

Ringvorlesung: Mikro- und Nanostrukturen

WS 2005/6

Beiträge von radioaktiven Sonden zur Analyse auf Nanometerskala

Th. Wichert
mit Dank an
Oliver Bäumchen

20.01.2006

Technische Physik, Fakultät 7, Universität des Saarlandes

Inhaltsverzeichnis

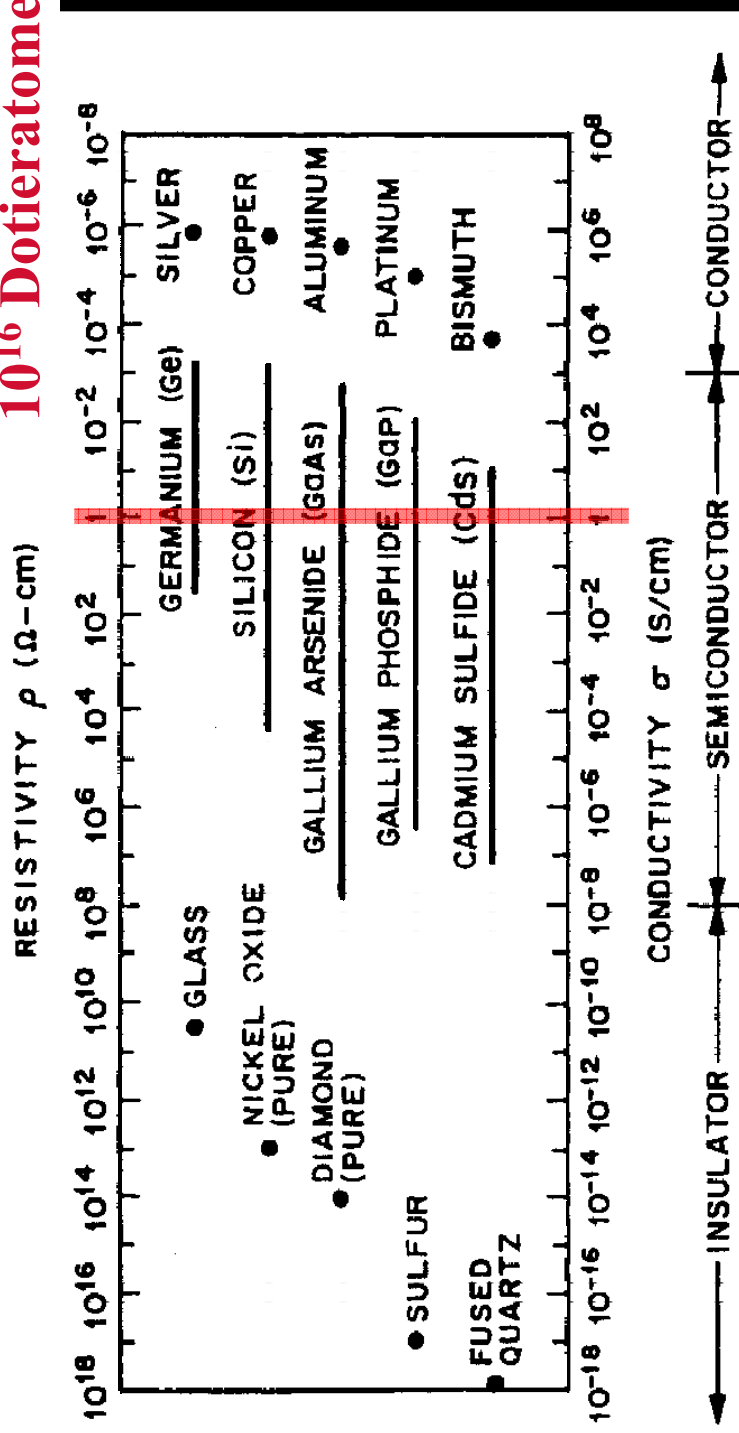
1. Einleitung
2. Halbleiter
3. Photolumineszenz - Spektroskopie
4. Anwendung I
'Grüne Bande' in ZnO
5. Anwendung II
Dotierung von nano-ZnO

1. Einleitung

1.1. Einführung und Begriffsklärung

„Halbleiter (elektrisch)“

**1 Ω -cm entspricht
 10^{16} Dotieratomen**

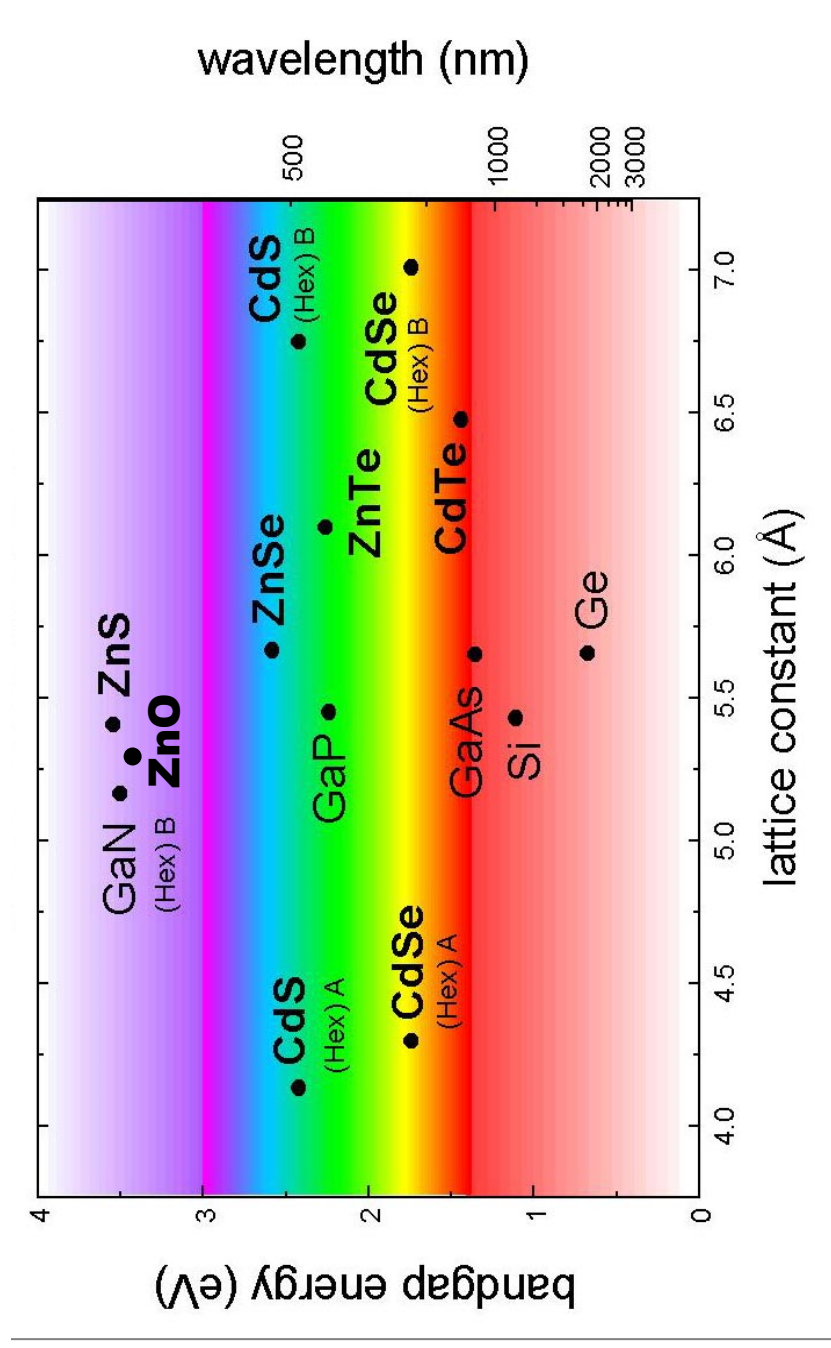


26 Größenordnungen

1. Einleitung

1.1. Einführung und Begriffsklärung

„Halbleiter (optisch)“

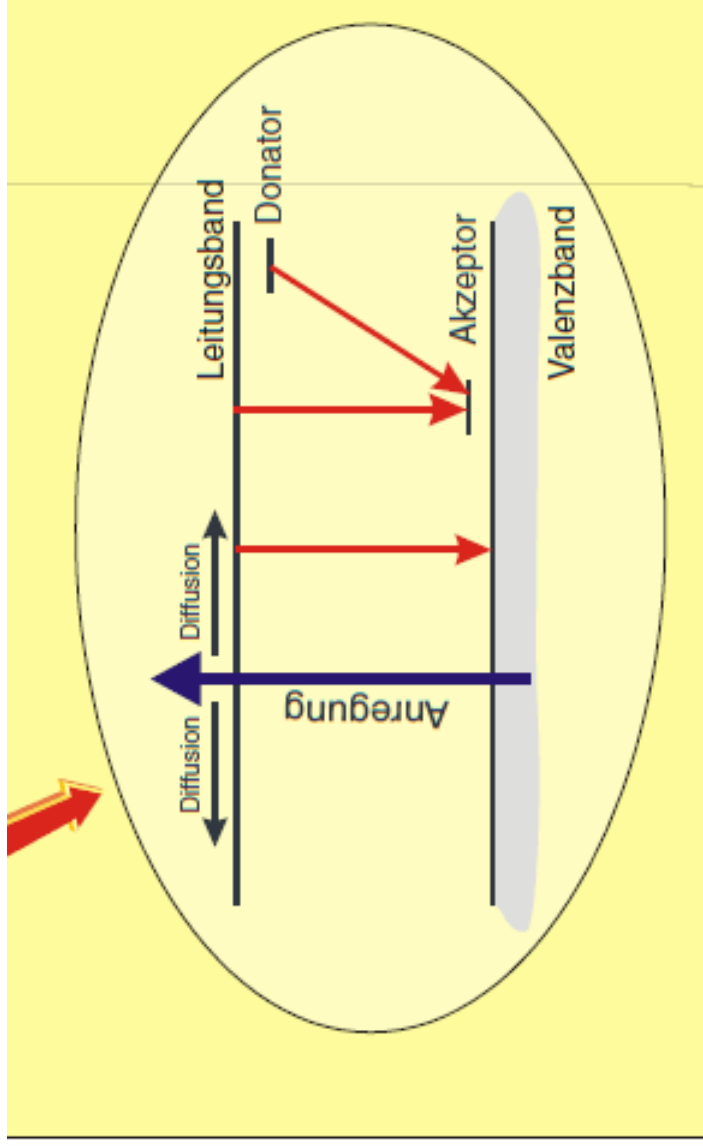


1. Einleitung

1.1. Einführung und Begriffsklärung

„Lumineszenz“

*Emission von Licht beim Übergang angeregter Zustände
in energetisch tiefere Zustände*



2. Theorie

2.1. Bändermodell

Motivation

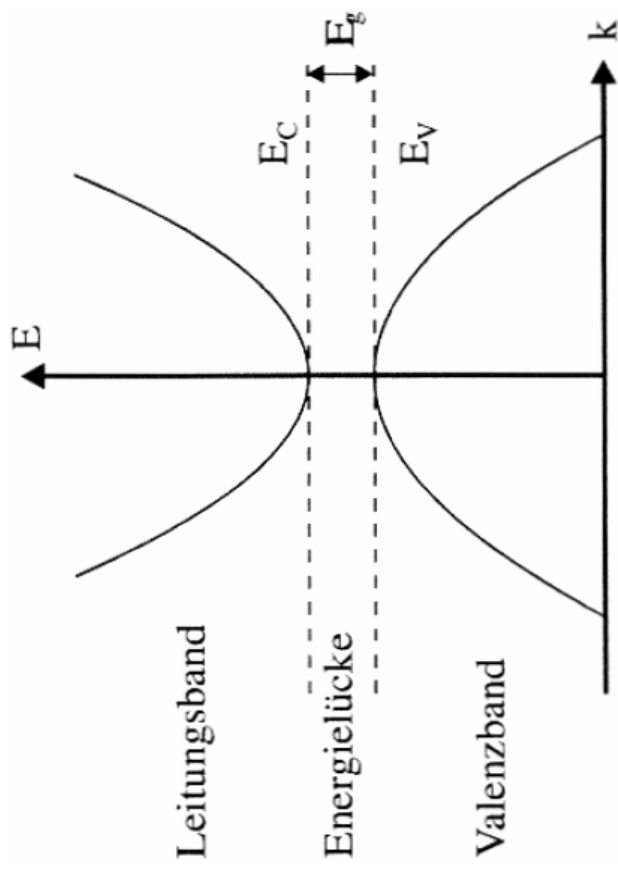
• *Anwendung der PL-Spektroskopie* → *Elektronische Struktur von Halbleitern*

• *Verständnis von Bandstruktur und Defekten in Halbleitern*

→ *Leitungsband [LB]*

→ *Valenzband [VB]*

→ *Bandlücke*



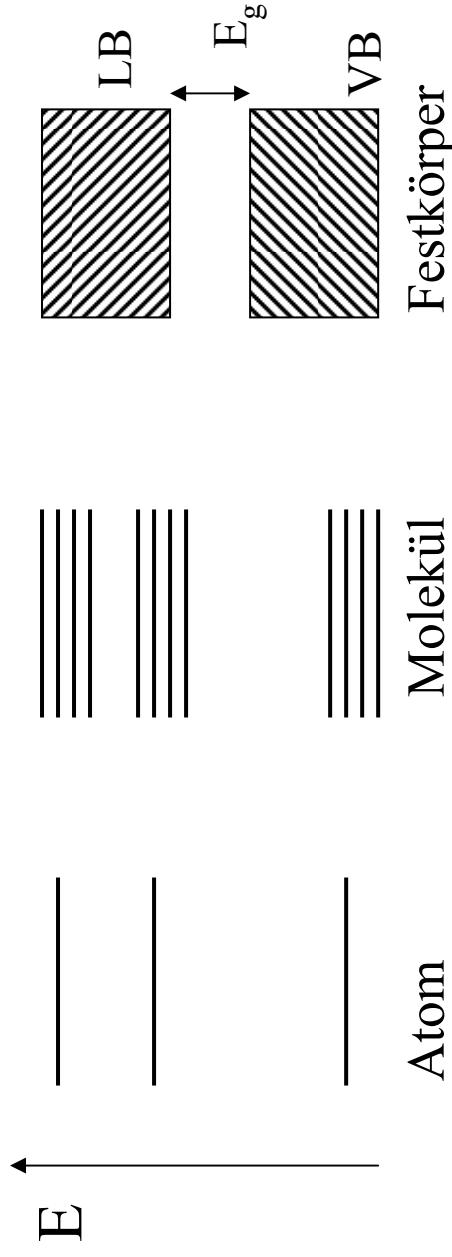
2. Theorie

2.1. Bändermodell

Vereinfachte Bandstruktur

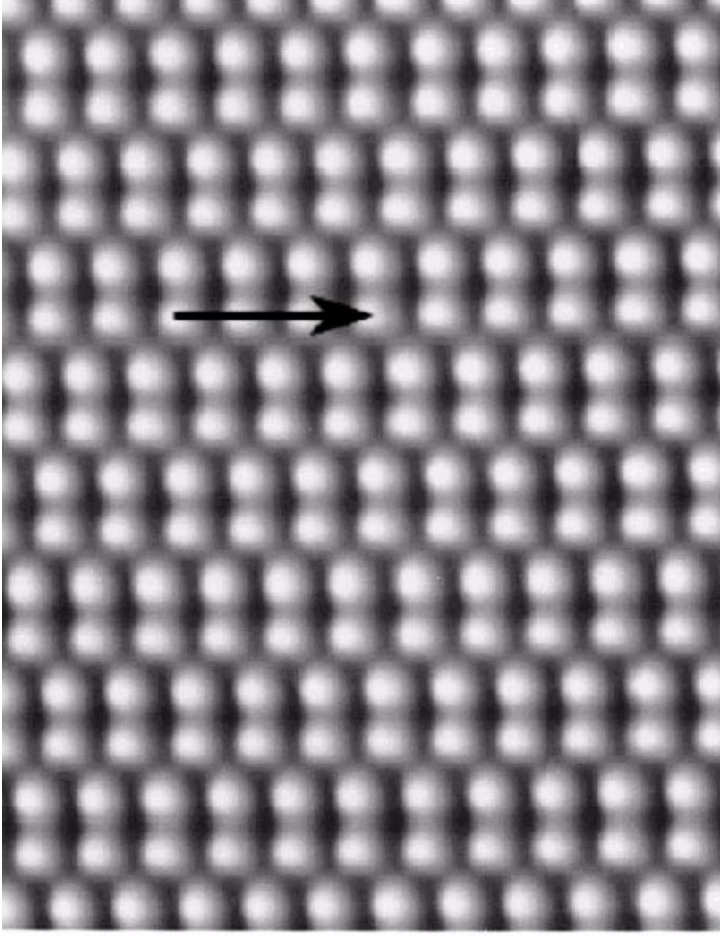
- Einzelnes Atom $\longrightarrow$ diskrete Energieniveaus
- Annäherung mehrerer Atome $\longrightarrow$ Aufspaltung der Energieniveaus

$\Rightarrow$ quasikontinuierliche Energieverteilung (*Bänder*)



Der Trick:

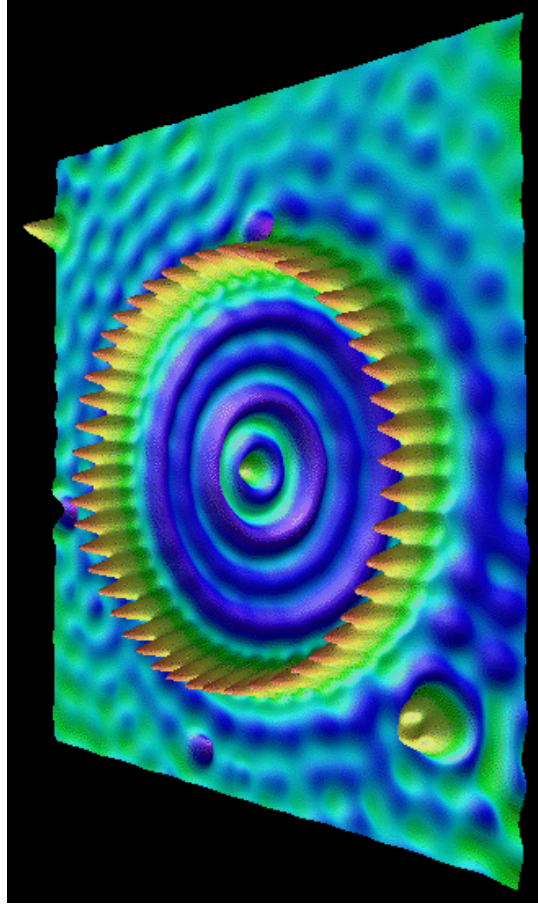
- 1.) Atome bilden ein regelmäßiges Gitter im Halbleiter. (v. Laue, 1912; Nobelpreis, 1914)



Der Trick:

- 1.) Atome bilden ein regelmäßiges Gitter im Halbleiter. (v. Laue, 1912; Nobelpreis, 1914)
- 2.) Elektronen können als Teilchen oder als Welle beschrieben werden.

