturen der ersten Implantationsreihe auf. Diese Unterschiede können durch weitere strukturelle Untersuchungen näher analysiert werden. Eine Möglichkeit bietet die Untersuchung durch Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS). Dies ermöglicht einen genauen Rückschluss auf die Menge der im Substrat vorhandenen Materialien, was vor allem in Bezug auf die ausbleibende Nukleation im Randbereich der Aperturen von Interesse ist. Dies kann die Voraussetzung schaffen, die Reproduzierbarkeit der positionsgenaue Implantation in Bezug auf die Abweichung vor allem kleiner Aperturdurchmesser zu verbessern sowie durch die weitere Reduktion des implantierten Volumens die Blauverschiebung besser über den Aperturdurchmesser zu kontrollieren. Durch die Analysen können ebenso die Abweichungen bei der positionsgenaue Implantation zur Fabrikation nanophotonischer Resonatoren analysiert und behoben werden. Eine positionsgenaue Implantation der Kavität hat glattere Oberflächen der Spiegel zur Folge, was eine bessere Reflexion und somit einen besseren Lichteinschluss mit erhöhter Ankopplung der NCs in der Kavität ermöglicht.

Die nanophotonischen Resonatoren weisen in Folge hoher Anregungsleistung eine Blauverschiebung der Resonanzenergie auf. Dies kann durch Pump-Probe-Experimente, wobei ein Laser mit niedriger Photonenenergie zur Einbringung der thermischen Energie dient, untersucht werden, was eine Trennung von thermischen Einflüssen und optoelektrischen Einflüssen wie hohe Elektronendichten zulässt. Weiter kann die Geometrie des Nanoresonators verändert werden. Simulationen zeigen, dass Resonatoren mit ovalen anstelle von rechteckigen Aussparungen eine Dekade höhere Gütefaktoren

aufweisen. Um diese zu fabrizieren ist ein Elektronenstrahlolithograph mit einer Auflösung von ≤ 1 nm notwendig. Des Weiteren kann von der einfachen Leiter auf eine gekreuzte Leiterstruktur übergegangen werden. Andere Gruppen konnten mit solchen Strukturen Resonanzmoden erzeugen, welche energetisch sehr weit auseinander als auch sehr nahe beieinander liegen [117, 118]. Durch die Superposition der beiden Moden kann eine Mode erzeugt werden, welche sowohl eine x- als auch eine y-Polarisation aufweist. Durch deren Spinphysik können solche Moden zur Forschung für die Informationstechnologie, vor allem im Bereich der Verschlüsselung, nutzbringend werden. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eindimensionale nanophotonische Resonatoren sehr flexibel sind was die Kopplung an das vorhandene Materialsystem betrifft. Eine Änderung des Materialsystems von implantierten CdSe-NCs auf andere, moderne Materialsysteme wie z. B. Monolagen aus MoS₂ liegt daher nahe. Solche Monolagen besitzen sehr förderliche elektronische sowie optische Eigenschaften bei Raumtemperatur [119–122], was sie zur Verwendung als optisches Medium zur Kopplung an nanophotonische Resonatoren in weiterführenden Arbeiten sehr attraktiv macht.

A. Parameter der Probenfabrikation

Die identischen Prozessparameter der Fabrikation sind in Tab. A.1 aufgetragen. Es muss jedoch, je nach Art der Probe, selektiert werden. Die Reinigung findet für alle Proben statt. Das Bedampfen mit Positionsmarkierungen aus Titan und Gold wird nur für Proben mit Chrom als Schattenmaske benötigt. Bei den Proben mit Si-Maske werden die Positionsmarkierungen mittels RIE ins SiO_2 geätzt. Beim Belacken und Entwickeln gibt es eine geringe Abweichung für Proben, welche anschließend trocken geätzt werden. Bei diesen ist eine dickere Lackschicht notwendig, was eine erhöhte Entwicklungsdauer zur Folge hat.

Reinigung	Aceton	10 min
	Isopropanol	10 min
	Plasma Etch	O_2 , 10 s bei 200 W
Bedampfen	Ti/Au (nur bei Cr)	10 nm/50 nm
	Cr	120 nm
	Si	300 nm
Belacken	Vorbacken	3 min bei 180 °C
	Abkühlen	10 min
	$3 \times 18 \mu\text{l}$	500 min^{-1}
	$3 \times 18 \mu\text{l}$	5000 min^{-1} (Cr Etch 18; Bedampfen); 3000 min^{-1} (RIE)
	Ausbacken	3 min bei 180 °C
Entwickeln	N-Amyl-Acetat	60 s (Cr Etch 18; Bedampfen) 90 s (RIE)
	MIBK	30 s
	Isopropanol	30 s

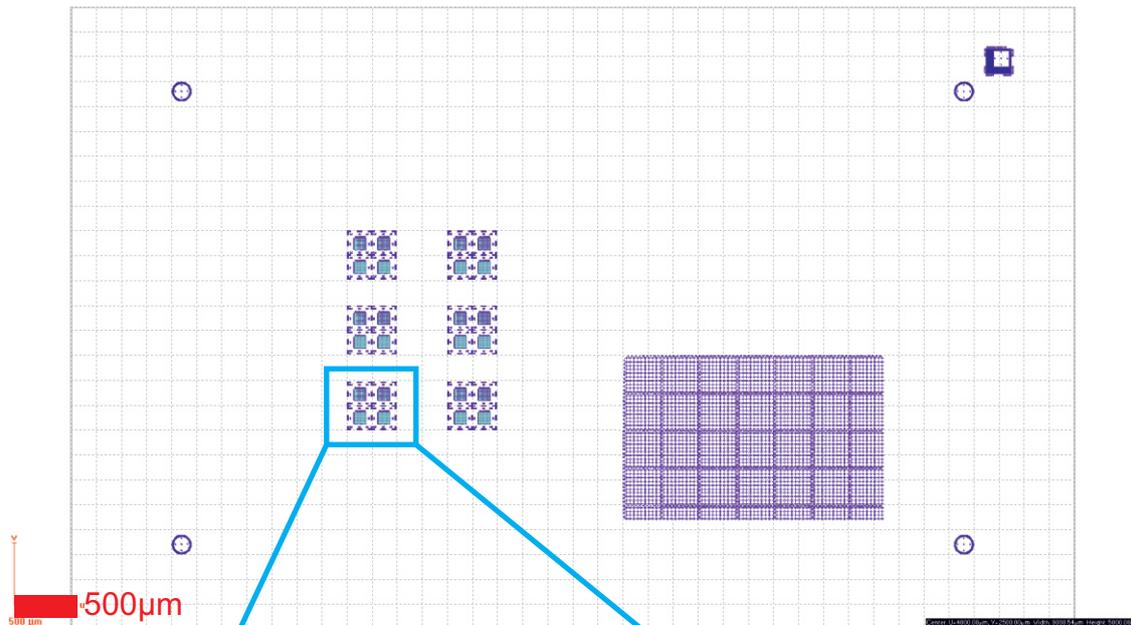
Tab. A.1.: Identische Prozessparameter. Es ist darauf zu achten, dass Proben für RIE-Prozesse eine dickere Lackschicht benötigen.

