

Spektroskopie quantisierter Zustände in nanokristallinen Halbleitern

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES EINES
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
VON DER FAKULTÄT FÜR PHYSIK DER UNIVERSITÄT (TH)
KARLSRUHE
GENEHMIGTE
DISSERTATION
VON

DIPLOM-PHYSIKER OLIVER WIND
AUS PIRMASENS

Tag der mündlichen Prüfung: 16.05.1997
Referent: Prof. Dr. C. Klingshirn
Korreferent: Prof. Dr. H. Kalt

Inhaltsverzeichnis

Publikationen	3
1 Einleitung	6
2 Theoretische Beschreibung von Quantum Dots	9
2.1 Exzitonen im Volumenmaterial	9
2.2 Einfaches Quantisierungsmodell	11
2.2.1 Starkes Confinement	13
2.2.2 Mittleres Confinement	16
2.2.3 Schwaches Confinement	17
2.3 Weitergehende Modelle	17
2.4 Berechnung der Energiezustände	20
2.4.1 Coulomb-Wechselwirkung	21
2.4.2 Elektronenzustände	21
2.4.3 Lochzustände	22
2.4.4 Erlaubte Übergänge	23
2.5 Feinstruktur und Austauschwechselwirkung	26
2.6 Zwei-Paar-Zustände	29
3 Herstellung von Nanokristalliten	31
3.1 Wachstum von CdSe Nanokristalliten	32
3.1.1 Nukleation	33
3.1.2 Normales Wachstum	35
3.1.3 Konkurrierendes Wachstum	35
3.2 Wachstum von I–VII Kristalliten	37
3.3 Strukturelle Charakterisierung von Nanokristalliten	39
4 Experimentelle Methoden	41
4.1 Lineare Spektroskopie	42
4.2 Messungen mit Nanosekunden-Pulsen	43
4.2.1 Nanosekunden-Lasersysteme	43
4.2.2 Pump-Probe-Messungen	45
4.3 Messungen mit Pikosekunden-Pulsen	48
4.3.1 Das Pikosekunden-Lasersystem	48
4.3.2 Zeitaufgelöste Detektion	51
4.3.3 Zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen	52
4.3.4 Zeitaufgelöste Pump-Probe-Messungen	54

5	Untersuchungen an CuBr Nanokristalliten	55
5.1	Der Halbleiter CuBr	55
5.2	Charakterisierung der Proben	57
5.3	Biexzitonen in der Lumineszenz	58
5.3.1	Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz	62
5.3.2	Größenabhängige Verschiebung der Peaks	63
5.3.3	Biexzitonen-Dynamik	64
5.4	Confinement von Biexzitonen-Zuständen	68
6	Untersuchungen an CdSe Nanokristalliten	73
6.1	Der Halbleiter CdSe	73
6.2	Identifizierung der Ein-Paar-Zustände	74
6.2.1	Größenselektive Lumineszenz	77
6.2.2	Ein-Paar-Zustände in der differentiellen Absorption	79
6.2.3	Feinstruktur in der Lumineszenzanregung	80
6.3	Größenabhängigkeit höherer quantisierter Zustände	82
6.4	Zwei-Paar-Zustände und Gain	84
6.4.1	Differentielle Absorption und Lumineszenz unter hoher Anregung . .	84
6.4.2	Lumineszenz-Dynamik	88
6.5	Dynamik der differentiellen Absorption	92
7	Zusammenfassung	96
	Literaturverzeichnis	98
	Abbildungsverzeichnis	104
	Danksagung	107
	Lebenslauf	108

Kapitel 1

Einleitung

Ein wichtiges Feld der modernen Festkörperforschung sind Materialien mit reduzierter Dimensionalität. Vom Blickpunkt der Grundlagenforschung her stellen diese Materialien Systeme dar, bei denen die Ladungsträger in n ($n = 1, 2, 3$) Raumrichtungen einem Einschluß (Confinement) durch eine Verkleinerung der Strukturgröße erfahren, wodurch unter anderem ihre Energien quantisiert werden. Da sich die Ladungsträger nur noch in $(3 - n)$ Raumrichtungen frei bewegen können, nennt man dies ein $(3 - n)$ -dimensionales System. Entsprechend unterscheidet man zwischen zweidimensionalen Quantentrögen oder -filmen (Quantum Wells), eindimensionalen Quantendrähten (Quantum Wires) und schließlich nulldimensionalen Quantenpunkten (Quantum Dots). Die letzteren sollen in dieser Arbeit behandelt werden.

