

GRÖSSENKONTROLLIERTE HERSTELLUNG
VON SILIZIUM-NANOKRISTALLEN
UND IHRE CHARAKTERISIERUNG

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Johannes Heitmann
geb.: 16.08.1973 in: Leipzig

Gutachter:

1. Prof. Dr. U. Gösele, MPI für Mikrostrukturphysik, Halle (Saale)
2. Prof. Dr. H. Graener, Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg
3. Prof. Dr. A. Scherer, California Institut of Technology (CALTECH), Pasadena, USA

Halle (Saale), 3. November 2003

urn:nbn:de:gbv:3-000005826

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000005826>]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Warum Silizium-Nanokristalle?	3
1.1.1	Technologische Anwendungen	4
1.1.2	Akademisches Interesse	6
1.2	Herstellungsmethoden von Si-Nanokristallen	7
1.3	Die Idee der $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter	8
2	Herstellung von $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$-Übergittern	10
2.1	Siliziumsuboxide	10
2.1.1	Das Random-Bond-Modell	10
2.1.2	Das Disproportionierungsmodell	11
2.1.3	Das Ring- oder Kettenmodell	12
2.2	Herstellung von SiO_x -Schichten	12
2.2.1	Herstellung von SiO_x -Schichten	13
2.2.2	RBS-Messungen an SiO_x -Schichten	14
2.3	Herstellung von $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergittern	15
3	Disproportionierung von SiO_x und die Si Kristallisation	18
3.1	Disproportionierung von SiO_x	18
3.2	TEM-Messungen	19
3.2.1	Abbildungsmethoden der Elektronenmikroskopie	19
3.2.2	TEM-Untersuchungen für unterschiedliche Temperaturschritte	20
3.2.3	Abbildung der Si-Nanokristalle	22
3.2.4	Si-Nanokristalle in getemperten $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergittern	25
3.3	Röntgendiffraktometrie	26
3.4	FTIR-Messungen	28
3.4.1	Schwingungsspektroskopie an SiO_2	28
3.4.2	FTIR-Messungen für unterschiedliche Ausheiltemperaturen	29
3.4.3	Theoretische Berechnungen der Molekülschwingungen	33
3.5	PL-Messungen	34
3.5.1	Lumineszenzzentren in SiO_x	34
3.5.2	PL-Messungen für unterschiedliche Ausheiltemperaturen	37
3.6	Modellvorstellung	40
4	Confinement-Effekte in nanokristallinem Silizium	43
4.1	Quanten-Confinement und das PL-Signal	43
4.2	Das Quanten-Confinement-Modell	44
4.2.1	Das quantenmechanische Modell des Quantentopfes	45
4.2.2	Exzitonen in Si-Nanokristallen	47
4.3	Anregungsleistungsabhängigkeit	51
4.4	Die PL-Emissionsenergie	53
4.4.1	Kristallitgrößenabhängigkeit der PL-Emissionsenergie	53

4.4.2	Temperaturabhängigkeit der PL-Emissionsenergie	55
4.4.3	Abhängigkeit des PL-Signals von der Kristallitdichte	58
4.4.4	PL-Emissionsenergie unter Einfluß eines externen Magnetfeldes	59
4.5	Phononische Beteiligung am PL-Signal	60
4.5.1	Phononenassisierte und direkte Übergänge in Si-Nanokristallen	60
4.5.2	Einfluß der Kristallitgröße auf die Phononenergie	64
4.6	Die Zeitabhängigkeit des PL-Signals	65
4.6.1	Die Temperaturabhängigkeit der PL-Abfallzeiten	66
4.6.2	Der „trap-controlled hopping“-Mechanismus	70
4.6.3	Triplet-Singulett-Aufspaltung	73
4.7	Mechanismus des PL-Signals	74
5	Er-Dotierung der Si-Nanokristallite	76
5.1	Das Er-Si-System	76
5.1.1	Erbium	76
5.1.2	Er-dotierte Si-Nanokristalle	77
5.1.3	Der Försterprozeß	78
5.2	Probenherstellung	81
5.3	Optische Charakterisierung	82
5.3.1	PL-Abhängigkeit von Implantationsdosis und Temperdauer	82
5.3.2	Einfluß auf die Si-PL-Lebensdauer	84
5.3.3	Abhängigkeit von der Kristallitgröße	88
5.4	Eigenschaften des Si-Er-Energietransfers	89
Ausblick		92
Zusammenfassung		94
Literaturverzeichnis		I