A.1. Belichtungsschema für die Elektronenstrahlolithographie

Im Folgenden sind die Belichtungsmuster der verwendeten Proben dargestellt. Abb. A.1 a) und Abb. A.2 a) zeigen eine Komplettansicht der Proben zur positionsgenauen Ionenstrahlsynthese. Bei diesen wird nur die linke Hälfte, in welcher sich die Felder befinden, mit Chrom bzw. Silizium bedampft, um auf der rechten Hälfte einen großflä-

chig implantierten Bereich zu erhalten. Die Positionsmarkierungen im rechten, unteren Viertel dienen zur Orientierung für die nach dem Ausheilen aufgebrachte Referenzmaske. Für die Positionsmarkierungen kommt eine Belichtungs-dosis von $70 \mu\text{C cm}^{-2}$ bei einer Aperturgröße von $30 \mu\text{m}$ und einer Spannung von 30 kV zur Anwendung. Die Schreibfeldgröße beträgt $200 \mu\text{m}$. Abb. A.1 b) zeigt ein Hauptfeld. Es ist in vier Unterfelder geteilt. Die Aperturen befinden sich in der Mitte der Kreuze, was gleichzeitig

a)



b)

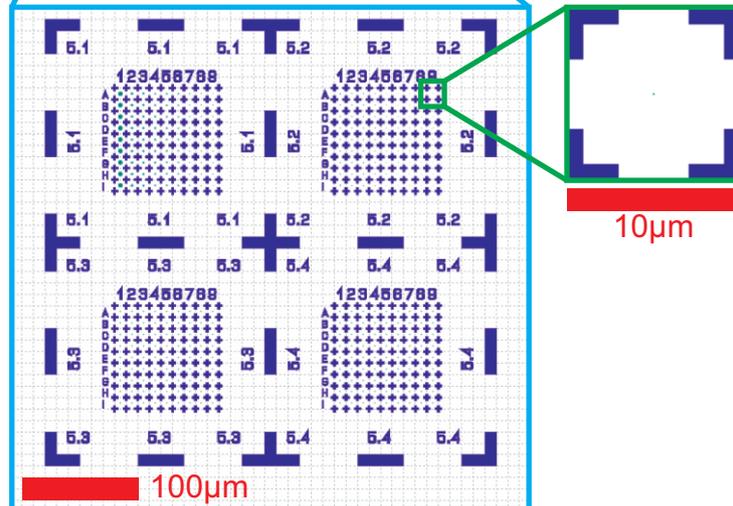


Abb. A.1.: Layout der Proben mit Cr-Schattenmaske: a) Gesamtansicht; b) Hauptfeld mit Apertur zwischen den Kreuzen.

der Mitte der für Aperturen verwendeten Schreibfelder mit einer Größe von $10 \mu\text{m}$ entspricht. Die Belichtungs-dosis der Aperturen beträgt $100 \mu\text{C cm}^{-2}$ für Proben mit Cr-Schattenmaske bzw. $70 \mu\text{C cm}^{-2}$ für Proben mit Si-Schattenmaske bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einer $7.5 \mu\text{m}$ -Apertur.

Abb. A.2 a) zeigt die Großansicht der Proben mit Si als Material für die Schattenmaske. Analog zu den Proben mit Cr-Maske ist nur die linke Hälfte der Probe bedampft. b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Probe. Die Form und Anordnung der Positionsmarkierungen ist im Vergleich zu den Proben mit Cr-Maske leicht verändert. Die Strukturen am unteren Bildrand (Linien) werden in diesem Versuch nicht benötigt. Durch weitere Markierungen im mittleren Bereich der Probe können Aperturen zur Herstellung photonischer Resonatoren, welche nur in der Mitte implantiert sind, fabriziert werden. Dies ist in Abb. A.2 c) dargestellt. Die Linien sowie die Aperturen

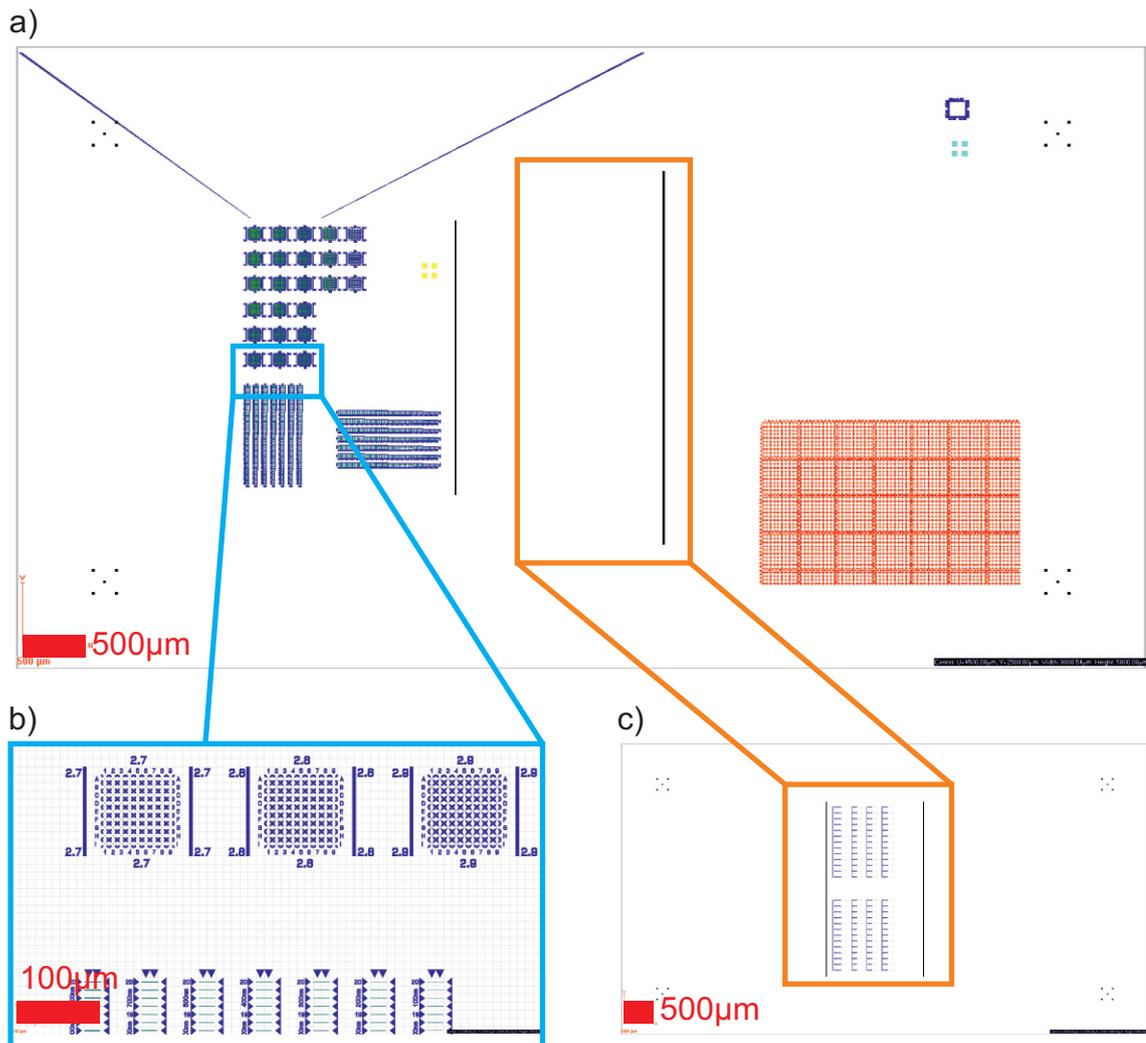


Abb. A.2.: Layout der Proben mit Si-Schattenmaske: a) Gesamtansicht; b) Hauptfelder mit Linien am unteren Bildrand; c) Bereich für Aperturen zur Fabrikation photonischer Resonatoren.

für photonische Resonatoren führen aufgrund des fehlerhaften Ausheilens zu keinem Ergebnis und finden daher keine Erwähnung in der Diskussion des Hauptteils. Die Belichtungsparameter sind identisch zu den Proben mit Cr-Maske.