Realisiert werden können Quantum Dots beispielsweise in Form von kleinen Kristalliten mit Abmessungen im Nanometer-Bereich, die in ein Matrixmaterial eingebettet sind. Deshalb bezeichnet man sie auch als Mikro- oder Nanokristallite. Sie haben dann eine hinreichende Anzahl von Atomen ($> 10^3$) und ein ordentliches Kristallgitter, so daß sie noch mit festkörpertheoretischen Modellen wie der Effektivmassennäherung beschrieben werden können. Nach „unten“ in der Größe abzugrenzen sind die Nanokristallite von den sog. Clustern mit einigen wenigen bis hunderten von Atomen, die eher mit Methoden der Molekülphysik behandelt werden.

Eine wichtige Eigenschaft von Quantum Dots ist der Effekt, daß sich durch die Wahl der Kristallitgröße die effektive Bandlücke (d.h. die Energiedifferenz zwischen dem jeweils niedrigsten quantisierten Elektronen- und Lochzustand) maßschneidern läßt. Jede Probe hat je nach Kristallitgröße eine eigene Bandstruktur und Zustandsdichte und ist somit quasi ein spezieller Halbleiter. Genau betrachtet hat man sogar innerhalb einer einzigen Probe viele verschiedene Halbleitermaterialien vorliegen, da sich aufgrund der Größenverteilung Kristallite unterschiedlicher Abmessungen in der Probe befinden. Bei größenselektiver Anregung können somit die elektronischen und optischen Eigenschaften in einem gewissen Bereich durchgefahen und gezielt untersucht werden.

Im Bereich der Optoelektronik wurde mit Quantum Dots bereits eine Anwendung demonstriert, die sich diesen Effekt zunutze macht. CdSe Nanokristallite werden als optisch

aktives Material einer Lumineszenzdiode in Kombination mit einem halbleitenden Polymer benutzt [1]. Durch Änderung der Kristallitgröße kann hierbei die Farbe der Emission im Bereich zwischen Rot und Gelb variiert werden.

Nachdem erstmals 1982 von Efros und Efros die Verschiebung der Absorptionskanten von halbleiterdotierten Gläsern durch ein dreidimensionales Confinement beschrieben wurde, hat sich dieses Forschungsgebiet stark weiterentwickelt. Die letzten Jahre haben den eindeutigen Nachweis für das Vorliegen von Quantisierungseffekten gebracht.

Durch eine Reduzierung der Größenverteilung werden ausgeprägte Strukturen in der linearen Absorption erkennbar, selbst höhere quantisierte Zustände treten klar hervor [2]. Durch verfeinerte Herstellungsmethoden und hochauflösende größenselektive Meßmethoden wurde sogar eine Feinstruktur der quantisierten Zustände beobachtbar [3–5].

Von der Seite der Theorie kam es im Wechselspiel mit experimentellen Ergebnissen besonders durch die Berücksichtigung der Valenzbandstruktur zu einer genaueren theoretischen Beschreibung der Lage und Eigenschaften der quantisierten Zustände der Elektronen und Löcher speziell in CdSe Quantum Dots. Einen sehr guten Überblick über die Entwicklungen und den Stand der Forschung bietet [6].

Seit einiger Zeit ist es auch möglich, die Kristallstruktur von Nanokristalliten mit Methoden der hochauflösenden Transmissions-Elektronenmikroskopie (HR-TEM) direkt sichtbar zu machen. Damit können nicht nur die äußere Form und die Abmessungen der Kristallite, sondern auch deren Kristallgitter bestimmt werden. Es hat sich herausgestellt, daß z.B. CdSe Nanokristallite in Glas als sphärische oder leicht elliptische Kristallite mit einer fast perfekten Wurtzitstruktur wachsen können.