(de Broglie, Nobelpreis 1929)



2. Theorie

2.1. Bändermodell

Verhalten von Elektronen im Festkörper

=> *Quantenmechanik*

Modell des freien Elektrons

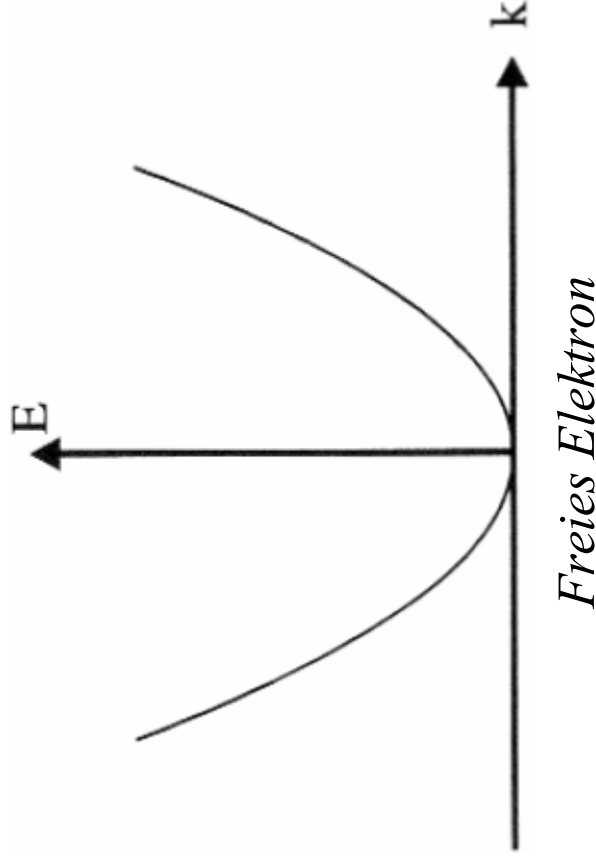
- kontinuierliche Energieverteilung

$$E_k = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

- Impuls

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

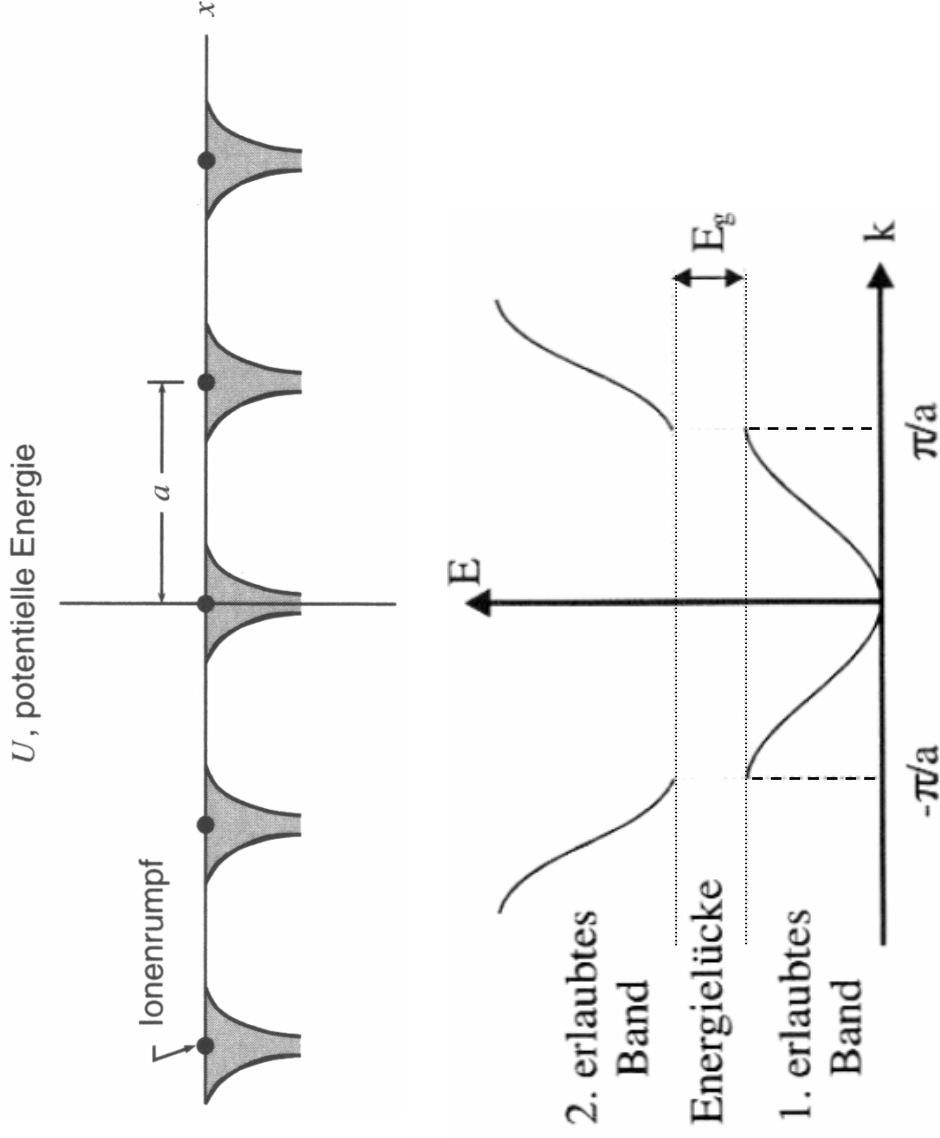
$\vec{k}$: Wellenzahlvektor



2. Theorie

2.1. Bändermodell

Festkörper mit periodischem Gitter

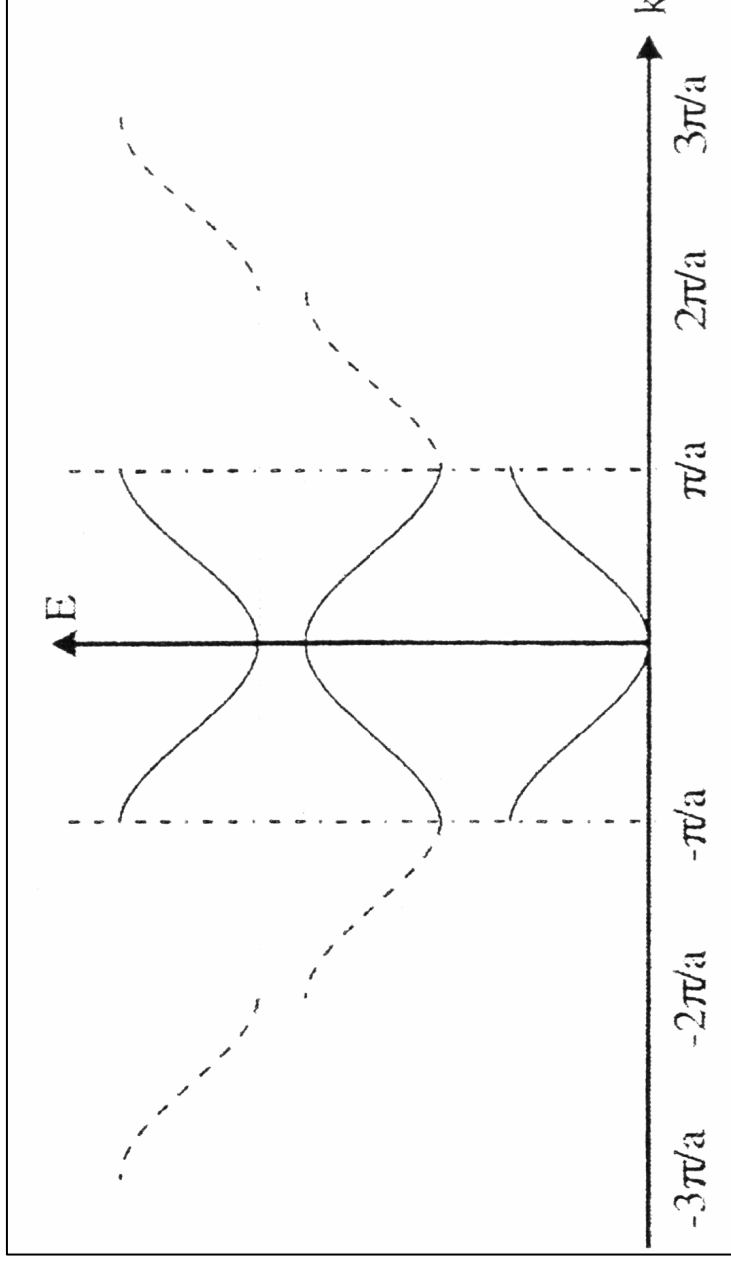


2. Theorie

2.1. Bändermodell

Reduziertes Zonenschema

- Beschränkung auf erste Brillouinzone $[-\pi/a, \pi/a]$
- Verschieben der $E(k)$ -Äste um $2n\pi/a$



2. Theorie

2.2. Halbleiter

Halbleiter-Klassifizierung

1.) *Elementarhalbleiter*

Si, Ge

Verbindungshalbleiter

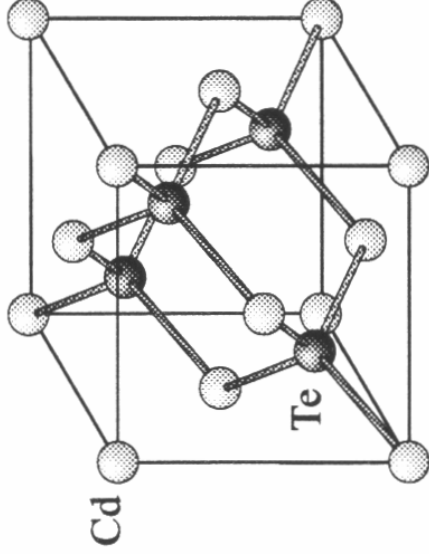
III-V: GaAs *II-VI*: ZnO

2.) *Direkte Halbleiter* (GaAs, ZnO)

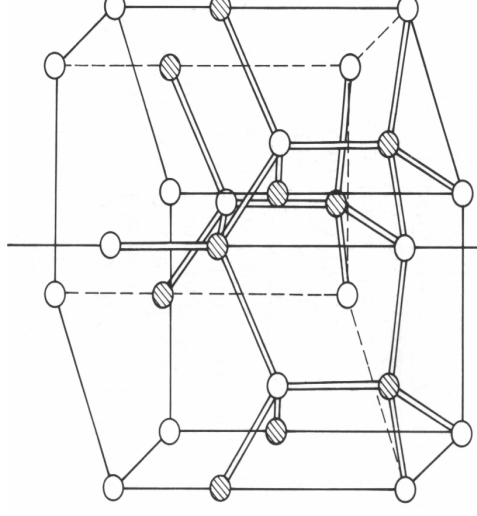
Indirekte Halbleiter (Si, Ge)

3.) *Diamant / ZnS - Kristallstruktur*

Si, Ge / CdTe, GaAs



Wurtzit-Kristallstruktur (ZnO)

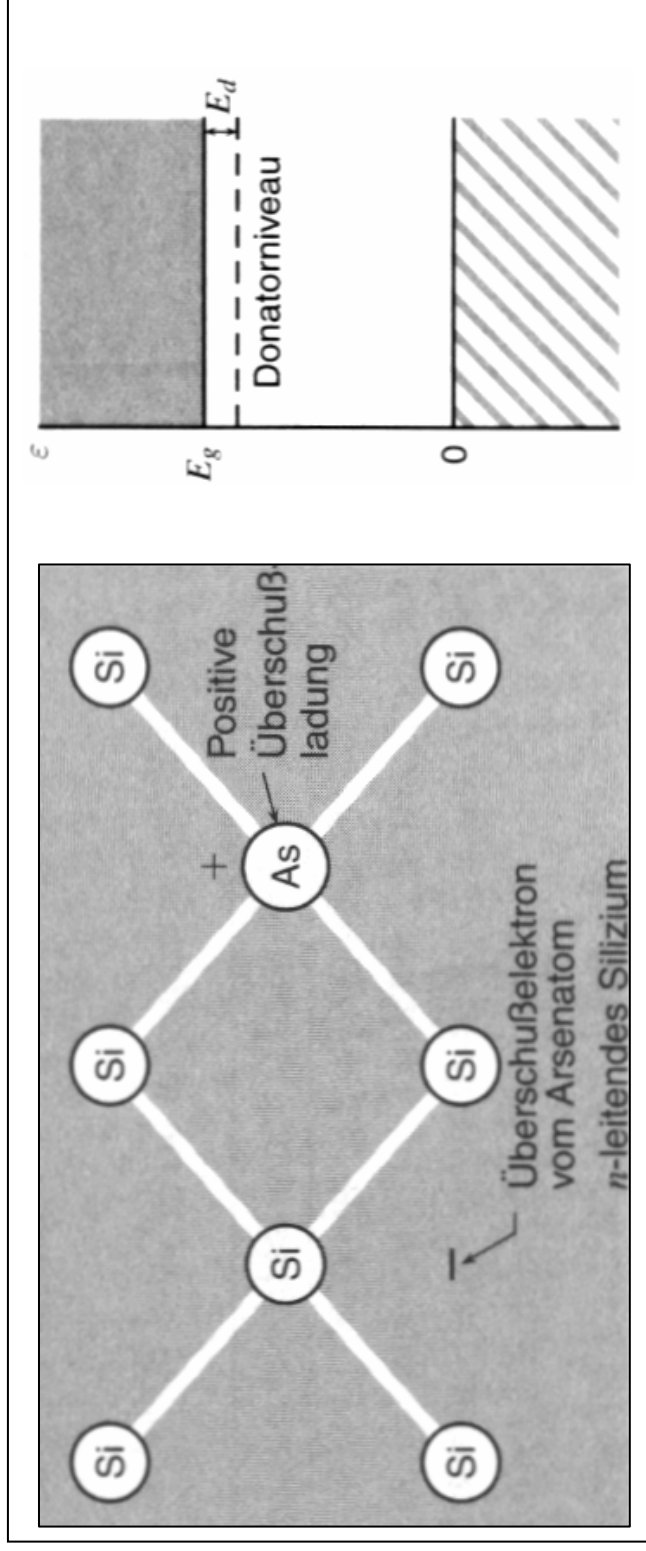


2. Theorie

2.3. Störstellen

Donatoren

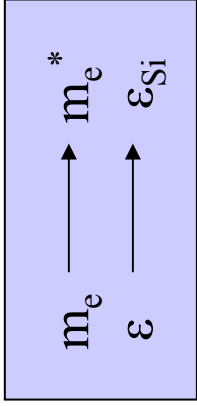
- *Beispiel* : Silizium dotiert mit Arsen
- Überschusselektron schwach gebunden
- Ionisierung : *Abgabe des Elektrons ans Leitungsband*



2. Theorie

2.3. Störstellen

- *Energiezustände* : Analogie zum H-Atom (Bohr) ($E_D = 13,6 \text{ eV}$)



$$\longrightarrow E_D = \frac{e^4 m_e^*}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_{Si}\hbar)^2} \frac{1}{n^2}$$

$$E_D = \frac{e^4 m_e^*}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_{Si}\hbar)^2}$$

- *Ionisierungsenergie* :

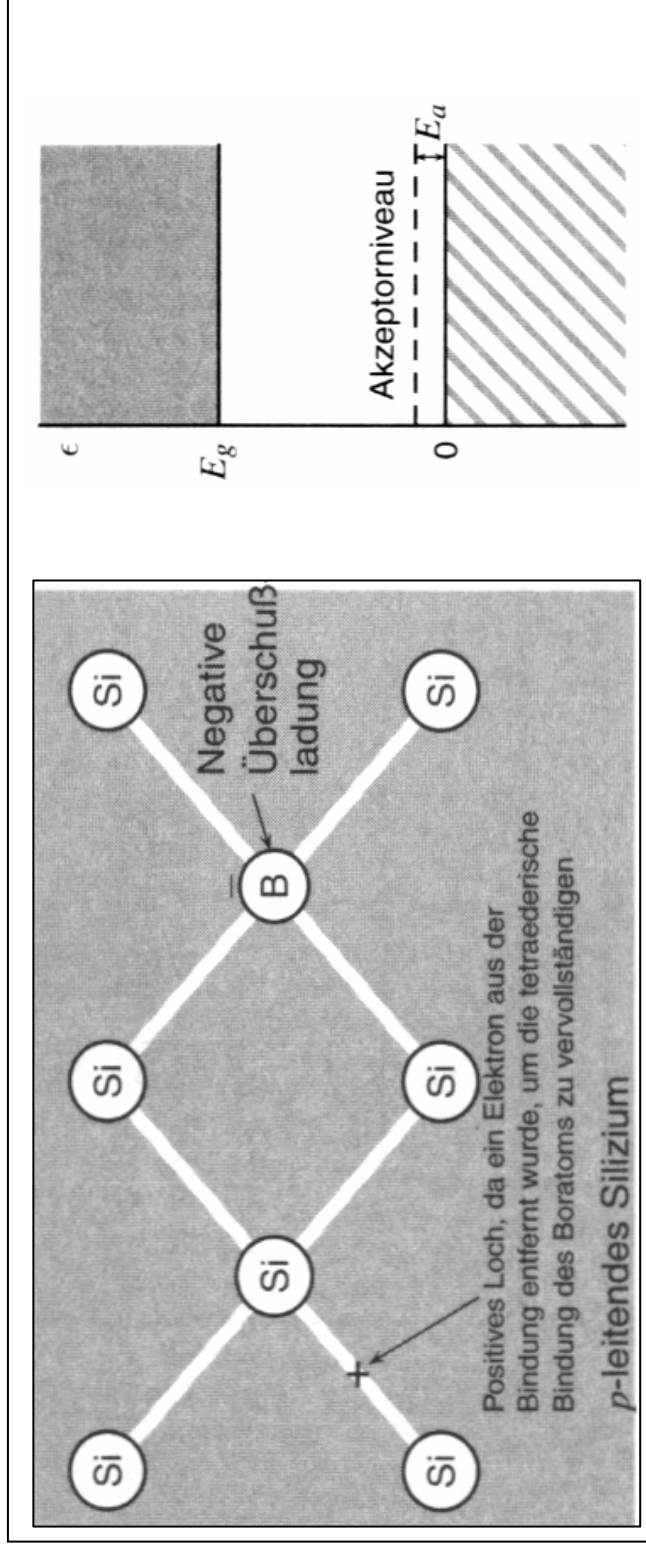
	Theorie	P	As	Sb
Si	29,8 meV	45 meV	49 meV	39 meV
Ge	9,05 meV	12 meV	12,7 meV	9,6 meV