Die Großansicht von Proben mit photonischen Resonatoren ist in Abb. A.3 a) dargestellt. Die Belichtungs-dosis der Positionsmarkierungen ist identisch zu der von Positi-

onsmarkierungen bei Aperturproben. Die Probe ist in zehn Abschnitte aufgeteilt, was die Variation zwischen zehn verschiedenen Belichtungs Dosen ermöglicht. Die Periode der photonischen Resonatoren nimmt von oben nach unten zu. Abb. A.3 b) zeigt einen Ausschnitt der Probe. Für jede der zehn Belichtungs Dosen kommen drei verschiedene Gesamtbreiten der Resonatoren zur Anwendung. Die Schreibfeldgröße zur Belichtung der photonischen Resonatoren beträgt $20\ \mu\text{m}$ bei einer Apertur von $7.5\ \mu\text{m}$ und einer Beschleunigungsspannung von $30\ \text{kV}$. Die Strukturen befinden sich dabei in der Mitte der Schreibfelder. Aufgrund der geringen Ausdehnung der photonischen Resonatoren, wie in Abb. A.4 verdeutlicht, müssen für die Belichtung dieser einige Korrekturen vorgenommen werden. Durch die die Nähe der Strukturen zueinander beeinflussen sie

a)



b)

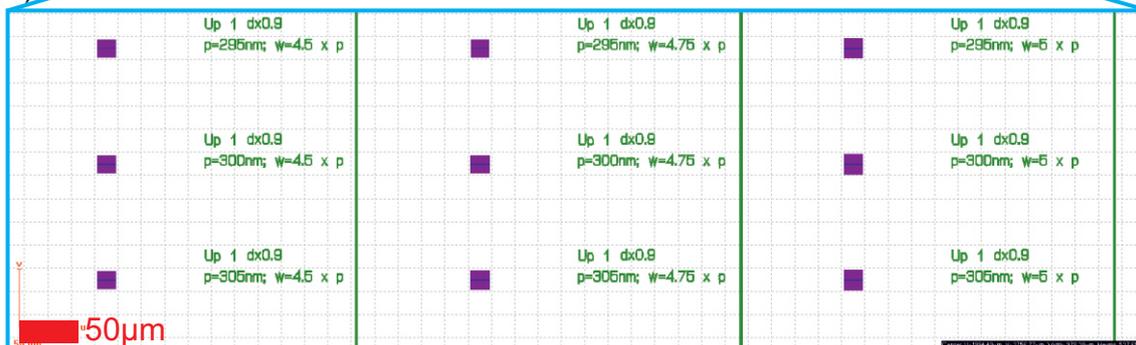


Abb. A.3.: a) Großansicht des Belichtungsschemas einer Probe mit photonischen Resonatoren. b) Ausschnitt. Die Resonatoren liegen in der Mitte der Schreibfelder.

sich bei der Belichtung gegenseitig (Proximity Effekt), weshalb die Dosis über den Resonator variiert werden muss. Die äußeren Felder (Pads) sind in einen Außen- und Innenbereich aufgeteilt. Die Belichtungs-dosis des inneren Bereichs ist dabei geringer.

Zudem nimmt die Belichtungsdosis der einzelnen Sprossen von außen nach innen ab. Die Belichtungsdosen sind jeweils nach Position in der Tabelle aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass es sich lediglich um einen Mittelwert handelt. Durch die Symmetrie ist es ausreichend, die Werte für eine Richtung anzugeben. Bei Proben ohne geteilte Außenpads entspricht die Belichtungsdosis dem Mittelwert. Die Werte in der Tabelle verdeutlichen ebenfalls, dass die verwendete Belichtungsdosis aufgrund der Zunahme der Dielektrizität des Materials mit steigender implantierter Fluenz mit dieser verringert werden muss. Für die Herstellung von Aperturen zur Fabrikation photonischer

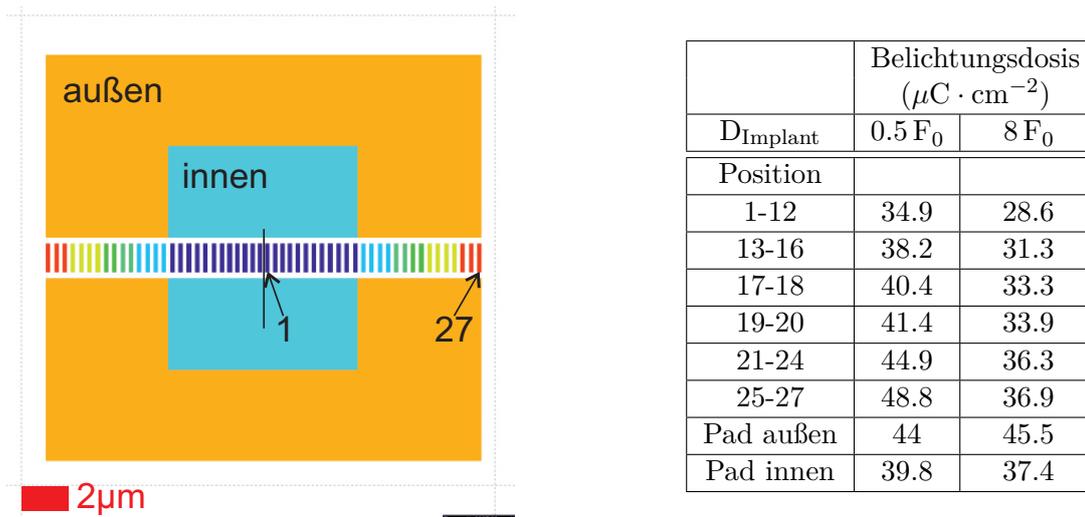


Abb. A.4.: Belichtungsschema eines photonischen Kristalls mit zwei Dosen für die äußeren Pads. Die Belichtungsdosis der Sprossen verringert sich zur Mitte hin. Die genauen Werte sind in der Tabelle aufgetragen.

Resonatoren wie in Abb. 4.5 kommt dasselbe Layout wie in Abb. A.3 a) zur Anwendung. Dabei wird die gesamte Fläche mit Chrom bedampft. Die Aperturen haben eine Größe von $\sim 2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ und sitzen im Zentrum der photonischen Resonatoren. Die Belichtungsparameter sind identisch zu den Aperturproben mit Cr-Maske.

A.2. Parameter der Ätzverfahren und der Implantation

Die Parameter für das Ätzen sowie das Implantieren und Ausheilen sind in den folgenden Tabellen aufgelistet. Die Tabellen enthalten gesonderte Werte für das Ätzen der photonischen Resonatoren, das Ätzen der Positionsmarkierungen von Aperturproben, das Ätzen der Aperturen in amorphes Silizium und das Ätzen und Ausheilen der Proben mit Cr-Maske.

	Probe (HMM_Nummer)		
	PhC022	PhC024	PhC031
Implantationsfluenz	$8 F_0$	$8 F_0$	$0.5 F_0$
Prozess	SiO ₂ (Phot. Resonatoren)		
RF Leistung (W)	80		
HDP0 (W)	300		
DC-Bias (V)	376	378	375
Gase	CHF ₃ /O ₂ 40/1		
Druck (mTorr)	10		
He-Backing (Torr)	10		
Temp. (°C)	3		
Zeit (s)	90	93	95
XeF ₂			
Druck (Torr)	2		
Zeit pro Runde (s)	40	40	40
Runden	7	3	3

Tab. A.2.: Parameter von RIE und XeF₂ zur Fabrikation der photonischen Resonatoren

	Probe (HMM_Nummer)				
	021	022	023	024	035
SiO ₂ (Positionsmarkierungen)					
RF Leistung (W)	50			80	
HDP0 (W)	133			300	
DC-Bias (V)	N.A.			377	
Gase (sccm)	CHF ₃ 40 Ar 1			CHF ₃ 40 O ₂ 1	
Druck (mTorr)	10				
He-Backing (Torr)	10				
Temp. (°C)	3				
Zeit (s)	180			70	

Tab. A.3.: RIE-Parameter für das Ätzen der Positionsmarkierungen von Aperturproben

	Probe (HMM_Nummer)					
	021-024; 031	021	022	023	024	031
RIE a-Si (Aperturen)						
	Zünden			Ätzen		
RF Leistung (W)	50			15		
HDP0 (W)	300			160		
DC-Bias (V)	204			101		
Gase (sccm)	SF ₆ 39 O ₂ 10					
Druck (mTorr)	15					
He-Backing (Torr)	10					
Temp. (°C)	-95					
Zeit (s)	5			52		
Implantationsfluenz		2 F ₀	F ₀	0.5 F ₀	0.25 F ₀	F ₀
XeF ₂						
Druck (Torr)	2					
Zeit pro Runde (s)	40					
Runden	15					
HNO ₃ 53 %						
Zeit (s)	300					
Ausheilen						
Zeit (s)		2×		30		30
Temp. (°C)				900		900