Quantum Dots stellen ein Gebiet dar, auf das sich die Mikroelektronik zwangsläufig hinentwickelt. Nach der Entdeckung von Lumineszenz aus „porösem“ Silizium werden zur Erklärung ein- und nulldimensionale Strukturen intensiv diskutiert [7]. Aber auch auf dem Gebiet der herkömmlichen Siliziumtechnologie muß man sich mit Confinement-Effekten beschäftigen, wenn man an Anwendungen wie den Ein-Elektronen-Transistor denkt. Momentan sind bei der lithographischen Strukturierung in der Silizium MOS-Technologie Strukturgrößen von 180 nm technisch realisierbar. Das bedeutet, daß Quantisierungseffekte bei einer weiteren Reduzierung der Strukturgrößen um ein bis zwei Größenordnungen beginnen, eine Rolle zu spielen.

Die Eigenschaften von Quantum Dots sollen in dieser Arbeit anhand von zwei modellhaften Materialsystemen in verschiedenen Bereichen des Confinements vorgestellt werden:

Kupferbromid (CuBr) Nanokristallite in Glas liegen aufgrund des kleinen Bohr-Radius im Bereich des schwachen Confinements. Sie zeigen aufgrund der großen Biexziton-Bindungsenergie eine deutlich auflösbare Biexziton-Lumineszenz. Diese wurde auf die Größen- und Intensitätsabhängigkeit sowie ihre Dynamik hin untersucht. Aus den Energien der Lumineszenzpeaks läßt sich auch die Verschiebung der Biexziton-Bindungsenergie mit der Dotgröße erhalten.

Ein weiteres sehr interessantes Material sind Cadmiumselenid (CdSe) Nanokristallite in Glas, bei denen für die untersuchten Größen ein starkes Confinement vorliegt. Bei diesem System ist es möglich, durch Reduzierung der Größe eine Confinementenergie von bis zu 1 eV zu erreichen. Dadurch kann die Absorptionskante fast über den ganzen sichtbaren Spektralbereich verschoben werden. Die Farbe der Proben variiert zwischen tiefem dunkelrot und hellgelb.

Untersucht wurden an diesem System die Größenabhängigkeiten der quantisierten Elektron-Loch-Paar-Zustände. Über die größenselektive Lumineszenz, die differentielle Absorption und die Lumineszenzanregung wurden die Lagen und energetischen Abstände von Ein-Paar-Zuständen bestimmt und über den Vergleich mit einem Modell, welches das Mischen der Valenzbandzustände berücksichtigt, identifiziert. Außerdem wurde bei sehr starker Anregung die Bildung von Zwei-Paar-Zuständen in der Lumineszenz und differentiellen Absorption beobachtet. Es konnte bei manchen Proben auch ein optischer Gewinn (Gain) nachgewiesen und ein Zusammenhang mit der Dynamik der differentiellen Absorption hergestellt werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die quantisierten Ein- und Zwei-Paar-Zustände zweier Halbleitermaterialien im dreidimensionalen Confinement untersucht. Die Proben mit sphärischen Kristalliten im Nanometer-Bereich zum einen aus CuBr, zum anderen aus CdSe, eingebettet in eine Glasmatrix waren durch diffusionskontrolliertes Wachstum während einer Temperprozedur hergestellt worden.

Der Halbleiter CuBr mit einem kleinen Bohr-Radius (klein gegenüber dem Kristallradius) und einer großen Exzitonen-Bindungsenergie steht modellhaft für ein System im schwachen Confinement, bei dem exzitonische Eigenschaften noch weitgehend erhalten sind. Allerdings ist die Schwerpunktsbewegung des Elektron-Loch-Paars durch den Potentialtopf eingeschränkt und damit die Energie quantisiert. Entsprechendes gilt für Zwei-Paar-Zustände, die den Biexzitonen im Volumenmaterial entsprechen.

Der Einfluß eines größenabhängigen dreidimensionalen Confinements auf die Ein- und Zwei-Paar-Zustände kann über die Lumineszenz beobachtet werden. Dazu wurde die quasi-stationäre und die zeitaufgelöste Lumineszenz von CuBr Quantum Dots, die mit verschiedenen Wachstumsprozessen hergestellt worden waren, über einen weiten Größenbereich (mittlere Radien zwischen dem ein- und sechsfachen des Bohr-Radius) untersucht.