2. Theorie

2.3. Störstellen

Akzeptoren

- *Beispiel* : Silizium dotiert mit Bor
- Loch schwach gebunden
- Ionisierung : *Freisetzen eines Lochs im Valenzband*



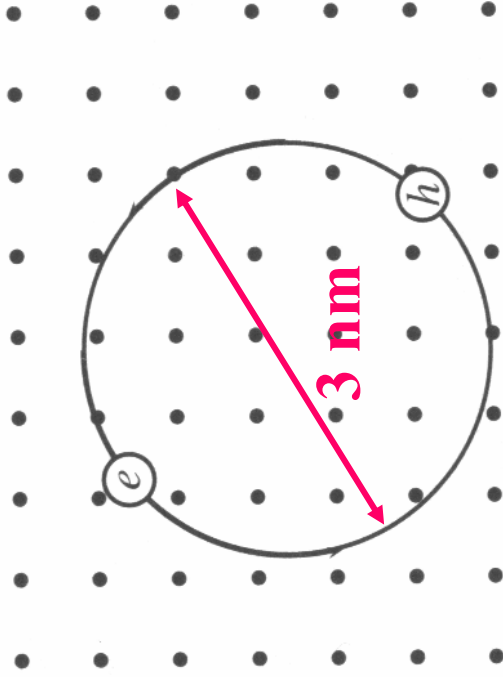
2. Theorie

2.4. Exzitonen

Freie Exzitonen (FX)

- Absorption eines Photons $\longrightarrow$ Erzeugung : Elektron-Loch-Paar
- Coulomb-WW : Elektron (LB) – Loch (VB) $\longrightarrow$ neutrales Teilchen
- Analogie zu H-Modell (siehe Donatoren, Akzeptoren) :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$



$$E_{Exz}^{Bind} = \frac{e^4 \mu}{2(4\pi\epsilon_{HL}\epsilon_0\hbar)^2 n^2}$$

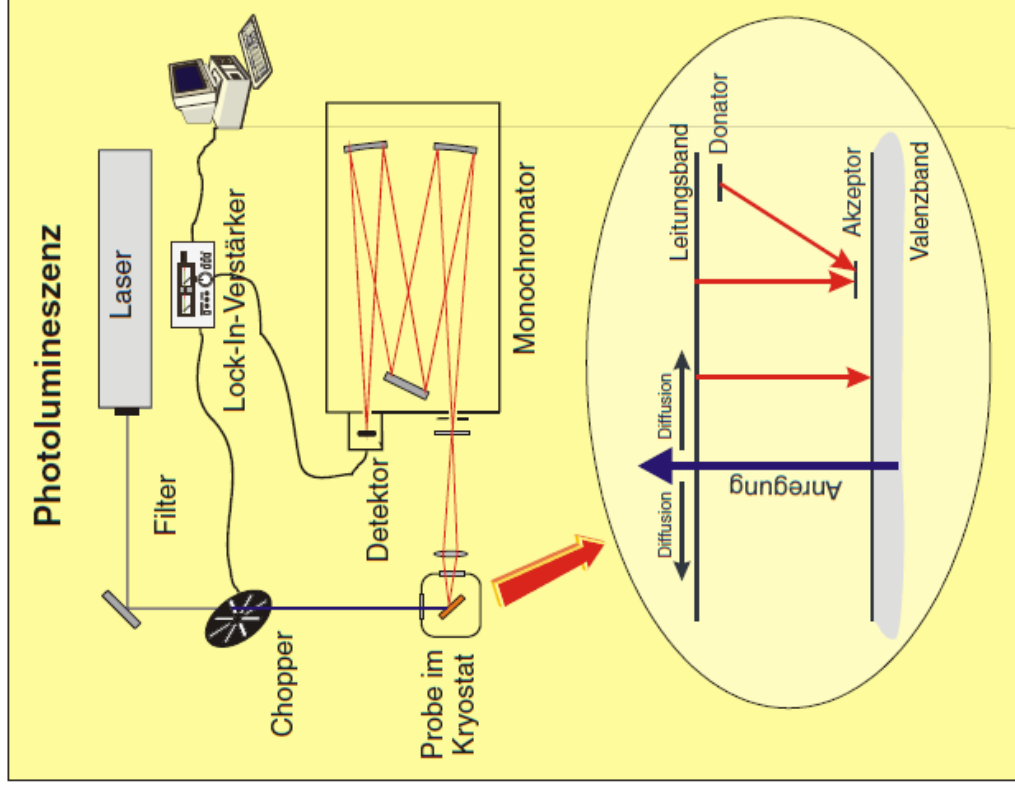
μ : reduzierte eff. Masse d. Exzitons

ϵ_{HL} : Dielektrizitätskonstante des HL

Si	Ge	GaAs	CdSe
14,7 meV	4,15 meV	4,2 meV	15 meV

3. Photolumineszenz

3.1 Apparativer Aufbau



Aufbau eines PL-Experiments

- Laser
- Kryostat
- Gittermonochromator
- Detektor

3. Photolumineszenz

3.1 Apparativer Aufbau

Aufbau eines PL-Experiments



- Laser
- Kryostat
- Gittermonochromator
- Detektor

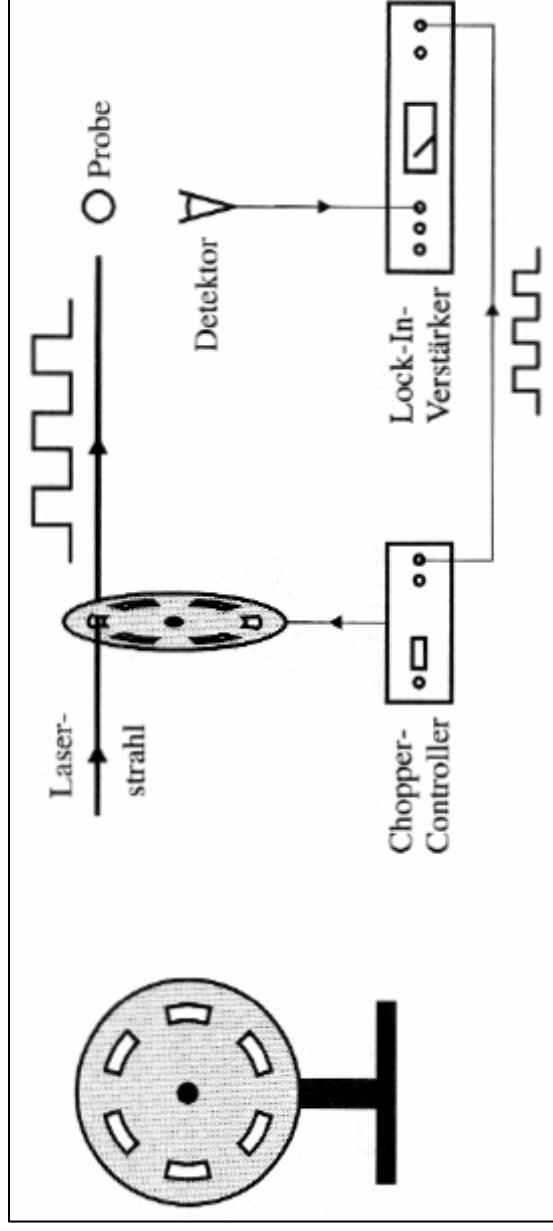
3. Photolumineszenz

3.1 Apparativer Aufbau

Lock – In – Technik

Ziel : Signal-Rausch-Verhältnisses / Filterung von Störeinflüssen

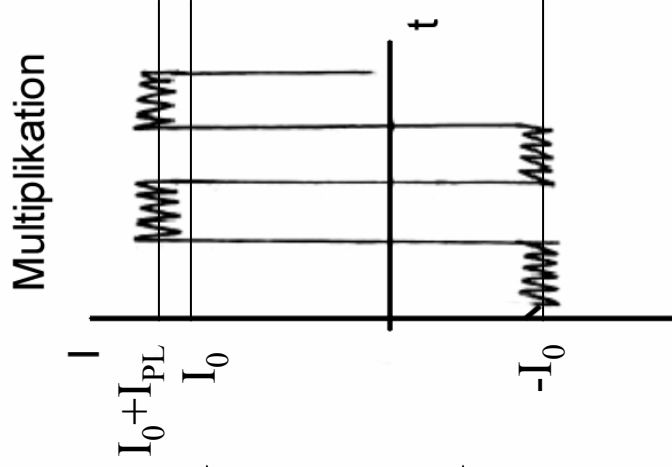
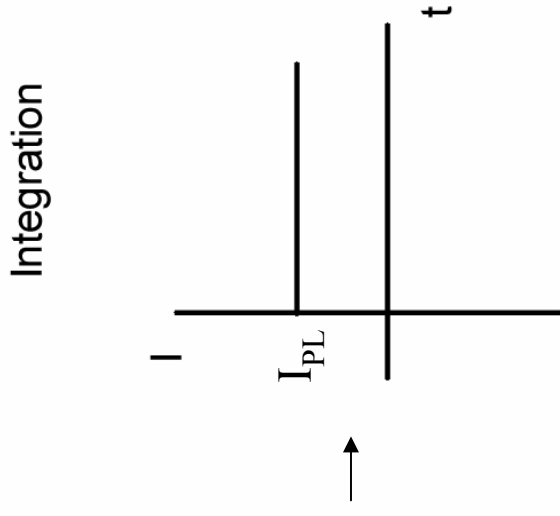
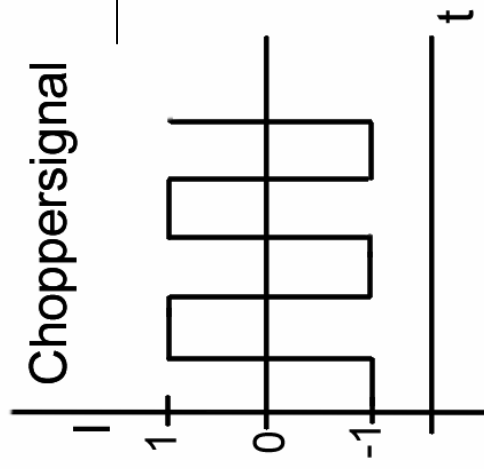
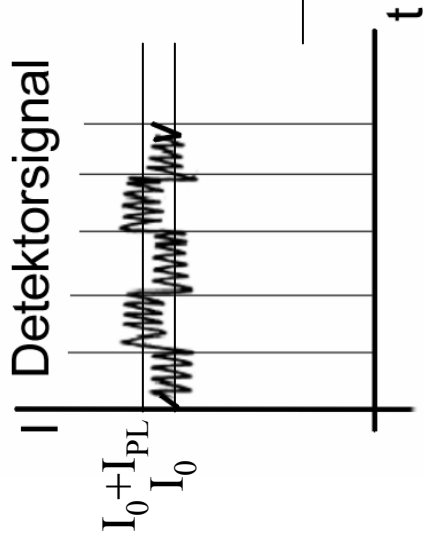
- Chopper : Periodische Modulation des Laserlichts / Referenzsignal
- Lock-In-Verstärker : Multiplikation / Integration → Verstärkung d. Signals



3. Photolumineszenz

3.1 Apparativer Aufbau

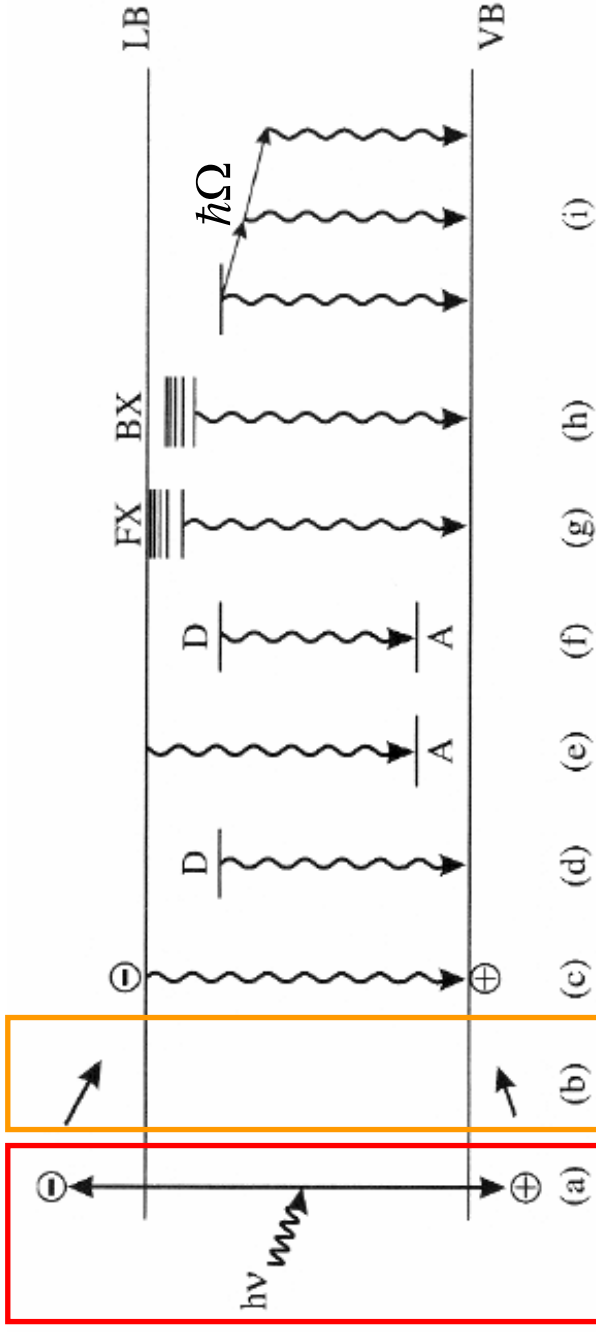
Lock – In – Verstärker



3. Photolumineszenz

3.2 Rekombinationswege

Rekombinationswege



(a) *Anregung*

Elektron-Loch-Paar

(b) *Relaxation zu den Bandkanten*

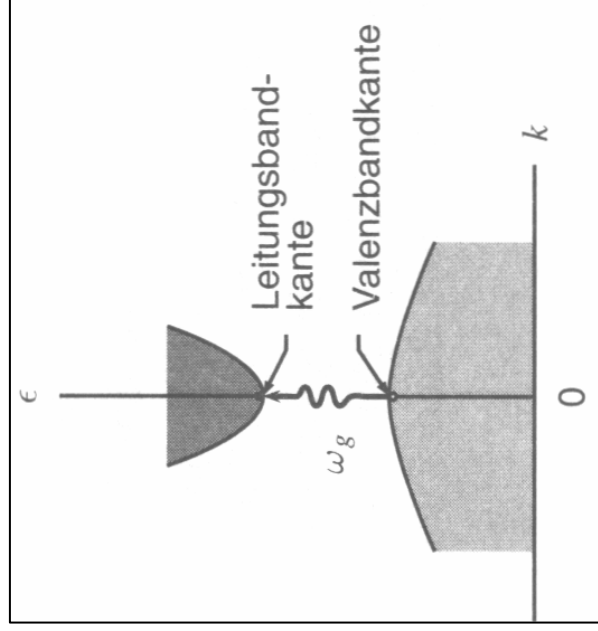
Wärmeabgabe an HL

3. Photolumineszenz

3.2 Rekombinationswege

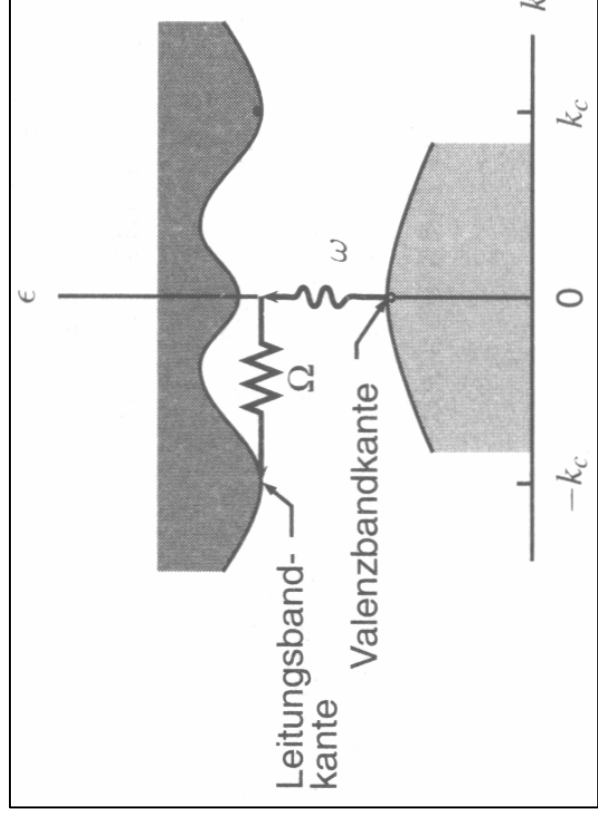
(c) (e,h)-Übergang:

direkter Halbleiter



$$\hbar\omega_g = E_g$$

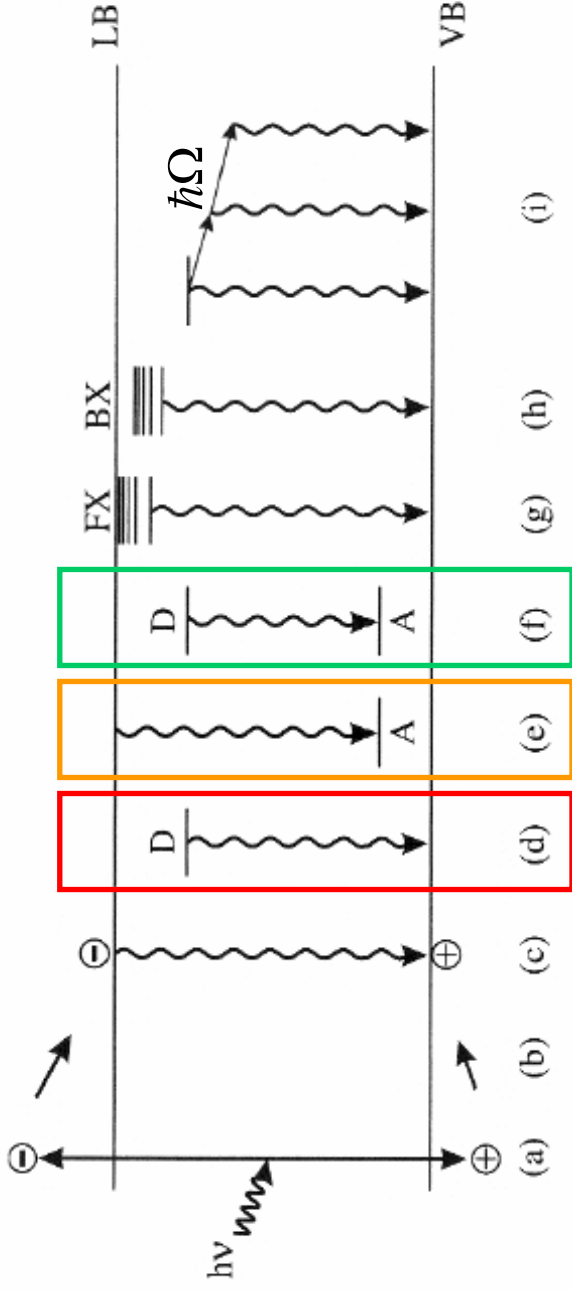
indirekter Halbleiter



$$\hbar\omega = E_g - \hbar\Omega$$

3. Photolumineszenz

3.2 Rekombinationswege



(d) *(D,h)*-Übergang

(e) *(e,A)*-Übergang

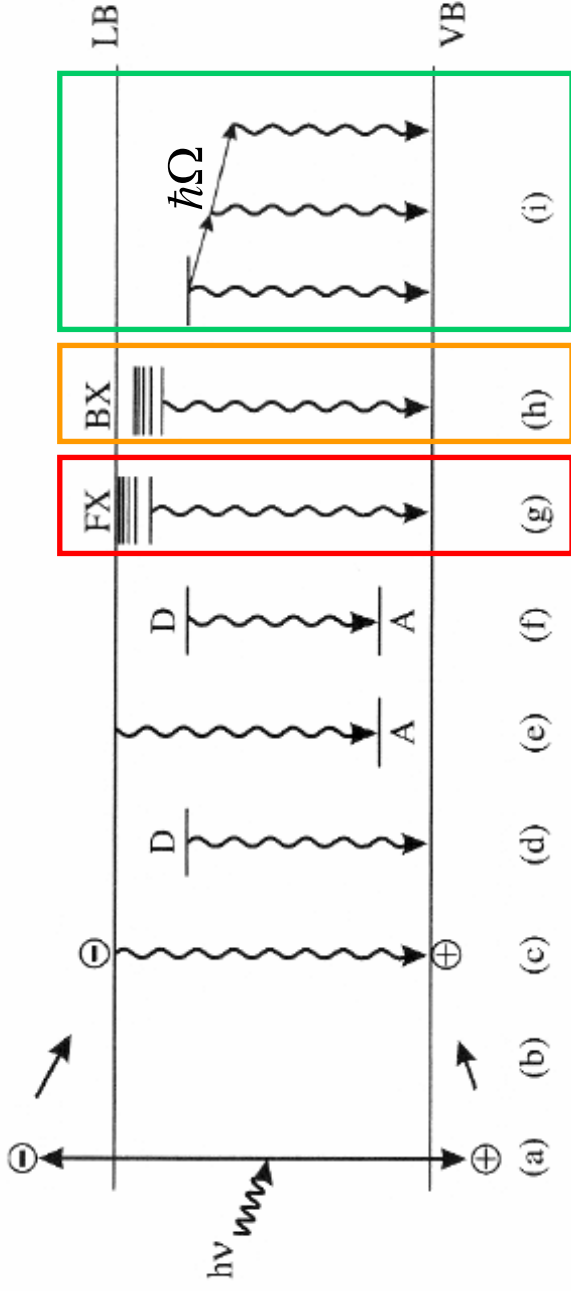
(f) *DAP*-Übergang :

$$E_{DAP} = E_g - E_A - E_D + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{D-A}}$$

r_{D-A} : Donator-Akzeptor-Abstand

3. Photolumineszenz

3.2 Rekombinationswege



(i) Phononenrepliken :

z.B. (D,h) -Übergang

(g) *Freie Exzitonen (FX)*

(h) *Gebundene Exzitonen (BX)*

$$\hbar\omega = E_g - E_D - n\hbar\Omega$$

3. Photolumineszenz

3.3 Anwendungen

Abhängigkeit der Intensität der PL-Linien von der Temperatur

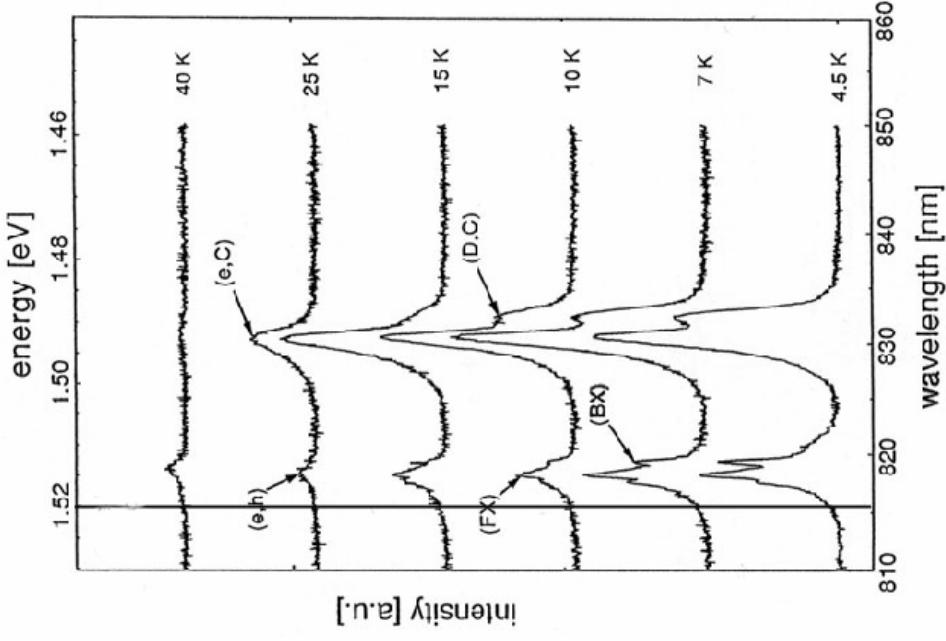
Beispiel : GaAs

Änderungen bei Temperaturerhöhung :

- Abnahme der *BX*-Linie
- Abnahme der *FX*-Linie
- 40 K : *(e,h)*-Linie übrig

Akzeptor : Kohlenstoff (C)

- Abnahme der *(D,C)*-Linie
- Abnahme der *(e,C)*-Linie

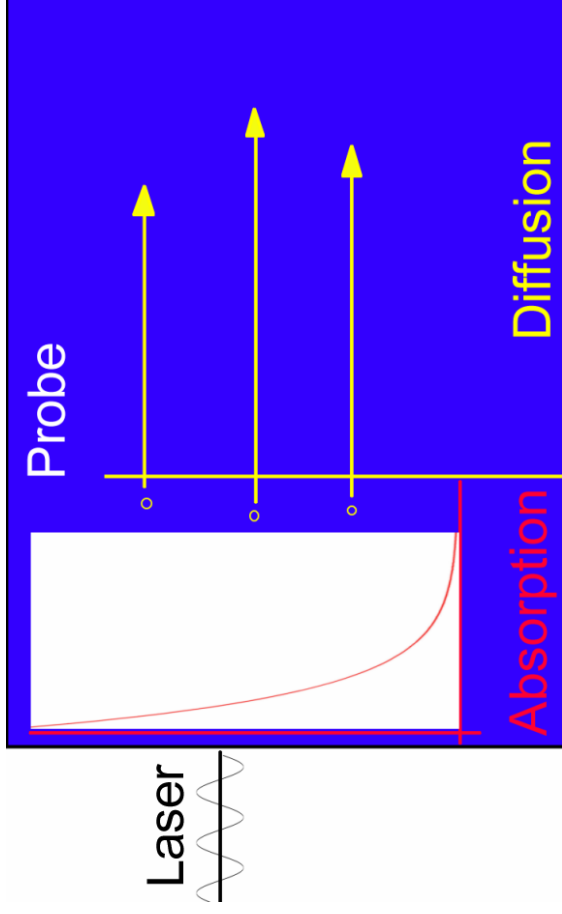


Kerle T. : *Photolumineszenzuntersuchungen von GaAs nach Schwerionenimplantation* , Laborbericht, Univ. Konstanz (1994)

3. Photolumineszenz

3.3 Anwendungen

Detektierbare Schichtdicken



- *Absorption des Laserlichts (nm-Bereich)*
- *Diffusion der Ladungsträger (µm-Bereich)*

- Typische Diffusionslängen :

CdTe	ZnTe	ZnSe
0,2-5 µm	0,3-13 µm	0,1-1,2 µm

3. Photolumineszenz

3.3 Anwendungen

5. Defektidentifikation durch Dotierung mit radioaktiven Isotopen

- chemische Zuordnung von Defektenstellen möglich
- zeitliche Änderung von PL-Linien

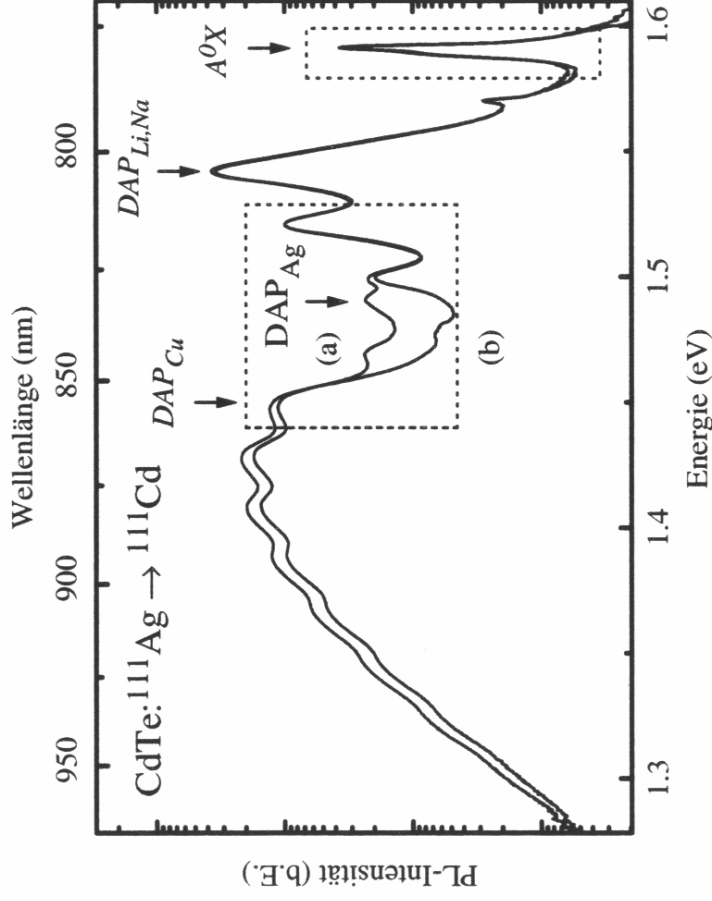
Beispiel : CdTe dotiert mit ^{111}Ag

β^- - Zerfall : $t_{1/2}(^{111}\text{Ag}) = 178,8 \text{ h}$



⇒ Abnahme der Ag-Banden

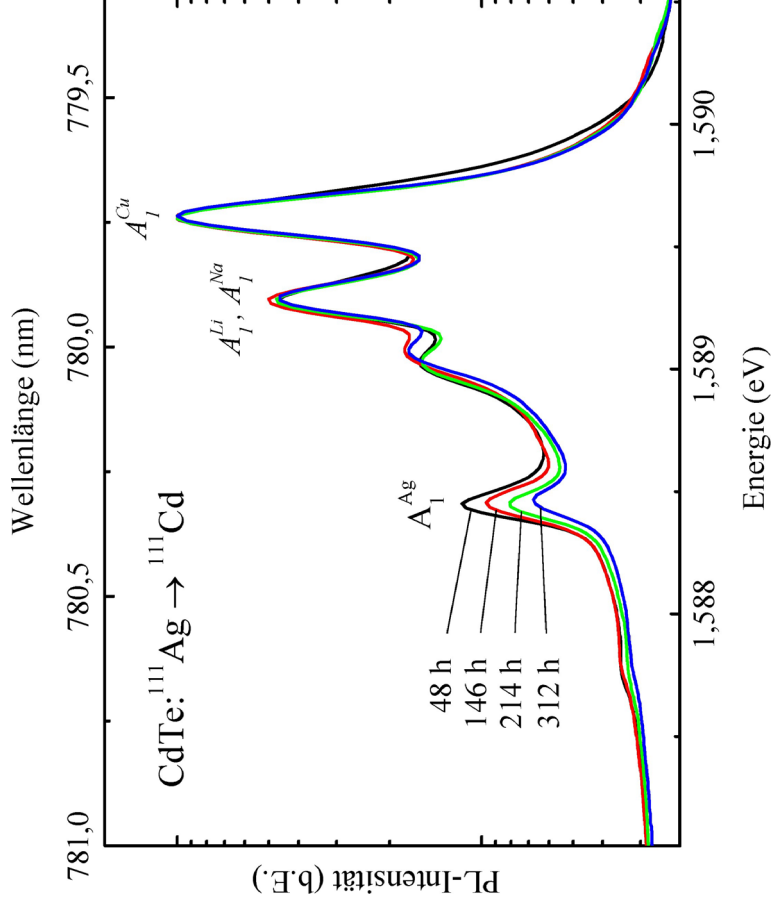
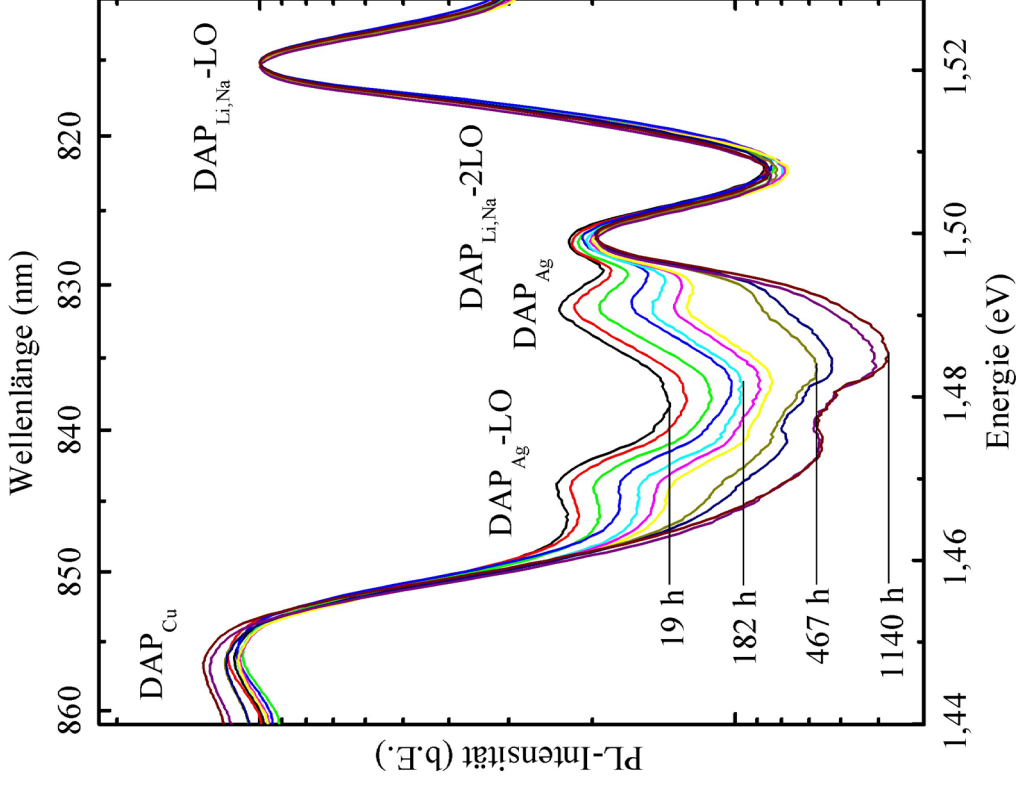
⇒ Zuordnung von $E_A = 108 \text{ meV}$ zu Ag_{Cd}