Tab. A.4.: RIE-Einstellungen für das Ätzen der Aperturen in amorphes Silizium sowie Implantationsdosen, Parameter von XeF₂- und HNO₃-Ätzen zum Entfernen der Schattenmaske und RTA-Parameter der Proben mit Silizium-Schattenmaske

	Probe	
	HMM_009	HMM_012
Implantationsfluenz	2 F ₀	F ₀
Cr Etch 18		
Zeit (s)	Apertur: 45 Maske: 120	
Ausheilen		
Zeit (s)	30	
Temp. (°C)	900	

Tab. A.5.: Implantierte Fluenzen und Ätzzeiten der Proben mit Cr-Maske

B. Statistik der Aperturdurchmesser

Die folgenden Graphen zeigen die Statistik der Aperturdurchmesser vor dem Implantieren. Die gemessenen Werte der Proben mit Cr-Schattenmaske sind durch die schwarzen Punkte im Graph der Abb. B.1 dargestellt. Die rote Linie entspricht dem Durchmesser, der für die ESL eingestellt wurde. Die Messpunkte entsprechen einer Statistik aus jeweils sechs gemessenen Aperturen pro verwendeter Probe. Die Mittelwerte mit

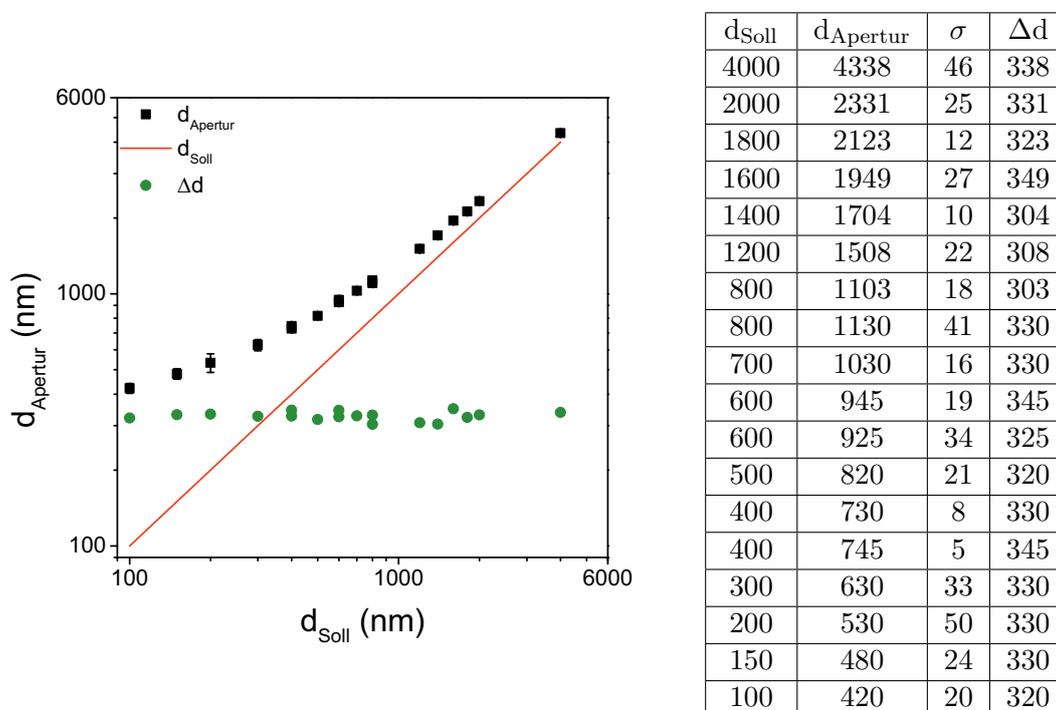
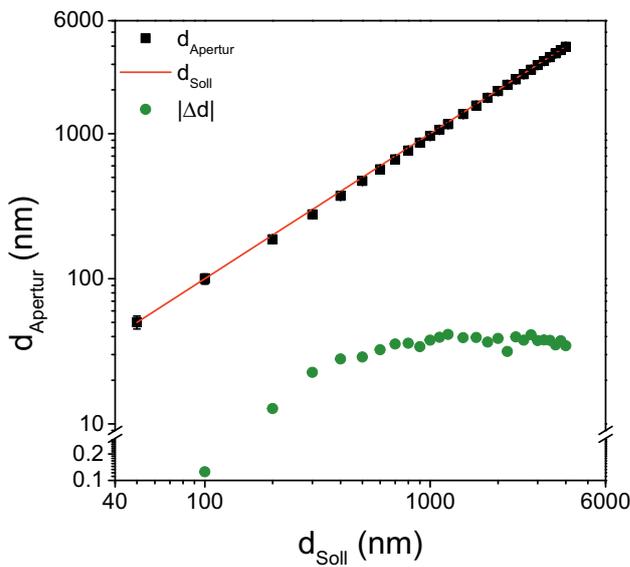


Abb. B.1.: Aperturdurchmesser der Proben mit Cr-Schattenmaske: Statistik (schwarz), bei ESL eingestellte Sollgröße (rot) und Abweichung zur Sollgröße (grün). Die Tabelle listet die genauen Werte auf.

Standardabweichung σ , die für die ESL eingestellten Sollwerte und die Abweichung $\Delta d = d_{\text{Apertur}} - d_{\text{Soll}}$ des Mittelwertes zum eingestellten Durchmesser sind in der Tabelle aufgetragen. Doppelt auftretende Durchmesser entsprechen dabei Aperturen aus zwei unterschiedlichen Feldern. Aufgrund des nasschemischen Ätzprozesses treten sehr große Abweichungen pro Aperturgröße auf. Die grünen Punkte zeigen die Abweichung, welche $\Delta d = 320 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ beträgt. Durch die hohe Belichtungs-dosis bei der ESL sind die Aperturen nach dem Entwickeln größer als durch das Pattern eingestellt. Durch den isotropen Ätzprozess und die Stärke der Schattenmaske vergrößert sich der Durchmesser weiter. Für kleine Aperturdurchmesser stellt sich ein Minimal-

durchmesser von ~ 400 nm ein. Analog zu den Proben mit Cr-Schattenmaske sind die Mittelwerte der Proben mit Si-Schattenmaske in Abb. B.2 durch die schwarzen Punkte aufgetragen. Die rote Linie entspricht dem eingestellten Durchmesser und die grünen Punkte dem Betrag Abweichung $|\Delta d|$. Die genauen Werte sind in in der Tabelle aufgetragen. Bei den Messwerten handelt es sich um eine Statistik von jeweils drei (große Aperturen) bzw. sechs (kleine Aperturen) aus acht unterschiedlichen Proben. Durch das trockenchemische Ätzen ist die Reproduzierbarkeit sehr gut, weshalb die Standardabweichung σ pro Aperturdurchmesser kleiner ausfällt als bei Proben mit Cr-Maske. Dies gilt ebenso für die Abweichung $|\Delta d|$, welche mit $32 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$ eine Dekade



d_{Soll}	$d_{Apertur}$	σ	Δd
4000	3965	12	-35
2000	1961	12	-39
1800	1763	10	-37
1600	1560	8	-40
1400	1360	8	-40
1200	1158	6	-42
1100	1060	9	-40
1000	962	8	-38
900	866	9	-34
800	764	4	-36
700	664	8	-36
600	567	12	-33
500	471	17	-29
400	372	12	-28
300	277	8	-23
200	187	7	-13
100	99.87	7	-0.13
50	50	5	0

Abb. B.2.: Aperturdurchmesser der Proben mit Si-Schattenmaske: Statistik (schwarz), bei ESL eingestellte Sollgröße (rot) sowie der Betrag der Abweichung der Apertur zur Sollgröße (grün). Die Tabelle listet die genauen Werte auf.

unter den Werten der Probe mit Cr-Maske liegt. Des Weiteren ist zu beachten, dass Δd bei Proben mit Si-Maske negativ ist, weshalb die Punkte in Abb. B.2 dem Betrag entsprechen. Durch die niedrige Belichtungs-dosis fallen die Aperturdurchmesser bei der ESL kleiner aus als durch das Pattern eingestellt. Für kleine Aperturdurchmesser geht die Abweichung gegen 0.