Ein strahlender Übergang energetisch unterhalb der Exzitonen-Lumineszenz wurde beobachtet und aufgrund seiner Lage und Intensitätsabhängigkeit einem Biexzitonen-Zustand zugeordnet. Beide Zustände verschieben ihre energetische Lage für abnehmende Dotgrößen. Eine mit dem Confinement zunehmende Biexzitonen-Bindungsenergie wurde bestätigt. In zeitaufgelösten Experimenten bei mittleren Anregungsdichten von 1 mJ/cm^2 zeigt die Lumineszenz des Biexzitonenzustands eine langsamere Anstiegszeit und einen schnelleren Zerfall im Vergleich zur Exzitonenlumineszenz. Die Zerfallszeit nimmt mit wachsender Dichte der angeregten Paare ab, was eine Zunahme dichteabhängiger Rekombinationkanäle anzeigt.

Die Experimente bestätigen die theoretisch erhaltenen Ergebnisse [28,95] über die Zunahme Biexzitonen-Bindungsenergie und entsprechende Experimente über die Biexzitonenlumineszenz in CuCl Quantum Dots, die in Refs. [83,84] vorgestellt worden waren. Es ist wichtig anzumerken, daß der Absolutwert der Biexzitonenbindungsenergie um mehr als einen Faktor zwei zunimmt, wenn der Dotradius auf den Wert des Exzitonenradius abnimmt.

Im Gegensatz dazu ist CdSe mit einem größerem Bohr-Radius (so daß sich Nanokristallite herstellen lassen, die kleiner sind) und kleinerer Exzitonen-Bindungsenergie ein Material, mit dem man sehr gut Quantum Dots im Bereich des starken Confinements untersuchen kann. Die Elektronen und Löcher sind hier getrennt quantisiert und die Coulomb-Wechselwirkung wird als Störung behandelt. Berücksichtigt werden muß jedoch die Valenzbandstruktur des Halbleiters auf die Lochzustände, da das Confinement zu einem Mischen der Valenzbandzustände führt. Dies hat eine starke Änderung der Übergangswahrscheinlichkeiten und der größenabhängigen Lagen der Zustände zur Folge. Es sind sowohl Übergänge von angeregten Lochzuständen zum Elektronengrundzustand als auch die Bildung von Zwei-Paar-Zuständen mit Löchern in verschiedenen angeregten Zuständen erlaubt.

Eine zuverlässige Zuordnung der Ein-Paar-Zustände braucht Informationen von verschiedenen experimentellen Methoden, welche eine Größenselektivität ermöglichen. Durch Vergleich der Ergebnisse von PL, PP und PLE-Experimenten konnte für die Energien der niedrigsten Ein-Paar-Zustände eine allgemeine Größenabhängigkeit in den Experimenten — unabhängig vom Herstellungsprozeß — aufgestellt werden. Ein inhärenter experimenteller Fehler existiert durch eine Feinstruktur des $(1S_{3/2}, 1s_e)$ Zustands hervorgerufen durch die Austauschwechselwirkung. In der Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie konnte diese Feinstruktur bei einer sehr kleinen Linienbreite von einigen meV für den niedrigsten Paarzustand aufgelöst werden. Für Quantum Dot Größen unter $R < a_B$ erscheint der $(1P_{3/2}, 1p_e)$ Zustand energetisch viel näher als von der Theorie vorhergesagt. Die Ordnung der optischen Übergänge wird wie folgt vorgeschlagen: $(1S_{3/2}, 1s_e)$, $(2S_{3/2}, 1s_e)$ und $(1P_{3/2}, 1p_e)$. Der $(1S_{1/2}, 1s_e)$ Übergang ist schwach und erscheint wahrscheinlich oberhalb des $(1P_{3/2}, 1p_e)$ Zustands für kleine Radien.

Zwei-Paar-Zustände konnten in der quasi-stationären und der zeitaufgelösten Lumineszenz unter hoher Anregung identifiziert werden. Der Zwei-Paar-Zustand kann leicht in ein Photon und einen Ein-Paar-Zustand zerfallen. Aus dem Vergleich der Gain- und Lumineszenzspektren kann der Gain durch einen Übergang aus Zwei-Paar-Zuständen erklärt werden. In differentieller Absorption können die stimulierten Übergänge aus diesem System als Gain sichtbar gemacht werden, wenn die Besetzung der Zustände invertiert ist. Durch die Vielzahl neuer erlaubter Übergänge wird im Experiment ein breites, quasikontinuierliches Gainspektrum gefunden.