J. Hamann et al. , Applied Physics Letters **72** , 3029 (1998)

3. Photolumineszenz

3.3 Anwendungen



3. Photolumineszenz

3.3 Anwendungen

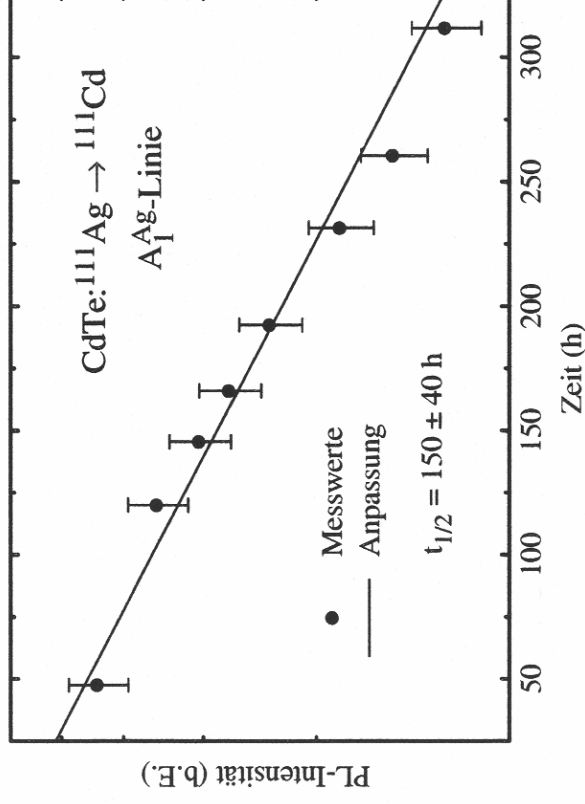
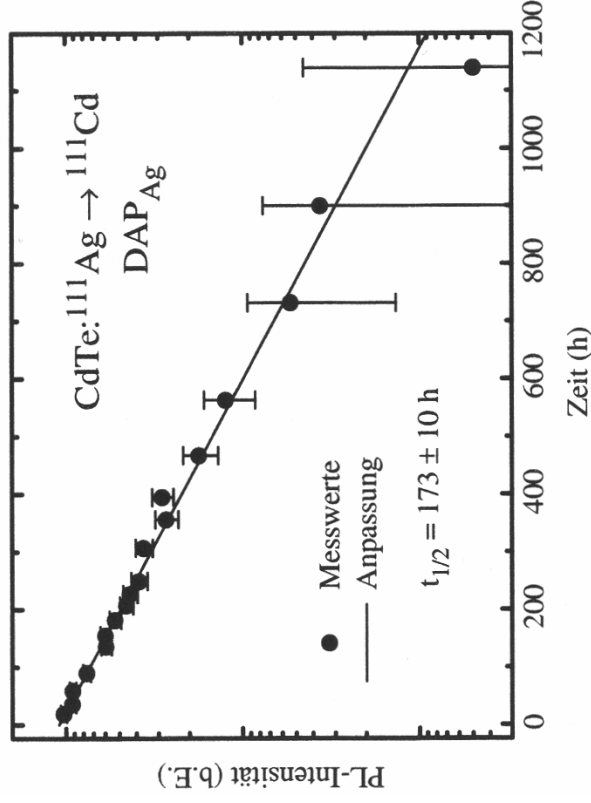
- Radioaktives Zerfallsgesetz

$$N^{Ag}(t) = N_0^{Ag} e^{-\lambda t}$$

$$N^{Cd}(t) = N_0^{Cd} (1 - e^{-\lambda t})$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$t_{1/2}(^{111}\text{Ag}) = 178,8 \text{ h}$$



3. Zusammenfassung

Wichtige Aspekte der PL-Spektroskopie

- Voraussetzung : *Bandlücke (Isolatoren und Halbleiter)*
 - Halbleiter : Bandlücke im Bereich von IR bis UV
 - Isolatoren : sehr hohe Anregungsenergien notwendig
- Untersuchte Schichtdicke : *erste μm der Probe detektierbar*
- Anwendung : *Elektronische Struktur eines Festkörpers*
 - z.B. - Defektidentifikation mittels radioaktiver PL
 - Bestimmung der Bandlückenenergie

3. Zusammenfassung

- Nachteile :

- Nur strahlende Defekte nachweisbar

- Vorteile :

- **Einfache Durchführbarkeit**
- **Zerstörungsfrei**
- **Anwendbarkeit bei allen Halbleitern**
- **Standardisiertes Verfahren**
=> Vergleichsmöglichkeit
- **Sehr empfindliche Messmethode**
=> geringe Defektkonzentrationen detektierbar
(1 Defektatom pro 10 Milliarden Atome)

4. Anwendung I

,Grüne Bande‘ im ZnO



UNIVERSITÄT
DES
SAARLANDES



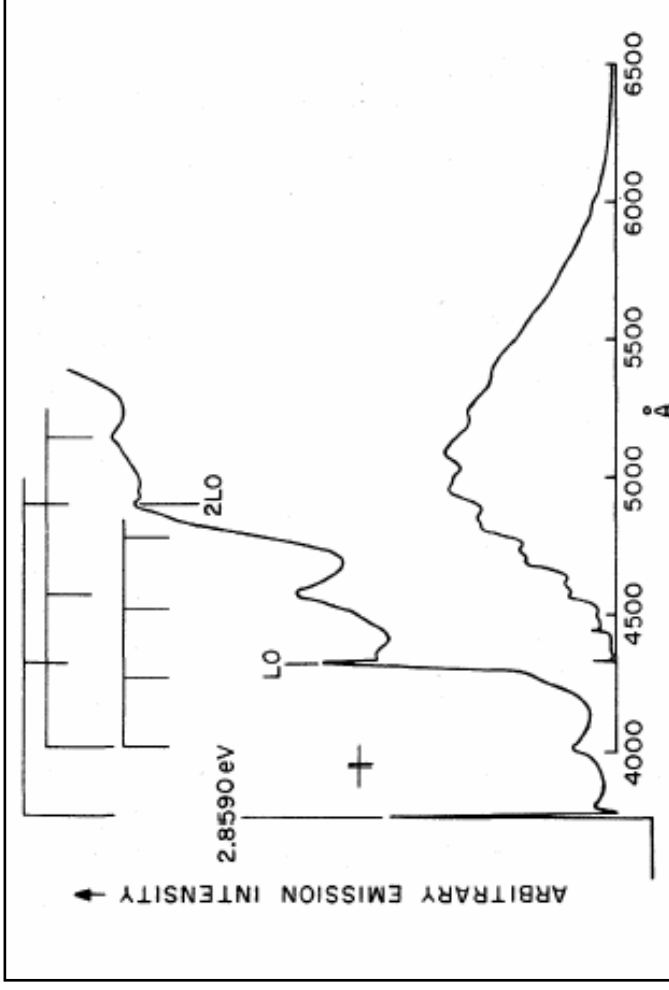
bmb+f - Förderschwerpunkt
Kondensierte Materie
Nukleare Sonden + Ionen
Großgeräte der physikalischen
Grundlagenforschung





ZnO – Rätsel der Grünen Bande

Grüne Bande in ZnO



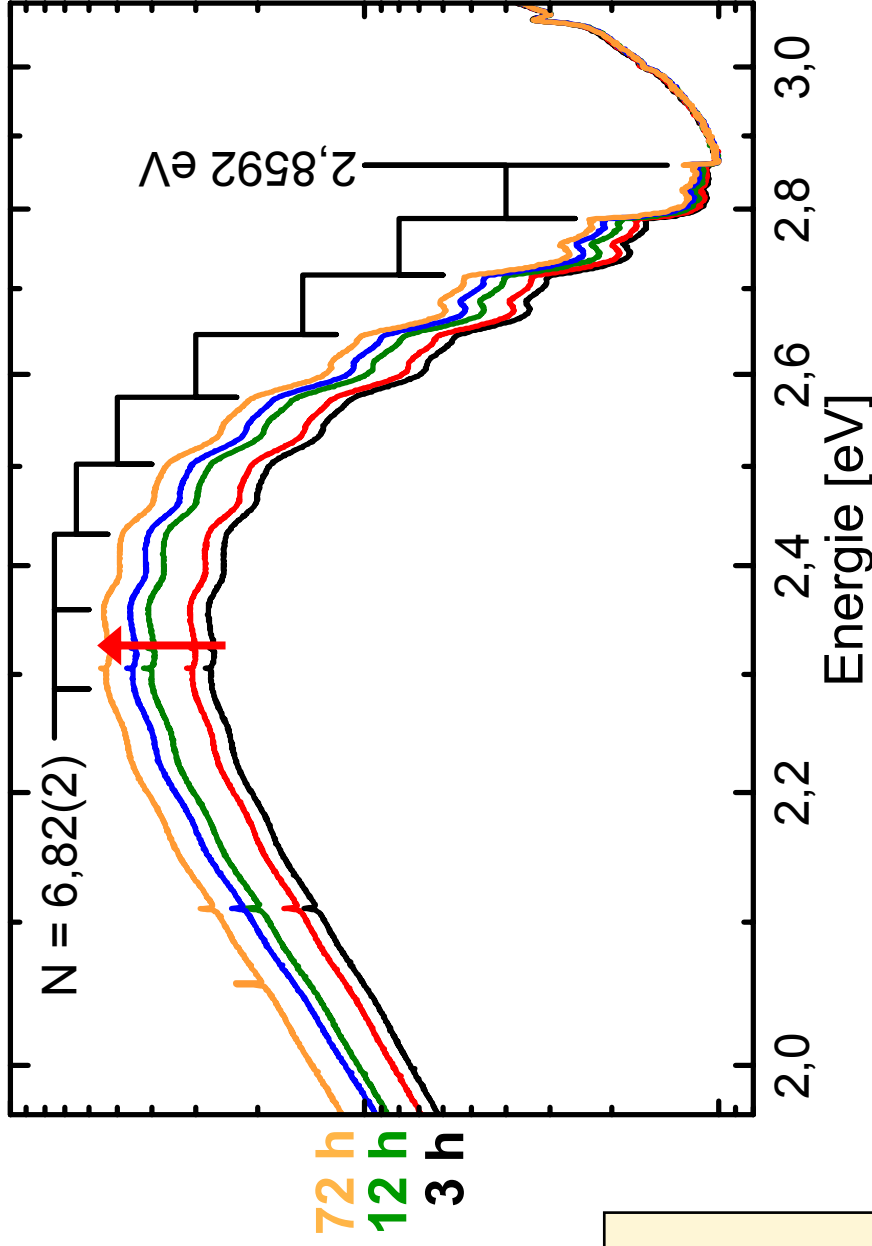
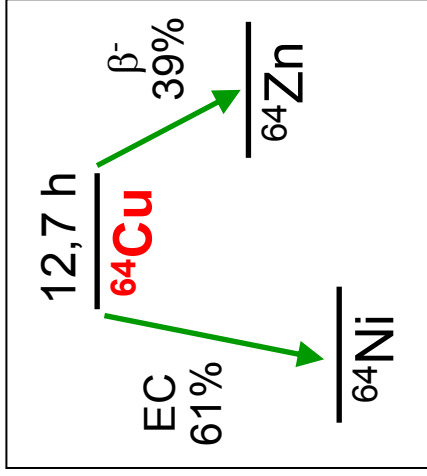
R. Dingle,
Phys. Rev. Lett. **23**, 579 (1969)

Erklärungen für „grüne Bande“ in der Literatur:

- Cu - Fremdatome → Radioaktive Isotope
- Leerstellen (V_O , V_{Zn})



PL-Signale von $^{64}\text{Cu} \rightarrow (^{64}\text{Ni}, ^{64}\text{Zn})$ in ZnO



ZnO: Grüne Bande

Literatur

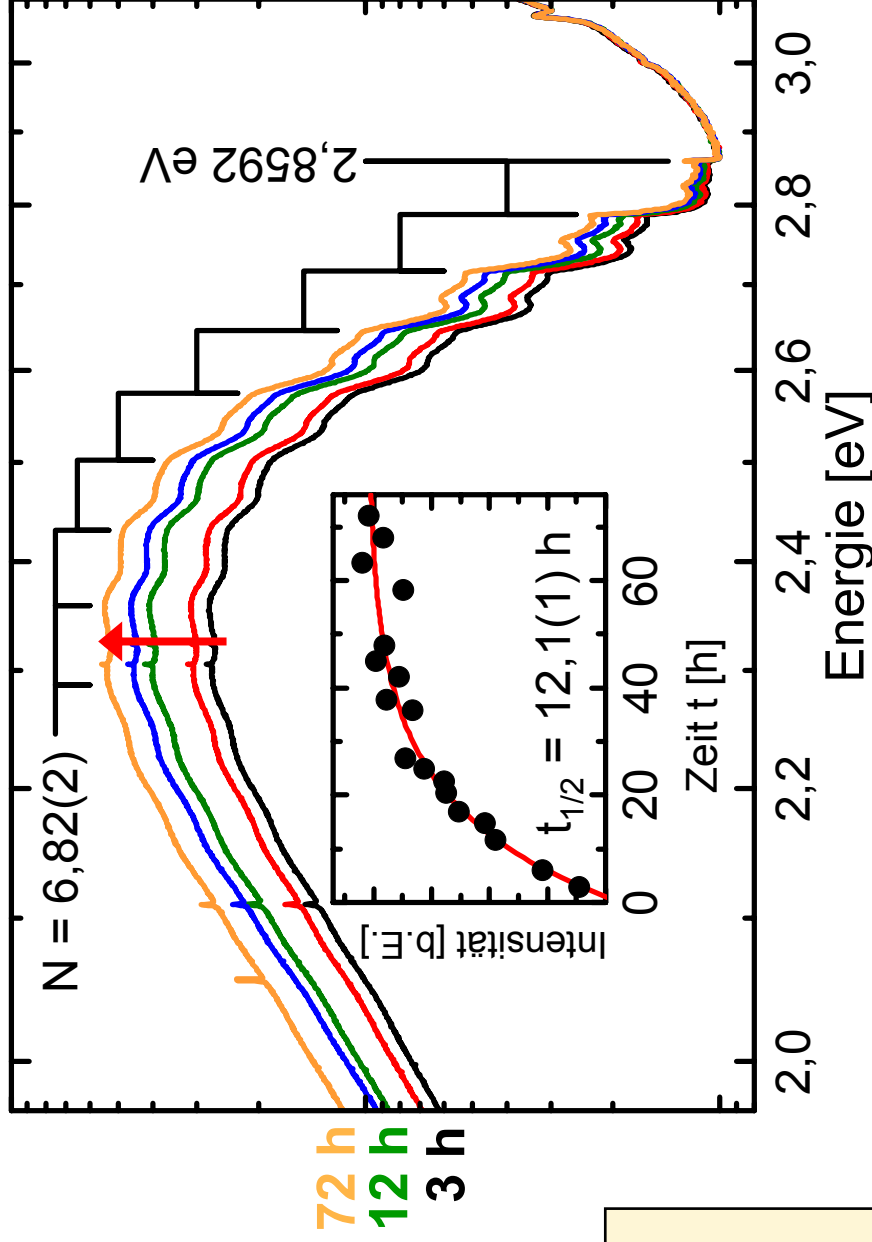
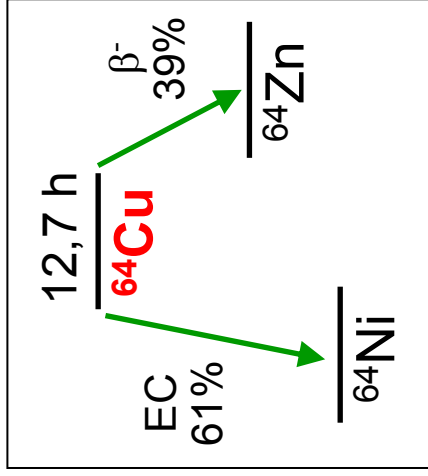
- Cu - Defekte
- Leerstellen

ISOLDE / CERN:

- $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bei 60 keV
- 1073 K, 30 min, O_2



PL-Signale von $^{64}\text{Cu} \rightarrow (^{64}\text{Ni}, ^{64}\text{Zn})$ in ZnO



ZnO: Grüne Bande

Literatur

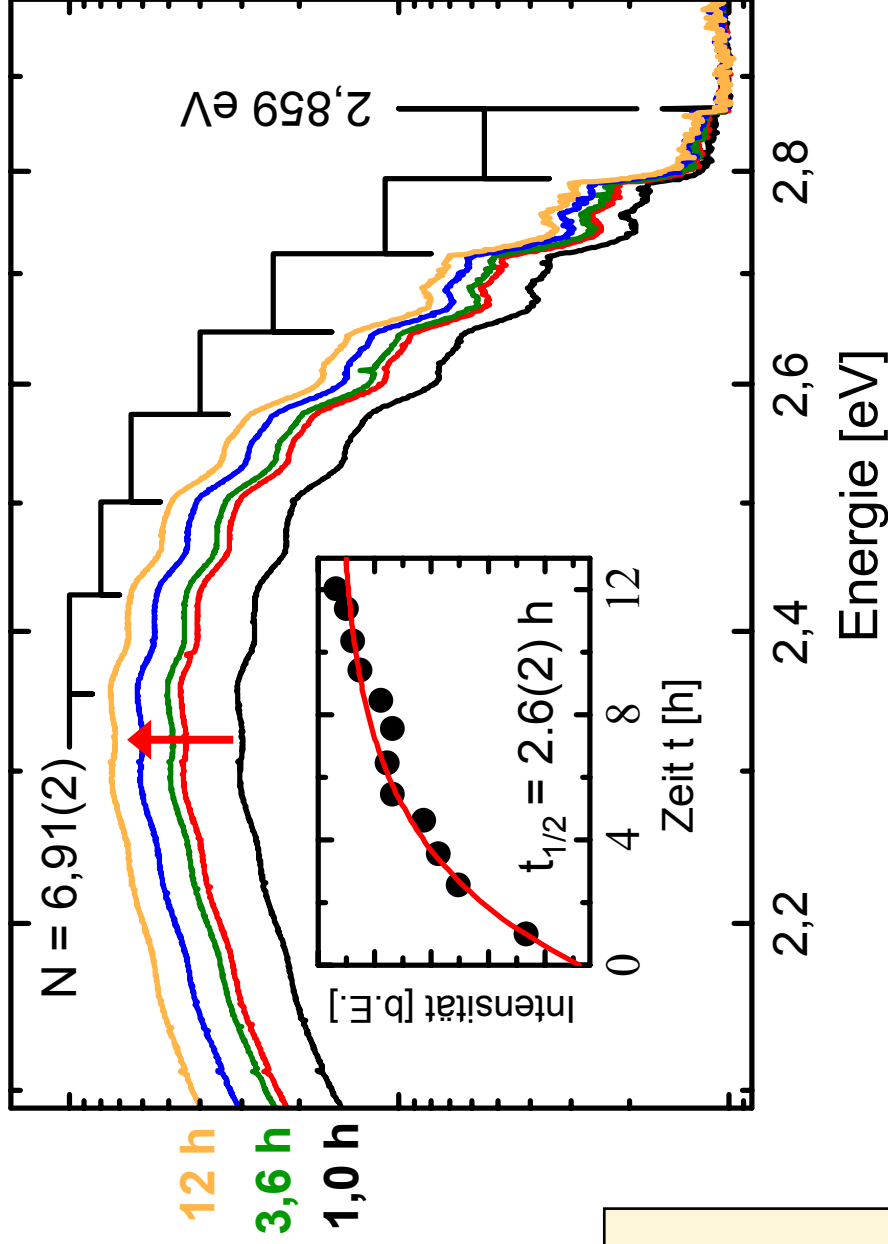
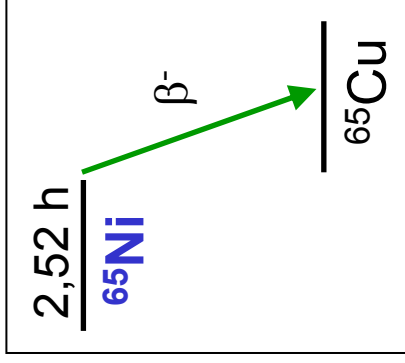
- ~~- Cu - Defekte~~
- Leerstellen
- Ni - Defekte ?