C. Ellipsometer

Für die Simulationen des photonischen Resonators in Abschnitt 6.4 wird der effektive Brechungsindex der mit CdSe-NCs implantierten SiO_2 -Schicht benötigt. Dieser lässt sich mit einem Ellipsometer experimentell bestimmen. Der schematische Aufbau ist dabei in Abb. C.1 a) dargestellt. Das Licht der Quelle, in der Regel ein Laser, wird dabei durch die Anordnung aus Polarisator und Kompensator zirkular bzw. elliptisch polarisiert. Durch die Reflexion auf der Probenoberfläche, wobei der Einfallswinkel φ auch dem Ausfallswinkel entspricht, ändert sich die Polarisation. Über den Analysator und den Detektor, welcher sowohl die Wellenlänge als auch die Intensität des reflektierten Lichts misst, kann so über diese Änderung der wellenlängenabhängige Brechungsindex bestimmt werden. Die genauen Zusammenhänge können der Fachliteratur entnommen werden [123]. Über ein Modell, welches den Aufbau der SiO_2 -Schicht beschreibt, kann

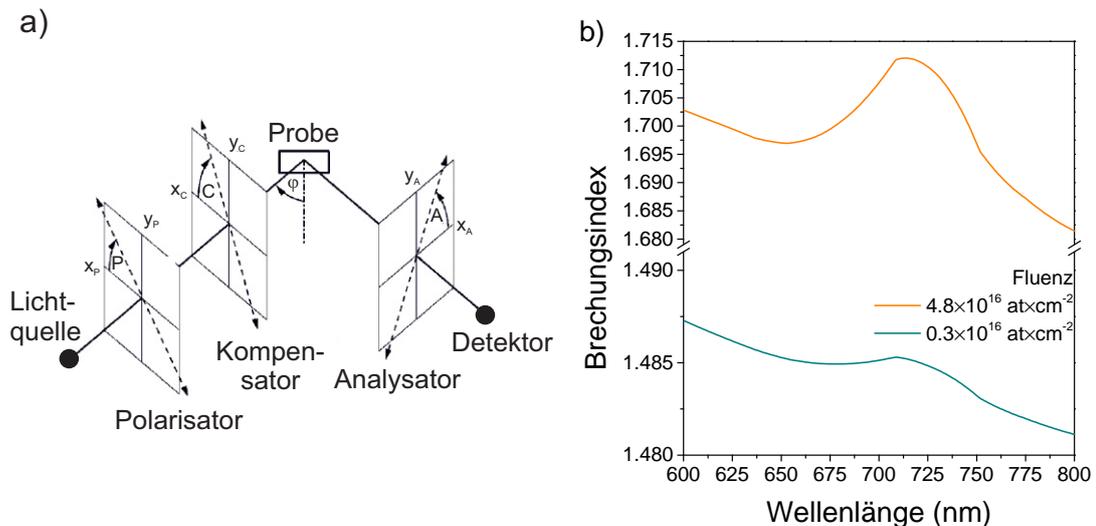


Abb. C.1.: a) Schematischer Aufbau nach [123]. Die Anordnung aus Polarisator und Kompensator ist notwendig um zirkular polarisiertes Licht zu erhalten. b) Wellenlängenabhängiger Brechungsindex von zwei Proben, welche mit unterschiedlicher Fluenz implantiert wurden. Der Brechungsindex nimmt mit der Fluenz ab und nähert sich dem von reinem SiO_2

so der Brechungsindex bestimmt werden. Das Modell ist aus der Simulation der Implantation (Abb. 3.5) abgeleitet. Abb. C.1 b) zeigt den Brechungsindex in Abhängigkeit der Wellenlänge für zwei unterschiedliche Implantationsdosen $8 F_0$ sowie $0.5 F_0$. Dabei ist deutlich zu sehen, dass für die höhere Fluenz ein höherer Brechungsindex erreicht wird. Beide Kurven haben ein Maximum, welches bei der Übergangswellenlänge

von CdSe liegt. Da die Wellenlänge bzw. Energie der CdSe-NC-QDs in Abhängigkeit von ihrer Größe variiert und zudem Proben mit verschiedenen Implantationsdosen für die Fabrikation von photonischen Resonatoren verwendet werden, wird für die Simulation ein mittlerer effektiver Brechungsindex $n_{Eff} = 1.49$ angenommen.

Literatur

- [1] T. H. Kim u. a. „Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing“. In: *Nat Photon* 5.3 (März 2011), S. 176–182. ISSN: 1749-4885.
- [2] E. Jang u. a. „White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights“. In: *Advanced Materials* 22.28 (2010), S. 3076–3080. ISSN: 09359648. DOI: 10.1002/adma.201000525.
- [3] K. S. Cho u. a. „High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes“. In: *Nature Photonics* 3.6 (2009), S. 341–345. ISSN: 1749-4885. DOI: 10.1038/nphoton.2009.92.
- [4] L. A. Kim u. a. „Contact printing of quantum dot light-emitting devices“. In: *Nano Letters* 8.12 (2008), S. 4513–4517. ISSN: 15306984. DOI: 10.1021/nl8025218.
- [5] V. L. Colvin, M. C. Schlamp und a. P. Alivisatos. „Light-Emitting-Diodes Made from Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconducting Polymer“. In: *Nature* 370 (1994), S. 354–357. ISSN: 00280836. DOI: Doi10.1038/370354a0.
- [6] Ulrike Kuhlmann. *Samsung macht Druck: Quantum Dots statt OLEDs im TV*. Nov. 2014. URL: <http://www.heise.de/newsticker/meldung/Samsung-macht-Druck-Quantum-Dots-statt-OLEDs-im-TV-2441665.html>.
- [7] Stefan Porteck. *Philips zeigt ersten Monitor mit farbverbessernden Quantum Dots*. Sep. 2015. URL: <http://www.heise.de/newsticker/meldung/Philips-zeigt-ersten-Monitor-mit-farbverbessernden-Quantum-Dots-2806372.html>.
- [8] A. Kongkanand u. a. „Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO₂ architecture“. In: *Journal of the American Chemical Society* 130.12 (2008), S. 4007–4015. ISSN: 00027863. DOI: 10.1021/ja0782706.
- [9] Y. L. Lee, B. M. Huang und H.T. Chien. „Highly efficient CdSe-sensitized TiO₂ photoelectrode for quantum-dot-sensitized solar cell applications“. In: *Chemistry of Materials* 20.22 (2008), S. 6903–6905. ISSN: 08974756. DOI: 10.1021/cm802254u.
- [10] I. Robel u. a. „Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films“. In: *Journal of the American Chemical Society* 128.7 (2006), S. 2385–2393. ISSN: 00027863. DOI: 10.1021/ja056494n.