1. Einleitung

1.1 Warum Silizium-Nanokristalle?

Silizium (Si) ist das wohl meist studierte Element auf unserem Planeten. Zehntausende von Veröffentlichungen zu Si und zur Si-Technologie wurden im letzten Jahrhundert publiziert. Die gesamte Halbleiterindustrie basiert auf diesem Element, wie der treffende Name für eines seiner Zentren - Silicon Valley - schon sagt. Die zunehmende Miniaturisierung der Mikroelektronik sowie die Überlappung mit moderner Optik in der Informationsübertragung zeigten bald die entscheidenden Grenzen dieses Materials auf. Aufgrund seiner indirekten Bandlücke ist Lichtemission von Si ein sehr ineffizienter Prozeß. Trotz großer Anstrengungen und einer Vielzahl von unterschiedlichen Ansätzen betragen die Effizienzen für Si basierende, lichtemittierende Dioden (LED) normalerweise 0,01-0,1%. Im Jahr 2002 wurde an der University of New South Wales eine Effizienz von 1%, durch Anwendung von Techniken aus der Solarzellenindustrie erreicht [1]. Zusätzlich ist die fortschreitende Miniaturisierung mikroelektronischer Bauelemente an ihre Grenzen gestoßen. Die Leckströme in Transistoren werden immer größer und quantenmechanische Effekte der Elektronen spielen bei den sehr geringen Strukturgrößen eine immer größere Rolle. Reduziert man die Größe der Strukturen unter die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen (für Si etwa 10 nm), treten quantenmechanische Effekte für Elektronen und Löcher auf, die als Quanten-Confinement-Effekte bezeichnet werden. Wenn man sie für das jeweilige Materialsystem genau analysiert, können sie nicht nur negativ eine Limitierung der räumlichen Reduzierung vorhandener Strukturen, sondern auch positiv die Entwicklung neuartiger Bauelemente bewirken [2]. Dies stellt einen vielversprechenden Ansatz für eine weitere Reduzierung von Si-Strukturen in der Mikroelektronik sowie für eine Si basierende Optoelektronik dar und führte zu intensiven Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Si-Nanokristalle. Si-Nanokristalle sind Quantenpunkte, welche meist in einer oxidischen Matrix eingebettet sind und bei denen die besagte Reduzierung in allen drei Dimensionen unter die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen das Auftreten von Quanten-Confinement-Effekten bewirkt. Bei der Untersuchung dieser Effekte stößt man jedoch aufgrund der ineffizienten Lichtemission auf weitere Probleme. Während für direkte Halbleiter und Halbmetalle durch optische Methoden, wie Photolumineszenz (PL), Photolumineszenzanregungsspektroskopie (PLE) und Einzelpunktspektroskopie diese Effekte sehr gut charakterisiert werden konnten, sind für indirekte Halbleiter, wie Si, diese Effekte optisch nur schwer meßbar. So sind nicht nur die technologischen Anwendungen von Si-Nanokristallen zu einer Herausforderung geworden, sondern auch generell die Charakterisierung von Quanten-Confinement-Effekten in indirekten Halbleitern. Ein großes Problem für beide Fragestellungen liegt in einer größenkontrollierten Herstellung der Nanokristalle. Für eine große Anzahl monodisperser Si-Nanokristalle lassen sich z.B. Messungen, die bei direkten Halbleitern an einzelnen Quantenpunkten möglich sind, durchführen und für indirekte Halbleiter neu interpretieren. Auch für technologische Anwendungen ist eine Größenkontrolle der Si-Nanokristalle unerlässlich.

1.1.1 Technologische Anwendungen

Trotz über 10 Jahre Forschung auf dem Gebiet der Si-Nanokristalle wurden erst Ende 2002 industriell relevante Anwendungen möglich. STMicroelectronics stellte im Herbst des Jahres 2002 eine auf nanokristallinem Si basierende LED mit einem Wirkungsgrad von 10% vor [3]. Das Licht wird jedoch nicht vom Si emittiert sondern von den Seltenen Erden Elementen, mit denen die Schichten zusätzlich dotiert sind. Die in den Si-Nanokristallen angeregten Exzitonen transferieren ihre Energie zu den Seltenen Erden-Ionen. Dadurch wird eine besonders effiziente Anregung ermöglicht. Eine zweite Anwendung beruht auf der Möglichkeit, Si-Nanokristalle als aktive Schicht in nichtflüchtigen Speichern zu verwenden. Im Frühjahr 2003 präsentierte Motorola den ersten nichtflüchtigen 4 Mbit Speicher auf der Basis von Si-Nanokristallen [4]. Besonders im Fall des Energietransfers vom nanokristallinem Si zum Erbium (Er) ist der zugrunde liegende Transferprozeß noch nicht verstanden und bedarf weiterer Untersuchungen. Eine vollständig unabhängige Kontrolle der Si-Kristallitgröße und Dichte würde die Eigenschaften der diskutierten Bauelemente wesentlich verbessern.