ISOLDE / CERN:

- $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bei 60 keV
- 1073 K, 30 min, O_2



PL-Signale von $^{65}\text{Ni} \rightarrow ^{65}\text{Cu}$ in ZnO



ZnO: Grüne Bande

Literatur

~~- Cu - Defekte~~

- Leerstellen

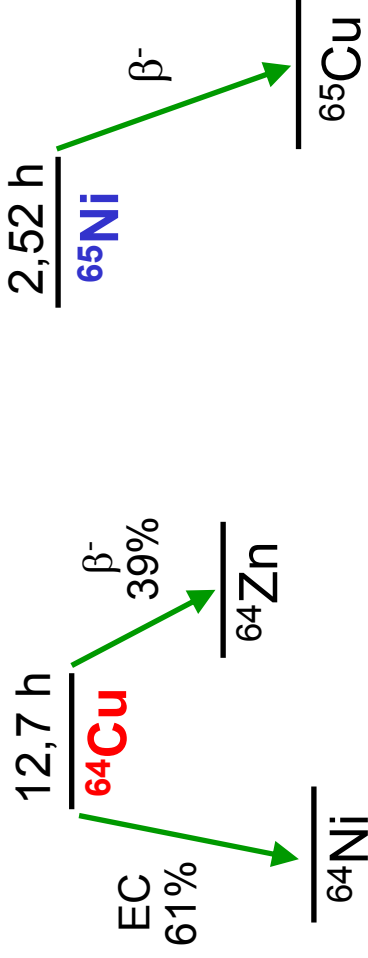
~~- Ni - Defekte ?~~

ISOLDE / CERN:

- $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bei 60 keV
- 973 K, 30 min, O_2



Zerfallseigenschaften von ^{64}Cu und ^{65}Ni



Kernrückstoß:

EC - Zerfall

$$\rightarrow E_{\text{recoil}} = 23,5 \text{ eV}$$

β^- - Zerfall

$$\rightarrow E_{\text{recoil}} = 37,7 - 55,7 \text{ eV}$$

Versetzungsenergie in ZnO:

$$\text{Zn-Platz } E_{\text{displ}} = 19 \text{ eV}^*$$

$$\text{O-Platz } E_{\text{displ}} = 41 - 57 \text{ eV}^*$$

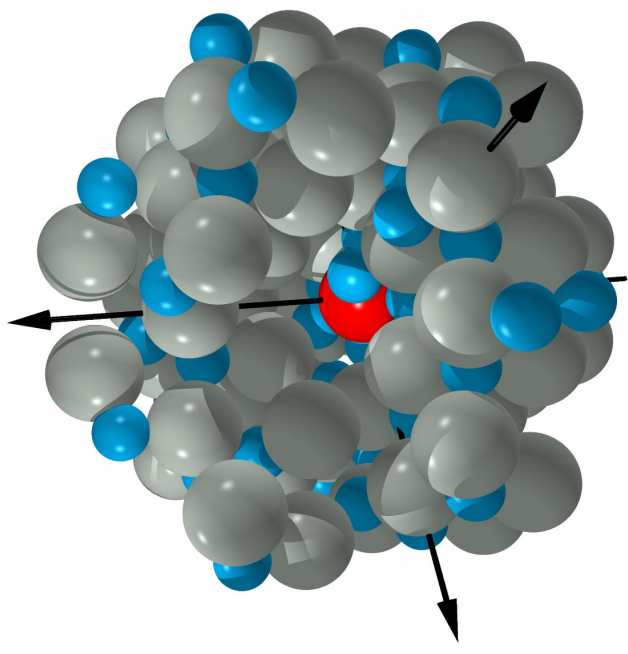
* D. C. Look, J. W. Hemsky, Phys. Rev. Lett. 82, 2552 (1999)

Beide Zerfälle erzeugen intrinsische Defekte (V_{Zn}) in ZnO

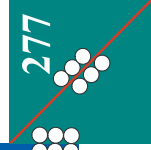
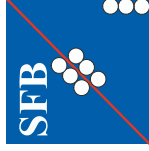
Grüne Bande $\leftrightarrow$ Zink-Leerstellen

5. Anwendung II

Dotierung von nano-ZnO



UNIVERSITÄT
DES
SAARLANDES





Inhalt

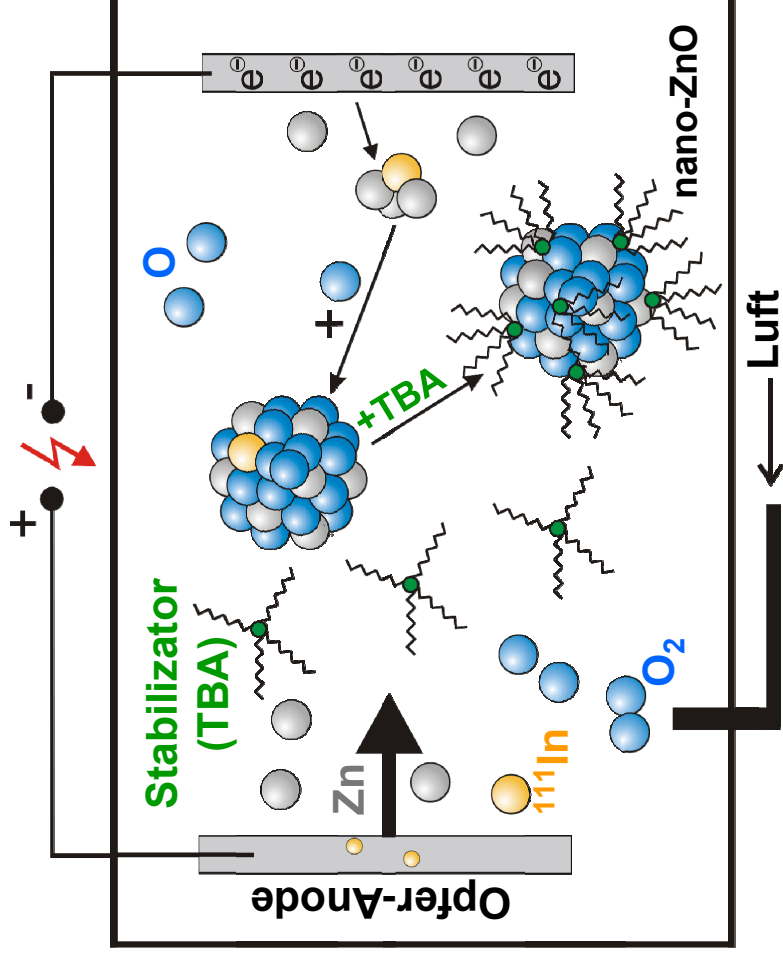
1. Präparation von nano-ZnO: ^{111}In
2. Einbau des Donators ^{111}In in nano-ZnO (PAC)
3. Untersuchung des Einflusses der Hydrothermal-Behandlung auf die nano-ZnO Proben durch
 - Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)
 - Röntgenbeugungsanalyse (XRD)
 - Optische Absorption
 - Photolumineszenz-Spektroskopie (PL)



Präparation von nano-ZnO

EDOC: Electrochemical Deposition under Oxidizing Conditions*

R. Hempelmann, H. Natter, Patent: DE 198 40 842 A 1 (2000))



Prozess-Parameter

Lösungsmittel:	2-Propanol
Stabilizator: / Leitsalz	TBA-Br
Stromdichte:	10 mA/cm ²
Temperatur:	303 K



nano-ZnO (Ø ~ 4 nm)

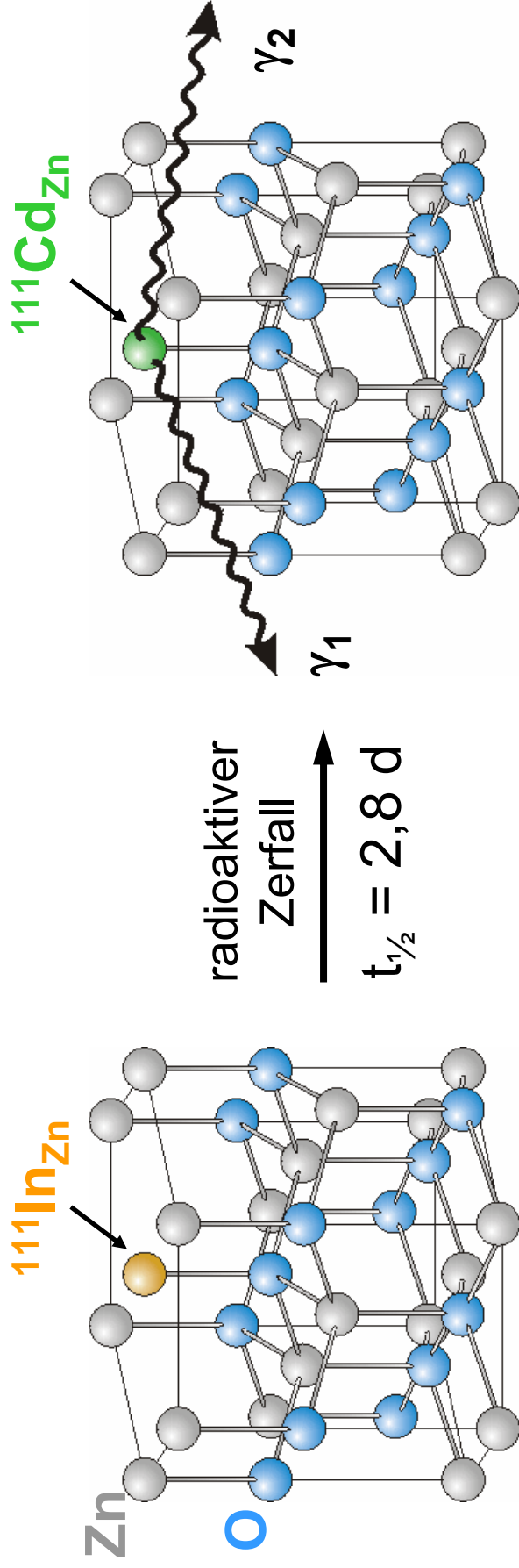
Dotier-Level: [¹¹¹In]:[Zn] ~ 10⁻⁹



Einbau des ^{111}In in nano-ZnO

Methode der gestörten γ -Winkelkorrelation (PAC):

Detektion der lokalen Gitterumgebung
über den durch die Umgebung verursachten
elektrischer Feldgradient (EFG)



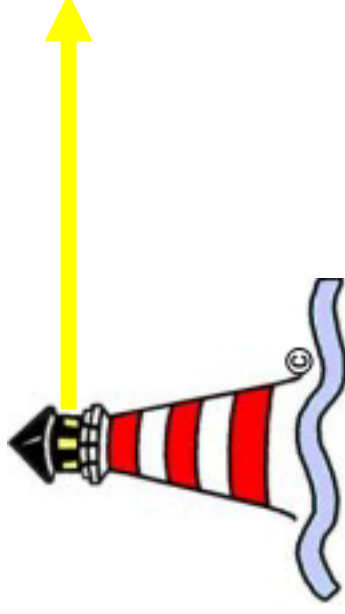
Bestimmung des Einbau-Platzes von ^{111}In



PAC Methode

Leuchtturm im Kern eines

Sondenatoms



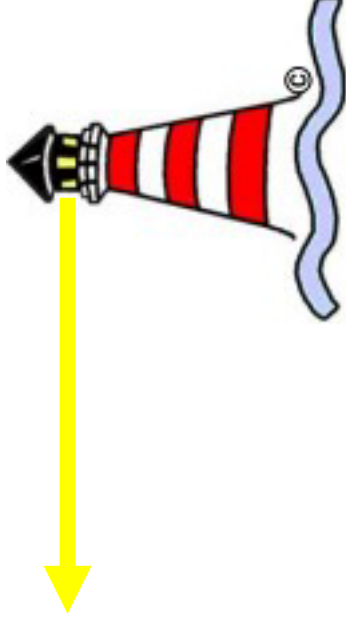


PAC Methode

Leuchtturm im Kern eines

Sondenatoms

$^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$



**Die Frequenz hängt von der
Gitterumgebung ab
(elektrischer Feldgradient)**

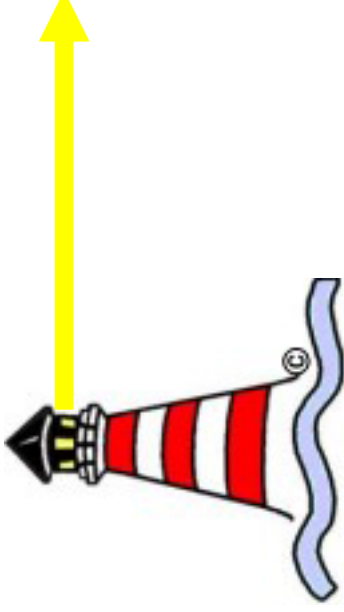


PAC Methode

Leuchtturm im Kern eines

Sondenatoms

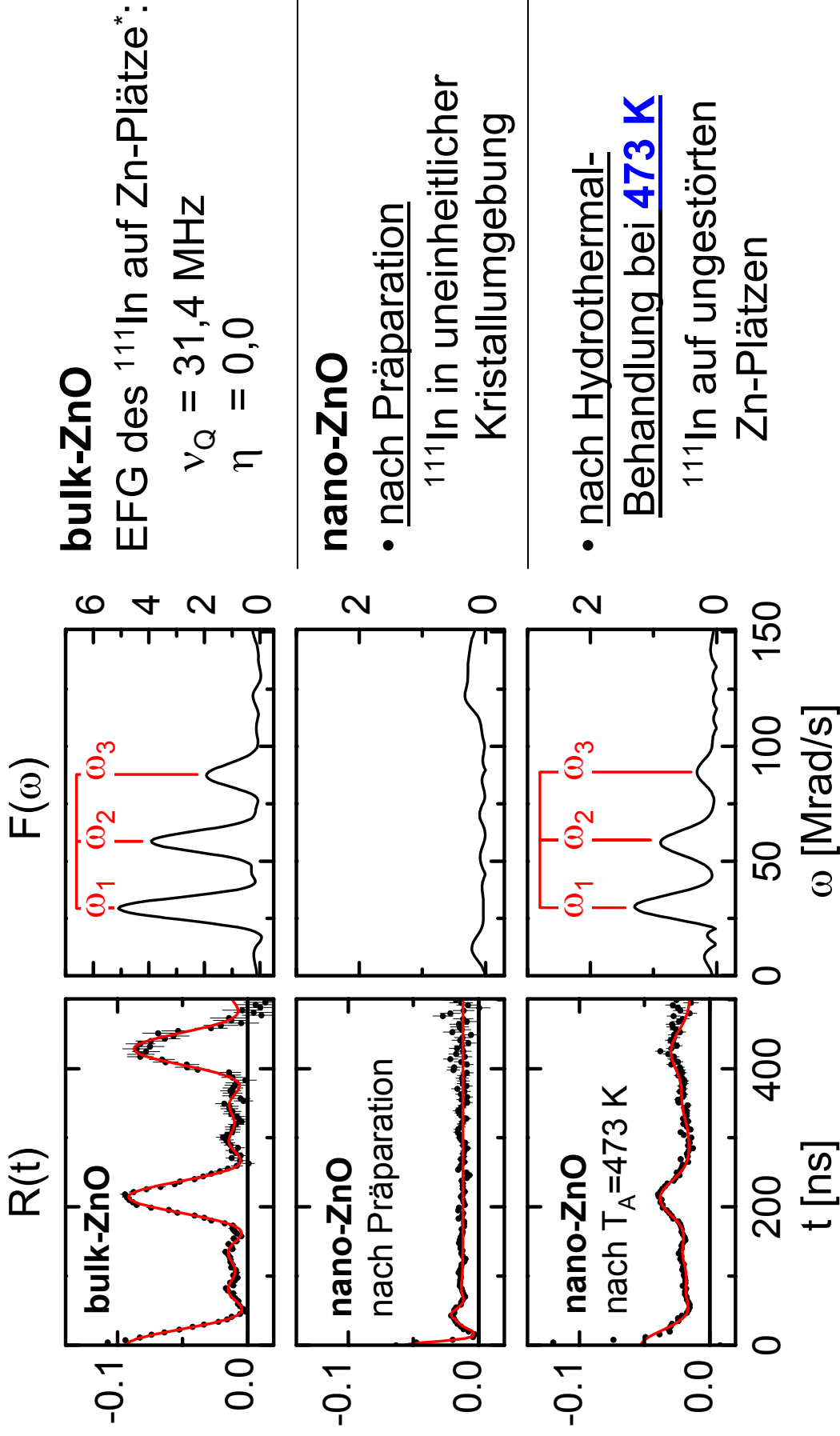
$^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$