- [11] W. W. Yu u. a. „Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe , CdSe , and CdS Nanocrystals“. In: *Chem. Mater.* 125.17 (2003), S. 2854–2860. DOI: 10.1021/cm034081k.
- [12] C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi. „Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites“. In: *Journal of the American Chemical Society* 115.4 (1993), S. 8706–8715. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja00072a025.
- [13] P. Yang u. a. „Bright, non-blinking, and less-cytotoxic SiO₂ beads with multiple CdSe/ZnS nanocrystals.“ In: *Chemical communications (Cambridge, England)* 46.25 (2010), S. 4595–4597. ISSN: 1359-7345. DOI: 10.1039/c002243h.
- [14] X. Wang u. a. „Non-blinking semiconductor nanocrystals“. In: *Nature* 459.7247 (2009), S. 686–689. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/nature08072.
- [15] R. Hellborg, H. J. Whitlow und Y. Zhang. *Ion Beams in Nanoscience and Technology*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. ISBN: 978-3-642-00623-4. DOI: 10.1007/978-3-642-00623-4.
- [16] P. Mazzoldi und G.W. Arnold. *Ion beam modifications of insulators*. Elsevier Science Pub. Co. Inc., New York, 1987. ISBN: 9780444428165.
- [17] A. Meldrum u. a. „Nanocomposite materials formed by ion implantation“. In: *Advanced Materials* 13.19 (2001), S. 1431–1444. ISSN: 09359648. DOI: 10.1002/1521-4095(200110)13:19<1431::AID-ADMA1431>3.0.CO;2-Z.
- [18] H. Karl, I. Großhans und B. Stritzker. „Combinatorial ion beam synthesis of semiconductor nanoclusters“. In: *Measurement Science and Technology* 16 (2005), S. 32–40.
- [19] Ingo Großhans. „Strukturelle und optische Untersuchungen an ionenstrahlsynthetisierten CdSe-Nanokristallen“. Diss. Universität Augsburg, 2004.
- [20] Alexander W. Achtstein. „Optische und elektrische Charakterisierung von dicht gepackten, vergrabenen CdSe Nanokristalliten“. Diplomarbeit. Universität Augsburg, 2006.
- [21] Walter Hipp. „Ionenstrahlsynthese und Photolumineszenzeigenschaften von nanokristalliner CdSe-Ausscheidungen“. Diplomarbeit. Universität Augsburg, 2001.
- [22] W. Hipp u. a. „Quantum confinement in CdSe-nanocrystallites synthesized by ion implantation“. In: *Materials Science and Engineering: B* 101.1-3 (2003), S. 318–323. ISSN: 09215107. DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00732-8.
- [23] Hans Moritz Mangold. „Photolumineszenz von ionenimplantierten CdSe-Nanokristallen durch Submillimetermasken“. Diplomarbeit. Universität Augsburg, 2012.
- [24] E. Yablonovitch. „Photonic band-gap structures“. In: *Journal of the Optical Society of America B* 10.2 (1993), S. 283. ISSN: 0740-3224. DOI: 10.1364/JOSAB.10.000283.

- [25] L. P. Biró u. a. „Role of photonic-crystal-type structures in the thermal regulation of a Lycaenid butterfly sister species pair“. In: *Physical Review E* 67.2 (Feb. 2003), S. 021907. ISSN: 1063-651X. DOI: 10.1103/PhysRevE.67.021907.
- [26] P. Vukusic und J. R. Sambles. „Photonic structures in biology.“ In: *Nature* 424.6950 (2003), S. 852–5. ISSN: 1476-4687. DOI: 10.1038/nature01941.
- [27] Y. Gong und J. Vučković. „Photonic crystal cavities in silicon dioxide“. In: *Applied Physics Letters* 96.3 (2010), S. 2010–2013. ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.3297877.
- [28] Yiyang Gong. „Silicon-based photonic, plasmonic, and optomechanic devices“. Diss. Stanford University, 2010, S. 1–158.
- [29] Y. Gong u. a. „Photoluminescence from silicon dioxide photonic crystal cavities with embedded silicon nanocrystals“. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 81.23 (2010), S. 1–8. ISSN: 10980121. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.235317.
- [30] Y. Gong u. a. „Nanobeam photonic crystal cavity quantum dot laser.“ In: *Optics express* 18.9 (2010), S. 8781–8789. ISSN: 1094-4087. DOI: 10.1364/OE.18.008781.
- [31] Yiyang Gong u. a. „Nanobeam photonic crystal cavity quantum dot laser“. In: *Optics Express* 18.9 (Apr. 2010), S. 8781. ISSN: 1094-4087. DOI: 10.1364/OE.18.008781.
- [32] L.-Da. Haret u. a. „Extremely low power optical bistability in silicon demonstrated using 1D photonic crystal nanocavity.“ In: *Optics Express* 17.23 (2009), S. 21108–21117. ISSN: 1094-4087. DOI: 10.1364/OE.17.021108.
- [33] S. M. Sze und K. K. Ng. „Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition - Simon M. Sze, Kwok K. Ng“. In: *Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition.*; John Wiley & Sons, Inc.; NJ (2007), S. 164, 682. DOI: 10.1002/9780470068328.fmatter.
- [34] Mark Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2001. ISBN: 0199573379.
- [35] Mark Fox. *Quantum Optics: An Introduction*. Oxford University Press, 2006, S. 441. ISBN: 0198566735.
- [36] Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Hrsg. von W Martienssen. Bd. 41. New Series, Group III: Condensed Matter. Springer, 1999.
- [37] Y. P. Varshni. „Temperature dependence of the energy gap in semiconductors“. In: *Physica* 34 (1967), S. 149–154.
- [38] C. Trallero-Giner u. a. „Optical vibrons in CdSe dots and dispersion relation of the bulk material“. In: *Physical Review B* 57.8 (1998), S. 4664–4669. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.4664.

- [39] I. Großhans, H. Karl und B. Stritzker. „Combinatorial ion implantation - a smart technique applied to synthesize CdSe-nanocrystals“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 216 (2004), S. 396–401.
- [40] Wolfgang Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/2*. 2015, S. 560. ISBN: 978-3-662-44229-6. DOI: 10.1007/978-3-662-44230-2.
- [41] L. D. Landau und E. M. Lifshits. *Quantum Mechanics: Non-relativistic Theory*. Butterworth Heinemann. Butterworth-Heinemann, 1977. ISBN: 9780750635394.
- [42] Franz Schwabl. *Quantenmechanik (QM I)*. 7. Aufl. Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002. ISBN: 978-3-540-73674-5. DOI: 10.1007/978-3-540-73675-2.
- [43] Al. L. Efros und A. L. Efros. „Interband absorption of light in a semiconductor sphere“. In: *Soviet Physics of Semiconductors* 16 (1982), S. 772–775. ISSN: 1050-0529. DOI: Article.
- [44] Al. L. Efros und M. Rosen. „Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling“. In: *Physical Review B* 58.11 (1998), S. 7120–7135. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.7120.
- [45] Al. L. Efros und M. Rosen. „The electronic structure of semiconductor nanocrystals“. In: *Annual Review of Materials Science* 30.1 (2000), S. 475–521. ISSN: 0084-6600. DOI: 10.1146/annurev.matsci.30.1.475.
- [46] Felice Frankel. *No Title*. URL: <http://knowled.tumblr.com/post/25552927>.
- [47] Specialty Material Division. „ZEP 520 High Resolution Positive Electron Beam Resist“. In: *Pediatrics* 108.1 (2001), S. 197–205. ISSN: 1098-4275.
- [48] „Micro Chem, Datenblatt Nano Remover PG“. In: ().
- [49] Microresist. „Processing Guidelines Removers mr-Rem 660, mr-Rem 400 and mr-Rem 500“. In: (2013).
- [50] *Datenblatt: Chrome Etch 18, Microresist Technology, Organo Spezial Chemie Gmbh, Bitterfeld*.
- [51] James F. Ziegler. *Ion Implantation: Science and Technology*. Academic Press, 1984.
- [52] James F. Ziegler. „Srim-2003“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 219-220.1-4 (2004), S. 1027–1036. ISSN: 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.01.208.
- [53] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler und J. P. Biersack. „SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010)“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268.11-12 (2010), S. 1818–1823. ISSN: 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.091.
- [54] R. W. Balluffi, S. M. Allen und W. C. Carter. *Kinetics of Materials*. 2005, S. 1–645. ISBN: 9780471246893. DOI: 10.1002/0471749311.

- [55] A. Ekimov. „Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix“. In: *Journal of Luminescence* 70.1-6 (1996), S. 1–20. ISSN: 00222313. DOI: 10.1016/0022-2313(96)00040-3.
- [56] I.M. Lifshitz und V.V. Slyozov. „The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 19.1 (1961), S. 35–50. ISSN: 00223697. DOI: 10.1016/0022-3697(61)90054-3.
- [57] S. Reiss und K. H. Heinig. „Computer simulation of mechanisms of the {SI-MOX} process“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 102.1-4 (1995), S. 256–260. ISSN: 0168-583X. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)80151-B](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(95)80151-B).
- [58] H. G. Francois-Saint-Cyr u. a. „Diffusion of 18 elements implanted into thermally grown SiO₂“. In: *Journal of Applied Physics* 94.12 (2003), S. 7433–7439. ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.1624487.
- [59] J. C. Mikkelsen. „Self-diffusivity of network oxygen in vitreous SiO₂“. In: *Applied Physics Letters* 45.11 (1984), S. 1187–1189. ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.95086.
- [60] T. Takahashi u. a. „Self-diffusion of Si in thermally grown SiO₂ under equilibrium conditions“. In: *Journal of Applied Physics* 93.6 (2003), S. 3674–3676. ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.1554487.
- [61] C. H. Hsieh und H. Jain. „7 Diffusion in oxide glasses“. In: *Diffusion in Non-Metallic Solids (Part 1)*. Hrsg. von D L Beke. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. Kap. 7 Diffusio, S. 1–91. ISBN: 978-3-540-49688-5. DOI: 10.1007/10542761_14.
- [62] P. W. Voorhees. „Ostwald Ripening of Two-Phase Mixtures“. In: *Annual Review of Materials Science* 22.1 (1992), S. 197–215. ISSN: 0084-6600. DOI: 10.1146/annurev.ms.22.080192.001213.
- [63] S. Solmi, F. Baruffaldi und R. Canteri. „Diffusion of boron in silicon during post-implantation annealing“. In: *Journal of Applied Physics* 69.4 (1991), S. 2135. ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.348740.
- [64] P. a. Stolk u. a. „Physical mechanisms of transient enhanced dopant diffusion in ion-implanted silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 81.9 (1997), S. 6031–6050. ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.364452.
- [65] S. Coffa u. a. „Mechanisms of ion-beam-enhanced diffusion in amorphous silicon“. In: *Applied Physics A Solids and Surfaces* 54.6 (1992), S. 481–484. ISSN: 07217250. DOI: 10.1007/BF00324324.

- [66] H. M. Anderson, J. A. Merson und R. W. Light. „A Kinetic Model for Plasma Etching Silicon in a SF₆/O₂ RF Discharge“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 14.2 (1986), S. 156–164. ISSN: 0093-3813. DOI: 10.1109/TPS.1986.4316518.
- [67] Riccardo D’agostino. „Plasma etching of Si and SiO₂ in SF₆-O₂ mixtures“. In: *Journal of Applied Physics* 52.1 (1981), S. 162. ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.328468.
- [68] K. R. Ryan und I. C. Plumb. „A model for the etching of silicon in SF₆/O₂ plasmas“. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 10.2 (1990), S. 207–229. ISSN: 0272-4324. DOI: 10.1007/BF01447127.
- [69] H. Janseny u. a. „A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology“. In: *Journal of micromechanical and microengineering* 6 (1996), S. 14–28. ISSN: 0960-1317. DOI: 10.1088/0960-1317/6/1/002.
- [70] R. Dussart u. a. „Passivation mechanisms in cryogenic SF₆/O₂ etching process“. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 14.2 (2004), S. 190–196. ISSN: 0960-1317. DOI: 10.1088/0960-1317/14/2/004.
- [71] H. F. Winters und J. W. Coburn. „The etching of silicon with XeF₂ vapor“. In: *Applied Physics Letters* 34.1 (1979), S. 70–73. ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.90562.
- [72] K. Sugano; O. Tabata. „Reduction of surface roughness and aperture size effect for etching of Si with XeF₂“. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 12 (2002), S. 911–916.
- [73] N. Colthup. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier Science, 2012. ISBN: 9780323161602.
- [74] L. A. K. Staveley. *The Characterization of Chemical Purity: Organic Compounds*. Elsevier Science, 2013. ISBN: 9781483279992.
- [75] V. M. Dzhagan u. a. „Resonant Raman scattering study of CdSe nanocrystals passivated with CdS and ZnS“. In: *Nanotechnology* 18.28 (2007), S. 285701. ISSN: 0957-4484. DOI: 10.1088/0957-4484/18/28/285701.
- [76] H. Richter, Z. P. Wang und L. Ley. „The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon“. In: *Solid State Communications* 39.5 (1981), S. 625–629. ISSN: 00381098. DOI: 10.1016/0038-1098(81)90337-9.
- [77] M. Chligui u. a. „New features in the Raman spectrum of Silica : Key-points in the improvement on structure knowledge“. In: *Physics Revue B* (2010), S. 1–5.
- [78] B. Li, D. Yu und S. L. Zhang. „Raman spectral study of silicon nanowires“. In: *Physical Review B* 59.3 (1999), S. 1645–1648. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1645.

- [79] P. A. Temple und C. E. Hathaway. „Multiphonon Raman spectrum of silicon“. In: *Physical Review B* 7.8 (1973), S. 3685–3697. ISSN: 01631829. DOI: 10.1103/PhysRevB.7.3685.
- [80] C. Kinowski u. a. „Kinetics of densification of porous silica gels: A structural and textural study“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 291.3 (2001), S. 143–152. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00863-8.
- [81] R. J. Hemley u. a. „Raman spectroscopy of SiO₂ glass at high pressure“. In: *Physical Review Letters* 57.6 (1986), S. 747–750. ISSN: 00319007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.57.747.
- [82] D. Nesheva u. a. „Raman scattering and photoluminescence from Si nanoparticles in annealed SiO_x thin films Raman scattering and photoluminescence from Si nanoparticles in annealed SiO_x thin films“. In: 4678.2002 (2013). DOI: 10.1063/1.1504176.
- [83] M. C. Klein u. a. „Size dependence of electron-phonon coupling in semiconducting nanospheres: The case of CdSe“. In: *Physical Review B* 42.17 (1990), S. 11123–11132. ISSN: 10788956. DOI: 10.1038/86444.
- [84] L. Saviot u. a. „Size dependence of acoustic and optical vibrational modes of CdSe nanocrystals in glasses“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 197.2-3 (1996), S. 238–246. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/0022-3093(96)00164-0.
- [85] C. Trallero-Giner und M. Cardona. „Polar optical vibrational modes in quantum dots“. In: 49.19 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.49.13704.
- [86] W. K. Chu, J. W. Mayer und M. A. Nicolet. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, 1978, S. 378–384. ISBN: 9780121738501. DOI: 10.1016/B978-0-12-173850-1.50023-5.
- [87] Jaques Perrière. „Rutherford backscattering spectrometry“. In: *Vacuum* 37.5-6 (1987), S. 429–432. ISSN: 0042207X. DOI: 10.1016/0042-207X(87)90327-7.
- [88] J. R. Tesmer und M. A. Nastasi. *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Mrs Symposium Proceedings Series. Materials Research Society, 1995. ISBN: 1558992545.
- [89] F. J. R. Schülein. „Dynamische Kontrolle optisch aktiver Halbleiter-Quantenpunkte mittels akustischer Oberflächenwellen“. Diss. Universität Augsburg, 2014, S. 210.
- [90] D. Norris und M. Bawendi. *Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots*. 1996. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.16338.
- [91] H.M. Mangold, H. Karl und H. J. Krenner. „Site-selective ion beam synthesis and optical properties of individual CdSe nanocrystal quantum dots in a SiO₂ matrix.“ In: *ACS applied materials & interfaces* 6.3 (2014), S. 1339–44. ISSN: 1944-8252. DOI: 10.1021/am404227x.