**Die Frequenz hängt von der
Gitterumgebung ab
(elektrischer Feldgradient)**



Donator ^{111}In eingebaut in ZnO

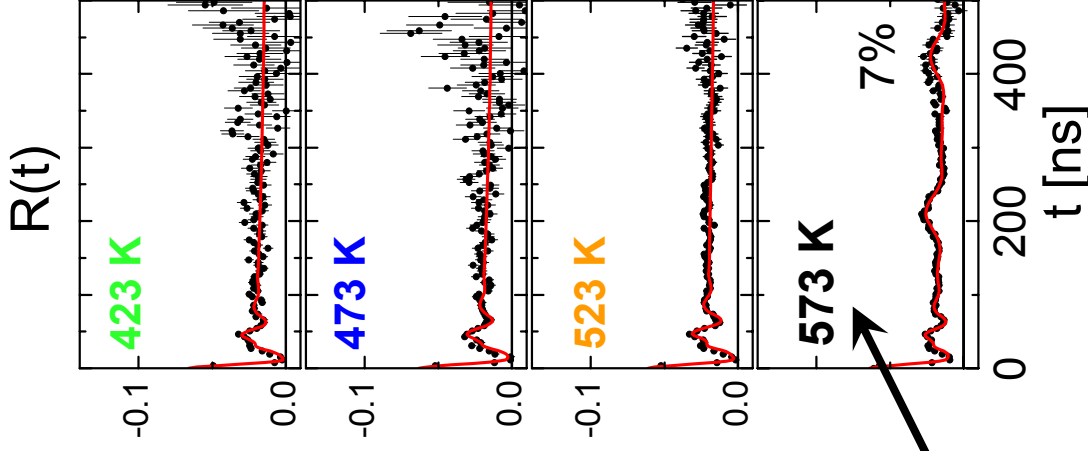




Ofen- vs. Hydrothermal-Behandlung

Ofen Behandlung

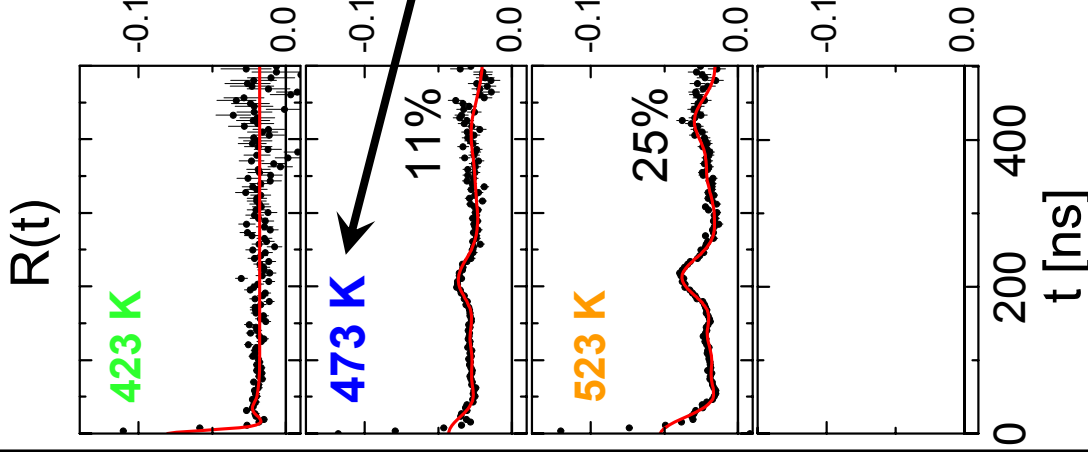
(1 h, O₂)



¹¹¹In auf
ungestörten
Zn-Plätzen
nach
 $T_A = 573$ K

Hydrothermal Behandlung

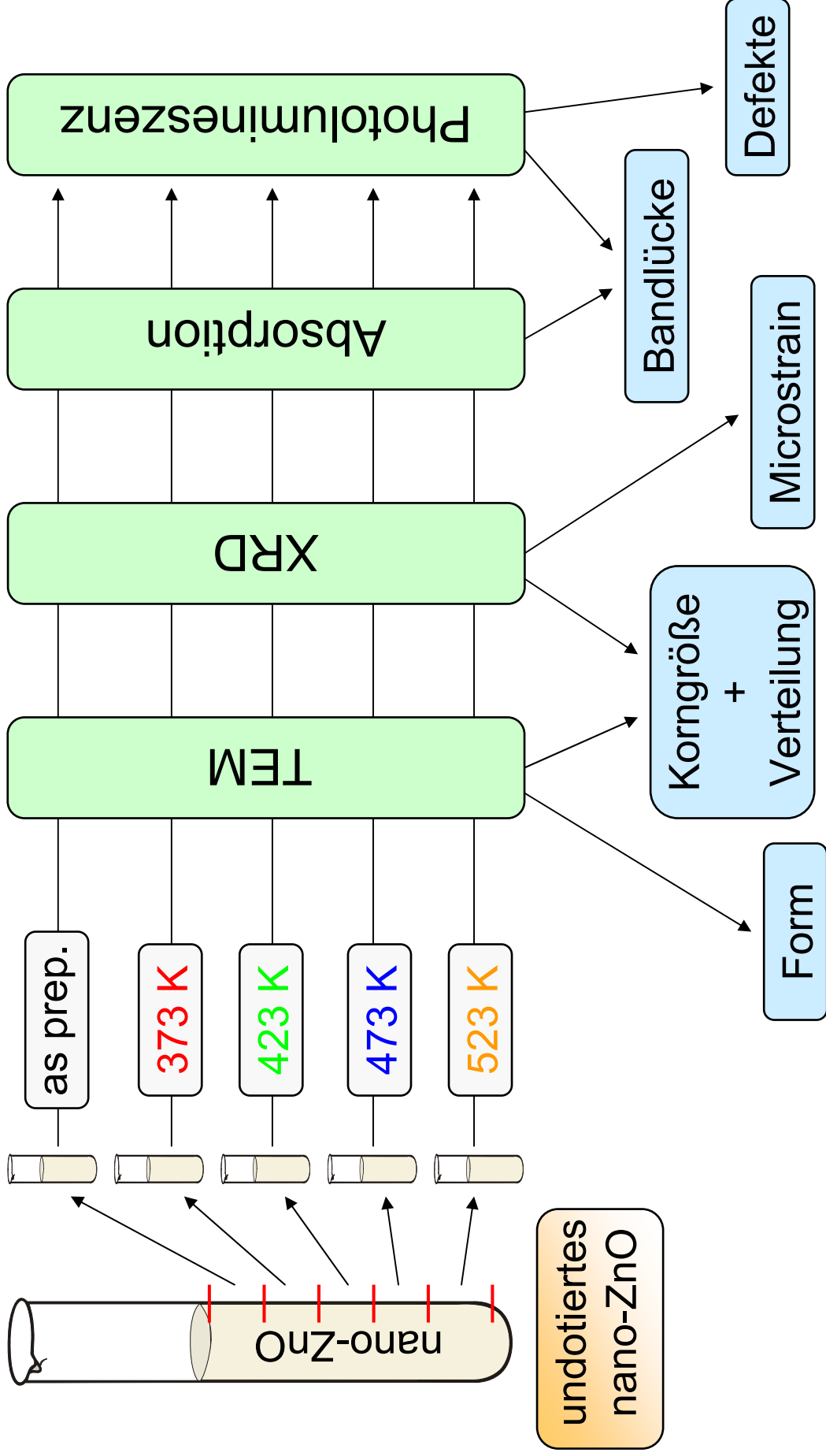
(5 h, 2-Propanol)



¹¹¹In auf
ungestörten
Zn-Plätzen
nach
 $T_A = 473$ K

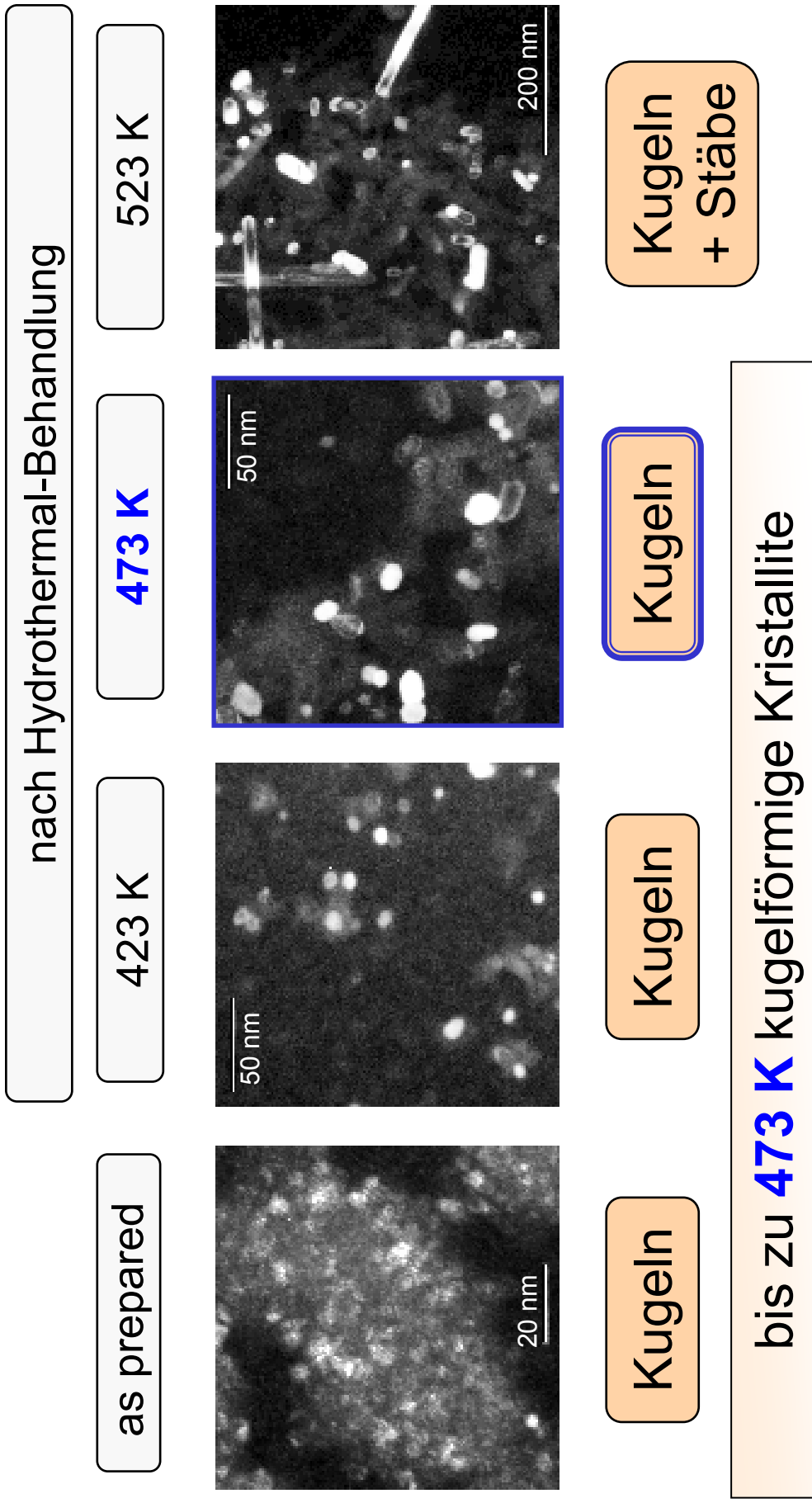


Effekt der Hydrothermal-Behandlung





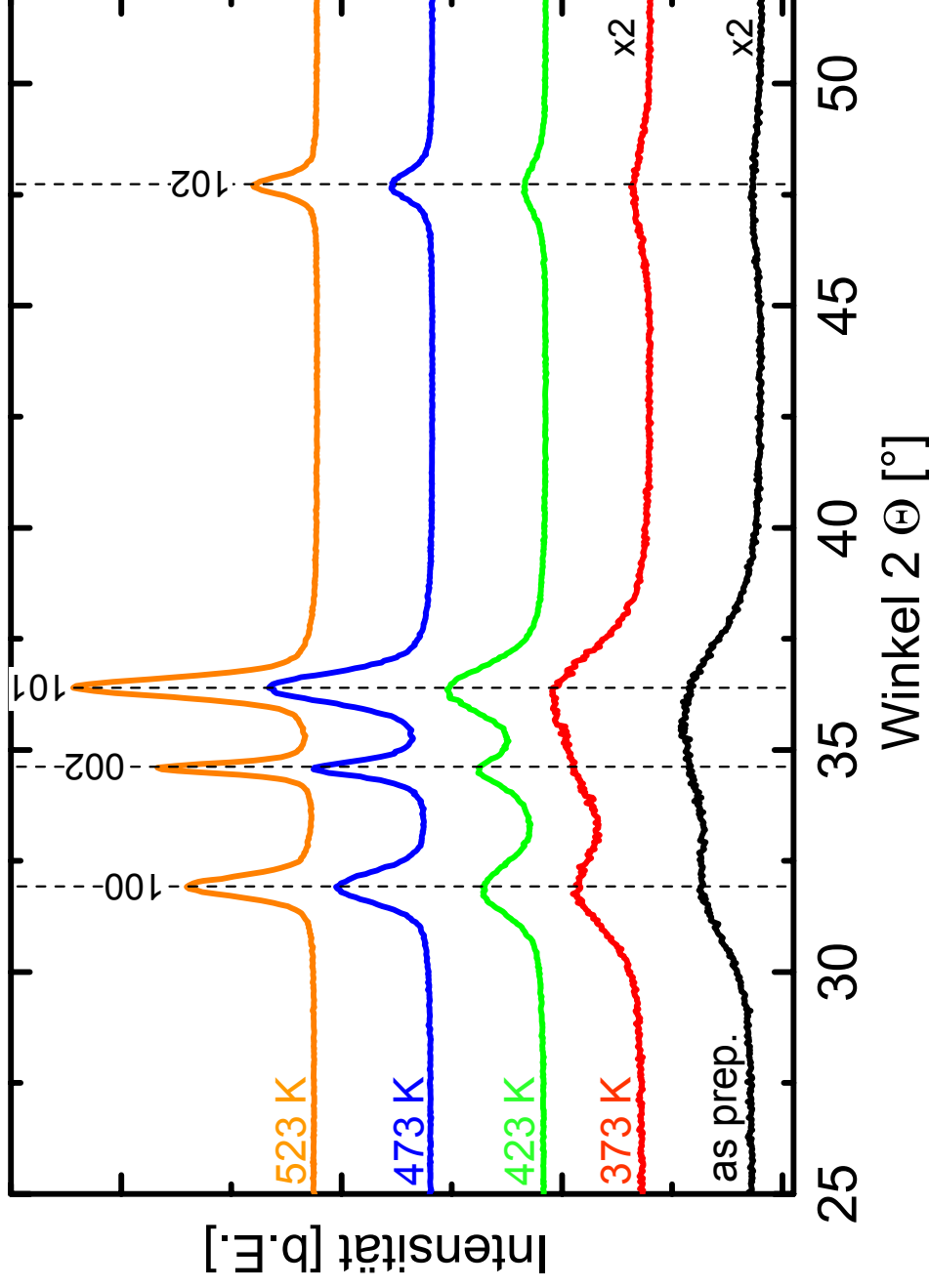
TEM Untersuchungen*



* Vielen Dank an M. Schuler, J. Schmauch und Prof. R. Birringer (Universität des Saarlandes)



XRD - Röntgenbeugung *



Nur Beugungsmuster von Wurzit ZnO

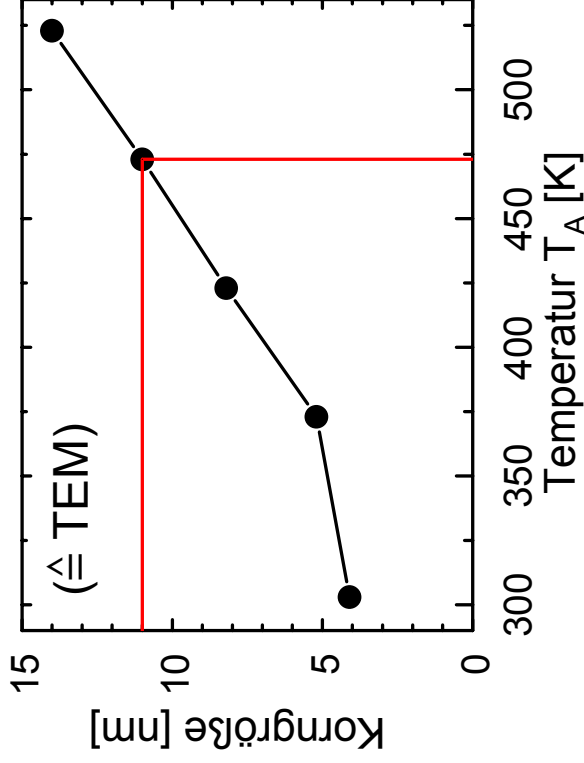
* Vielen Dank an Dr. H. Natter und Prof. R. Hempelmann (Universität des Saarlandes)



Korngröße und Microstrain

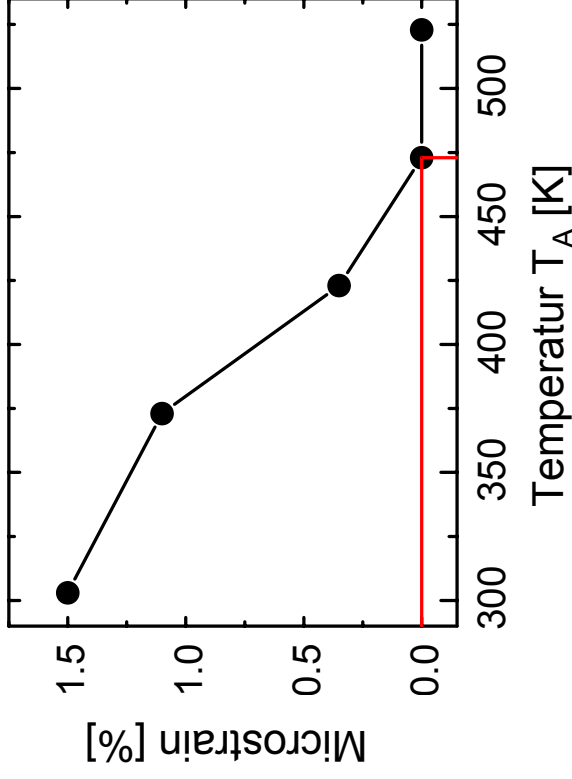
Analyse der XRD-Linienform (Warren/Averbach*)

Korngröße



Kornwachstum
mit steigender T_A

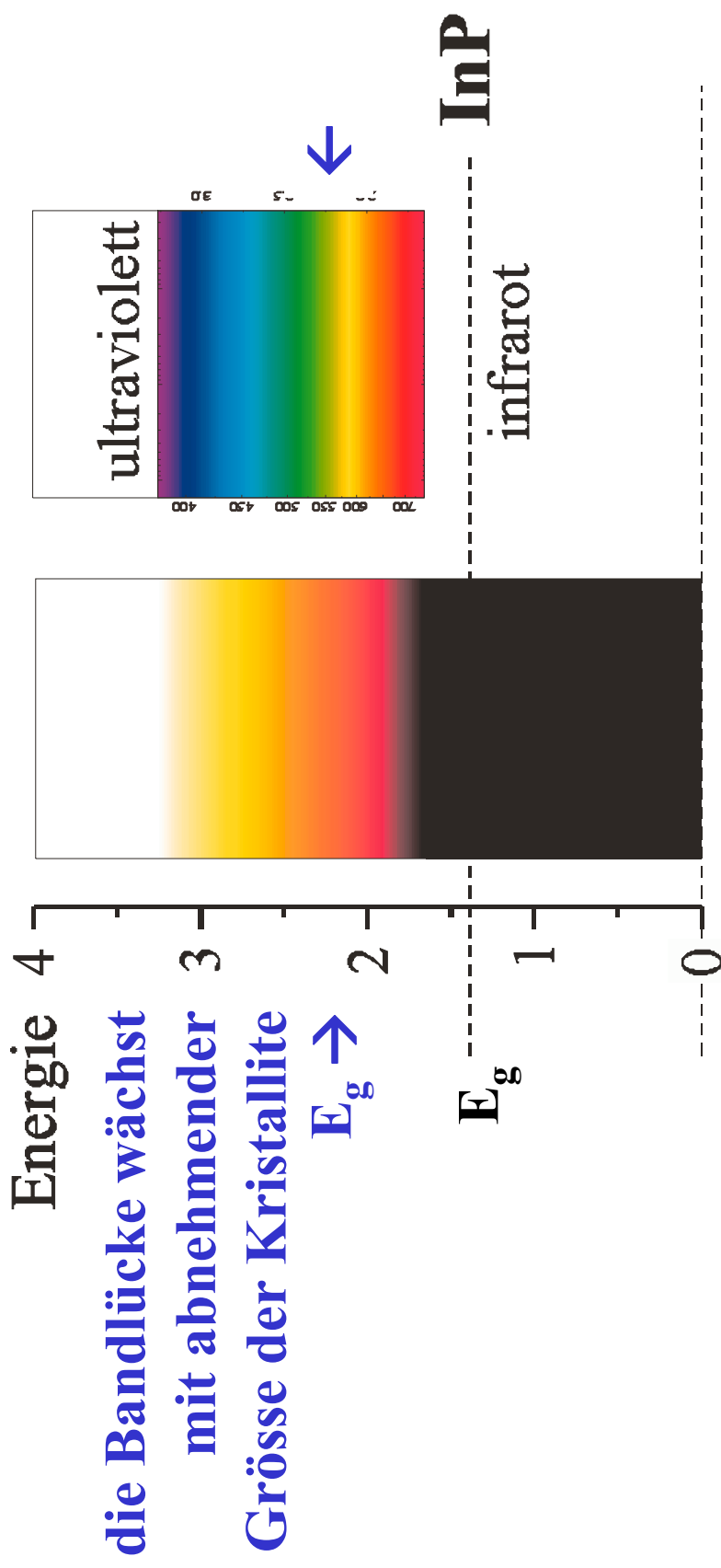
Microstrain



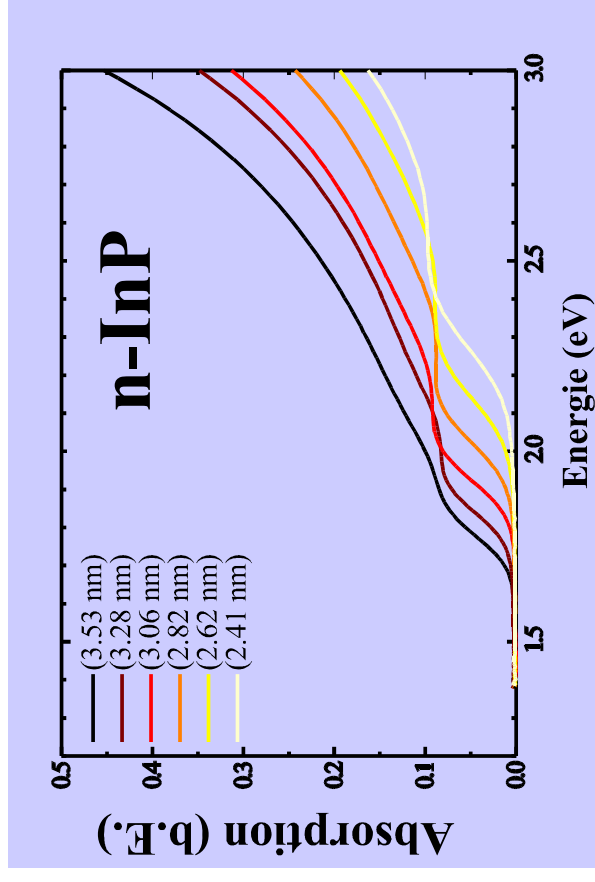
Microstrain verschwindet
oberhalb $T_A = 473 \text{ K}$

* B.E. Warren, L.E. Averbach, J. Appl. Phys. **21**, 595 (1950); **23**, 497 (1952)

Quanten-Effekte

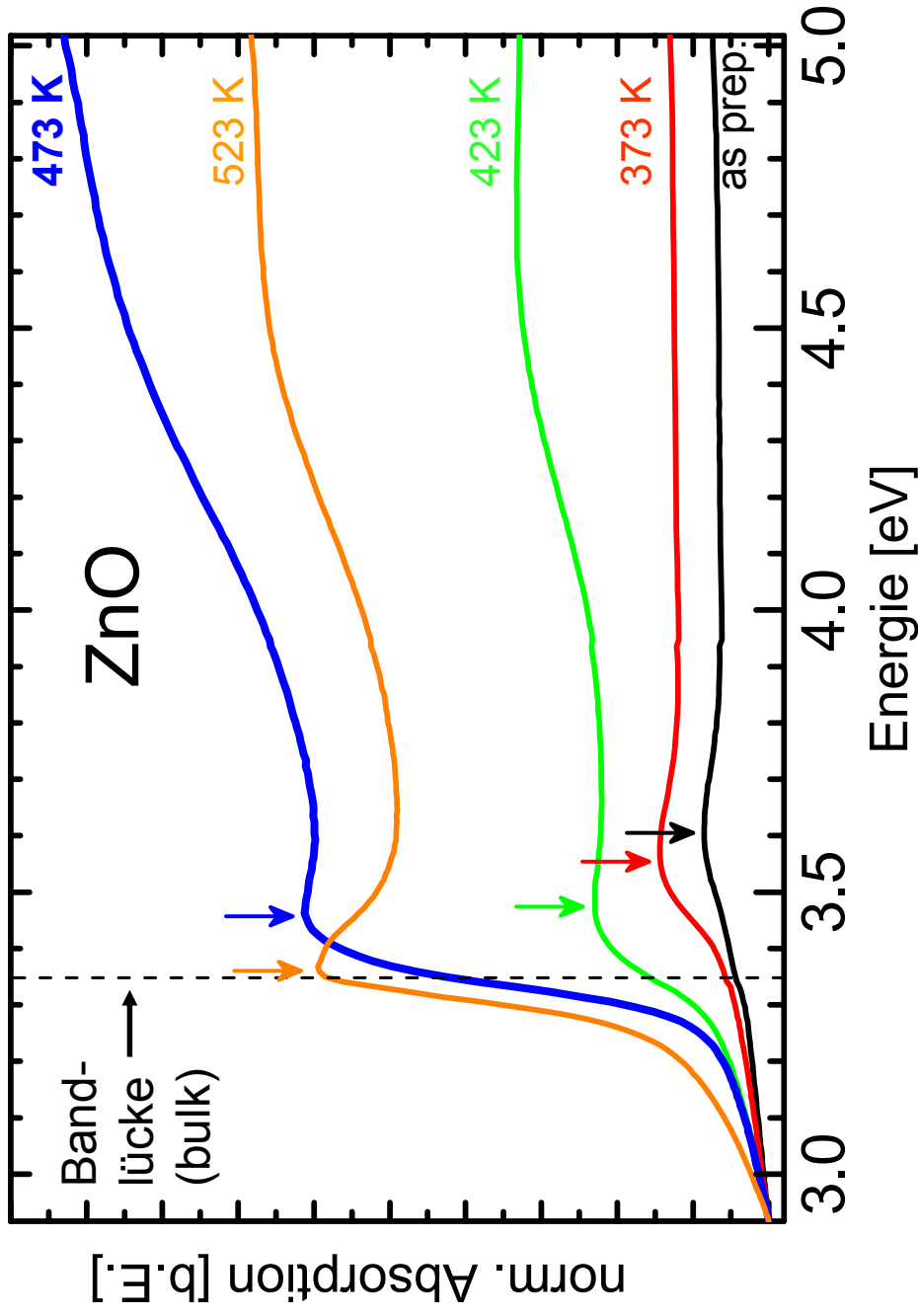


Colloidal InP Nanocluster





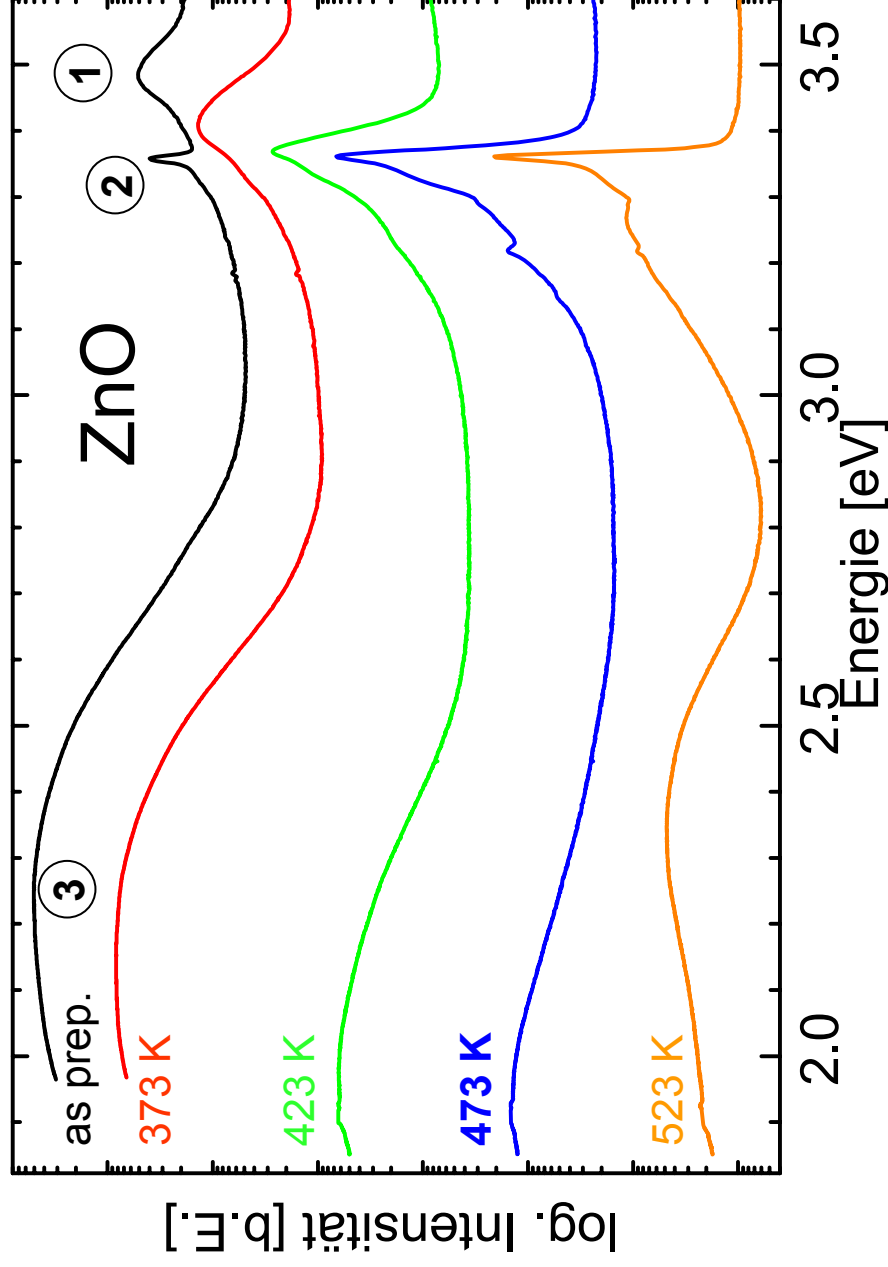
Optische Absorption



Verkleinerung der Bandlücken-Energie
und Verbesserung der Kristallinität mit T_A



Photolumineszenz bei 1.6 K



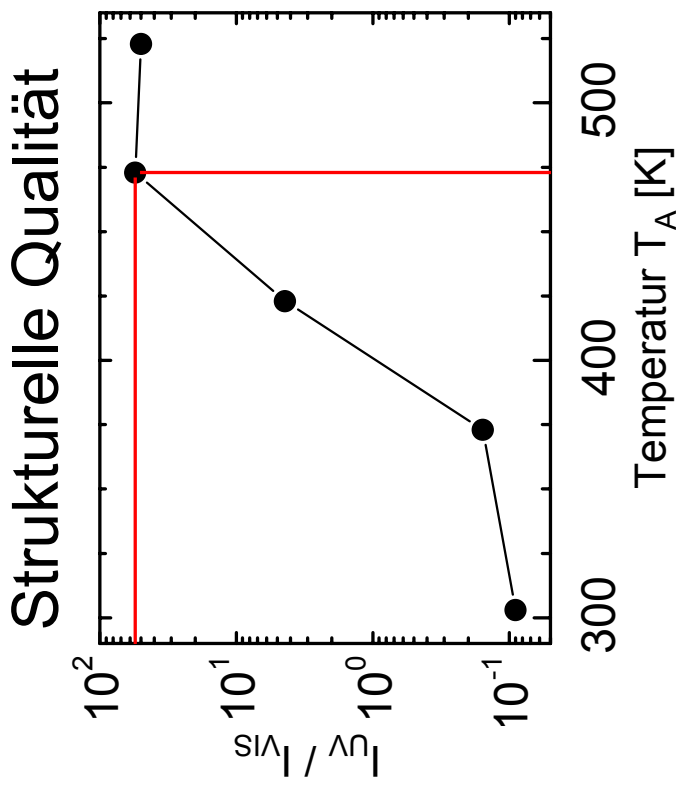
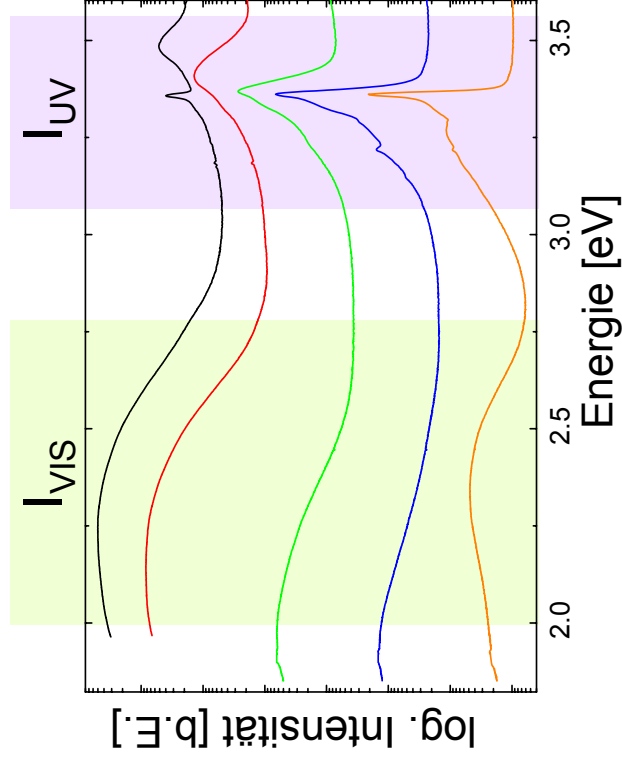
- ① Band-Band Rekombination
- ② gebundene Exzitonen
- ③ Tiefer Defekt

Tiefer Defekt

→ intrinsische strukturelle Defekte
(z.B. Sauerstoff-Leerstelle)



Strukturelle Qualität des nano-ZnO



als ein qualitatives Mass für die
strukturelle Qualität des nano-ZnO:

$$I_{UV} / I_{VIS}$$

Strukturelle Qualität
optimal oberhalb

$$T_A = 473 \text{ K}$$



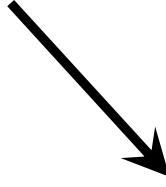
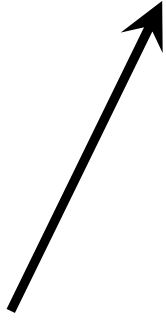
Ziel: Dotierung von nano-ZnO

nach Hydrothermal-Behandlung von nano-ZnO bei **473 K**

PAC ^{111}In auf ungestörten Zn-Plätzen	TEM kugelförmige Nanokristalle	XRD Microstrain verschwindet	Absorption Absorption maximal	PL Strukturelle Qualität optimal
--	---	---	--	--

Einbauplatz
des ^{111}In

Korngröße, Form
Kristallqualität



Bedingungen optimal bei $T_A = 473 \text{ K}$

Zusammenfassung

1. Einleitung
2. Halbleiter
3. Photolumineszenz - Spektroskopie
4. Anwendung I
'Grüne Bande' in ZnO
5. Anwendung II
Dotierung von nano-ZnO