- [92] S. C. Jain u. a. „Transient enhanced diffusion of boron in Si“. In: *Journal of Applied Physics* 91.11 (2002), S. 8919–8941. ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.1471941.
- [93] M. D. Giles. „Defect-coupled diffusion at high concentrations“. In: *Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems, IEEE Transactions on* 8.5 (1989), S. 460–467. ISSN: 0278-0070. DOI: 10.1109/43.24874.
- [94] S. Empedocles, D. Norris und M. Bawendi. „Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots“. In: *Physical Review Letters* 77.18 (1996), S. 3873–3876. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3873.
- [95] M. Nirmal u. a. *Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals*. 1996. DOI: 10.1038/383802a0.
- [96] R. G. Neuhauser u. a. „Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots“. In: *Physical Review Letters* 85.15 (2000), S. 3301–3304. ISSN: 00319007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.3301.
- [97] P. Frantsuzov u. a. „Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires“. In: *Nature Physics* 4.5 (2008), S. 519–522. ISSN: 1745-2473. DOI: 10.1038/nphys1001.
- [98] F. Weber. *Fotologbuch.de*. 2013. URL: <http://fotologbuch.de/1522/fotos-seifenblasen-spiegelungen/>.
- [99] B. E. A. Saleh und M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics , 2nd Edition*. 2007.
- [100] J. D. Joannopoulos u. a. *Photonic crystals: molding the flow of light*. 2008, S. 286. ISBN: 9780691124568. DOI: 10.1063/1.1586781.
- [101] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2009.
- [102] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Bd. 8th editio. 1995. ISBN: 0471111813. DOI: citeulike-article-id:4202357.
- [103] K. Busch u. a., Hrsg. *Photonic Crystals - Advances in Design, Fabrication, and Characterization*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. ISBN: 3-527-40432-5.
- [104] E. M. Purcell, H. C. Torrey und R. V. Pound. „Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid“. In: *Physical Review* 69.1-2 (1946), S. 37–38. ISSN: 0031-899X. DOI: 10.1103/PhysRev.69.37.
- [105] K. Yee. *Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media*. 1966. DOI: 10.1109/TAP.1966.1138693.
- [106] Al. Taflove und S. C. Hagness. *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method, Third Edition*. 2005.

- [107] A. Taflove und M. E. Brodwin. „Numerical Solution of Steady-State Electromagnetic Scattering Problems Using the Time-Dependent Maxwell’s Equations“. In: *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 23.8 (1975), S. 623–630. ISSN: 0018-9480. DOI: 10.1109/TMTT.1975.1128640.
- [108] C. J. Mogab, A. C. Adams und D. L. Flamm. „Plasma etching of Si and SiO₂ - The effect of oxygen additions to CF₄ plasmas“. In: *Journal of Applied Physics* 49.7 (1978), S. 3796–3803. ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.325382.
- [109] P. Ho, J. E. Johannes und R. J. Buss. „Modeling the plasma chemistry of C₂F₆ and CHF₃ etching of silicon dioxide, with comparisons to etch rate and diagnostic data“. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 19.5 (2001), S. 2344–2367. ISSN: 07342101. DOI: 10.1116/1.1387048.
- [110] A. Sankaran und M. J. Kushner. „Integrated feature scale modeling of plasma processing of porous and solid SiO₂. I. Fluorocarbon etching“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 22.4 (2004), S. 1242. ISSN: 07342101. DOI: 10.1116/1.1764821.
- [111] A. Kress u. a. „Manipulation of the spontaneous emission dynamics of quantum dots in twodimensional photonic crystals“. In: *Physical Review B* 71.24 (2005), S. 241304. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.241304.
- [112] Mo Lu. „Coupling of ion beam synthesized nanocrystals to photonic nanocavities“. Masterthesis. Universität Augsburg, 2015, S. 56.
- [113] Steven G. Johnson u. a. „Perturbation theory for Maxwell’s equations with shifting material boundaries“. In: *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 65.6 (2002), S. 1–7. ISSN: 15393755. DOI: 10.1103/PhysRevE.65.066611.
- [114] P. Huber, H. Karl und B. Stritzker. „Synthesis and laser annealing of embedded CdSe-nanoparticles in SiO₂ by pulsed excimer laser radiation“. In: *Applied Physics Letters* 88.20 (2006), S. 1–4. ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.2205721.
- [115] R. M. Feenstra u. a. „Modification of CdSe resistivity by laser annealing“. In: *Journal of Applied Physics* 50.9 (1979), S. 5624–5629. ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.326736.
- [116] Rohan D. Kekatpure und Mark L. Brongersma. „Quantification of free-carrier absorption in silicon nanocrystals with an optical microcavity“. In: *Nano Letters* 8.11 (2008), S. 3787–3793. ISSN: 15306984. DOI: 10.1021/nl8021016.
- [117] K. Rivoire, S. Buckley und J. Vuković. „Multiply resonant high quality photonic crystal nanocavities“. In: *Applied Physics Letters* 99.1 (2011), S. 2012–2015. ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.3607281.
- [118] Kelley Rivoire, Sonia Buckley und Jelena Vučković. „Multiply resonant photonic crystal nanocavities for nonlinear frequency conversion“. In: *Optics Express* 19.22 (Okt. 2011), S. 22198. ISSN: 1094-4087. DOI: 10.1364/OE.19.022198.

- [119] Edwin Preciado u. a. „Scalable fabrication of a hybrid field-effect and acoustoelectric device by direct growth of monolayer MoS₂/LiNbO₃“. In: *Nature Communications* 6 (Okt. 2015), S. 8593. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/ncomms9593.
- [120] Andrea Splendiani u. a. „Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂“. In: *Nano Letters* 10.4 (Apr. 2010), S. 1271–1275. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl903868w.
- [121] Kin Fai Mak u. a. „Atomically Thin MoS₂ : A New Direct-Gap Semiconductor“. In: *Physical Review Letters* 105.13 (Sep. 2010), S. 136805. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.136805.
- [122] Goki Eda u. a. „Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂“. In: *Nano Letters* 11.12 (Dez. 2011), S. 5111–5116. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl201874w.
- [123] H. G. Tompkins und E. A. Irene. *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew Publishing; Springer-Verlag GmbH & Co. KG, 2005, S. 902. ISBN: 0-8155-1499-9.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die mir beim Erstellen dieser Arbeit eine große Hilfe waren.

Zuerst gilt mein Dank Prof. Dr. Hubert Krenner und Prof. Achim Wixforth für die Möglichkeit zur Promotion. Des Weiteren danke ich Apl. Prof. Dr. Helmut Karl für die wunderbare Zusammenarbeit zur Fabrikation und zu Materialspezifischen Untersuchungen. Für die Implantation der Proben möchte ich mich ebenfalls bei Wolfgang Brückner bedanken.

Ein großer Dank gilt auch meiner ehemaligen Masterstudentin Mo Lu, die sehr viele Messungen zu photonischen Resonatoren durchgeführt hat.

Mein weiterer Dank gilt der gesamtem Hoob-Group, darunter Johannes Zimmer und Stefan Kapfinger für die Hilfe mit Lumerical und Florian Schülein, Jörg Kinzel, Matthias Weiß, Jens Pustjowski, Lisa Janker, Sebastian Hammer und Emeline Nysten für aufschlussreiche Diskussionen und schnelle Problemlösungen.

Ein Dank gilt natürlich auch dem technischen Personal, besonders Alexander Hupfer für die Hilfe bei sämtlichen Softwareproblemen bis zum Schluss. Des Weiteren möchte ich mich bedanken bei Andreas Spörhase, Olga Ustinov, Pascal Thuge und Adrian Mainka für das Instandsetzen defekter Geräte, bei Dr. Andreas Hörner für die Hilfe bei RIE-Problemen und bei Wolfgang Reiber für das Durchführen von RBS-Messungen. Dank auch an die Sekretärin Funda Cevik für die Hilfe bei bürokratischen Angelegenheiten.

Ganz besonderers möchte ich natürlich meiner Familie danken, vor allem meinen Eltern Karl-Peter Mangold und Eleonore Mangold für abschließende Rechtschreibkorrekturen.

Danke natürlich auch meinen Freunden, darunter besonders Michaela Strattner und Johannes Wanner für Korrekturhilfen.

Zuletzt bedanke ich mich bei allen die mir geholfen haben, die Promotion erfolgreich abzuschließen.

Lebenslauf

- Name: Hans Moritz Mangold
Geburtstag: 04.08.1985
Geburtsort: Mutlangen
- 09.1992-06.2005: **Schulbildung**
Zenneck-Grundschule Ruppertshofen
Hans-Baldung-Gymnasium Schwäbisch Gmünd
Abschluss mit allgemeiner Hochschulreife
- 10.2005-04.2012 **Studium**
Universität Augsburg
Physik
Abschluss mit Diplom
- 10.2012-12.2015 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Universität Augsburg
Lehrstuhl für Experimentalphysik 1