Si basierende Lichtemitter

Die Hoffnung, aus dem indirekten Halbleiter Si durch Confinement-Effekte einen direkten Halbleiter mit einer hohen Elektron-Loch-Rekombinationswahrscheinlichkeit machen zu können, hat sich nicht bestätigt. Das PL-Signal, welches 1990 gefunden wurde [5, 6] und auf dem Quanten-Confinement-Effekt in porösem Si beruht, wird selbst für sehr kleine Si-Nanokristallgrößen vorrangig durch indirekte Übergänge generiert [7]. Die Lebensdauer des PL-Signals der Si-Nanokristalle bleibt oberhalb von 1 μ s bei Raumtemperatur. Es gab viele Arbeiten zur Elektrolumineszenz (EL) von nanokristallinen Si-Systemen [8, 9, 10, 11, 12, 13], die EL-Signale über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich bis hin zum NIR zeigten. Für den Ursprung der einzelnen Banden werden unterschiedliche Erklärungen angeführt. Die Banden im sichtbaren Wellenlängenbereich werden meist unterschiedlichen Defektzuständen in den SiO₂-Schichten zugeordnet [13, 14]. Als Ursprung des EL-Signals im NIR (750-950 nm) wird im allgemeinen der Rekombination von Elektron-Loch-Paaren in den Si-Nanokristallen angegeben [15]. Die Effizienz des EL-Signals bleibt für alle diese Banden unter 1×10^{-3} . Durch diese sehr geringe Intensität sind lediglich Anwendungen im Bereich der Sensorik denkbar [16].

Der Energietransfer zum Er³⁺

Nutzt man Si-Nanokristalle zur Lokalisierung von Exzitonen und kombiniert man sie mit einem anderen optisch aktiven Material, lassen sich wesentlich höhere Quanteneffizienzen erzielen. So wurde zwischen nanokristallinem Si und Er³⁺-Ionen ein effizienter Energietransfer beobachtet [17, 18, 19, 20]. Das hohe technologische Interesse an Er und seinem Lumineszenzsignal bei 1,54 μ m beruht auf dem Absorptionsminimum von Glasfaserkabeln bei dieser Wellenlänge. Der Einsatz von Er-dotierten Glasfaserkabeln als optische Verstärker für die Informationsübertragung über lange Distanzen gehört inzwischen zu den Standardmethoden dieser Technologie [21]. Eine Kombination des Er mit Si war bisher wenig erfolgreich. Bei einer Er-Dotierung von einkristallinem Si werden durch den Einbau des Er in das Si-Gitter Defekte erzeugt. An diesen Defekten kommt es zur Lokalisierung von Exzitonen, die ihre Energie an das Er³⁺-Ion transferieren. Da die durch das Er-gebildeten Defekte energetisch sehr flach sind, ist ein Dissoziieren des Elektron-Loch-Paares bei höheren Temperaturen jedoch viel wahrscheinlicher. Die Intensität des Er³⁺-PL-Signals ist demzufolge bei Raumtemperatur über drei

Größenordnungen geringer als bei 5 K. Dotierung mit Sauerstoff und die Verwendung von amorphem Si bringen nur geringfügige Verbesserungen des Temperaturverhaltens des Er^{3+} -PL-Signals und erzeugen zusätzliche, nichtstrahlende Rekombinationskanäle [22, 23]. Durch die Kombination des Er mit Si-Nanokristallen kommt es durch die erhöhte Bindungsenergie der lokalisierten Exzitonen zu einem fast temperaturunabhängigen PL-Signal, welches gegenüber dem PL-Signal Er-dotierter SiO_2 -Schichten um mehrere Größenordnungen verstärkt ist [22]. Dadurch war es erstmals möglich Si basierende LEDs mit einem Wirkungsgrad von 10% herzustellen [3]. Der Mechanismus des Energietransfers zwischen den Si-Nanokristallen und dem Er^{3+} -Ion ist jedoch nach wie vor nicht geklärt und soll in dieser Arbeit in Kapitel 5 näher untersucht werden.

Nichtflüchtige Speicher

In der modernen Mikroelektronik werden sogenannte „Electrically Erasable Programmable Read Only Memories“ (EEPROMs) als nichtflüchtige Speicher eingesetzt. Sie bestehen aus einem Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor (engl.: **metal oxide semiconductor field effect transistors** - MOSFET), in dessen Gateoxid ein sogenanntes Floating Gate eingebracht ist. Das Grundprinzip dieses Speichers basiert auf der Injektion von Elektronen in dieses Floating Gate, was zu einer Erhöhung der Schwellenspannung des MOSFETs führt. Durch Anlegen einer entgegengesetzten Spannung kann der Speicher wieder gelöscht werden. Das Hauptproblem bei der Miniaturisierung der EEPROMs ist, daß das Gateoxid nicht dünner als 8-12 nm werden kann, da sonst die Haltezeiten (Retentionszeit), also die Zeit in der 20% der gespeicherten Ladung verloren geht, extrem sinken. Geht man bei den standardmäßig eingesetzten EEPROMs von einer Retentionszeit von über 10 Jahren aus, so verringert sich diese Zeit auf 1 Tag bei 6 nm Gateoxidstärke und bei einer Gateoxidstärke von 4,5 nm auf 5 min. Seit etwa 1995 wird vor allem bei IBM am Einsatz von Si-Nanokristallen als Speicherschicht in nichtflüchtigen Speichern geforscht [24, 25]. In Abbildung 1.1 ist die Arbeitsweise eines auf Si-Nanokristalle basierenden, nichtflüchtigen Speichers dargestellt. Das Wirkungsprinzip ähnelt dem der EEPROMs. Der wesentliche Vorteil bei der Nutzung von Si-Nanokristallen als aktive Speicherschicht liegt

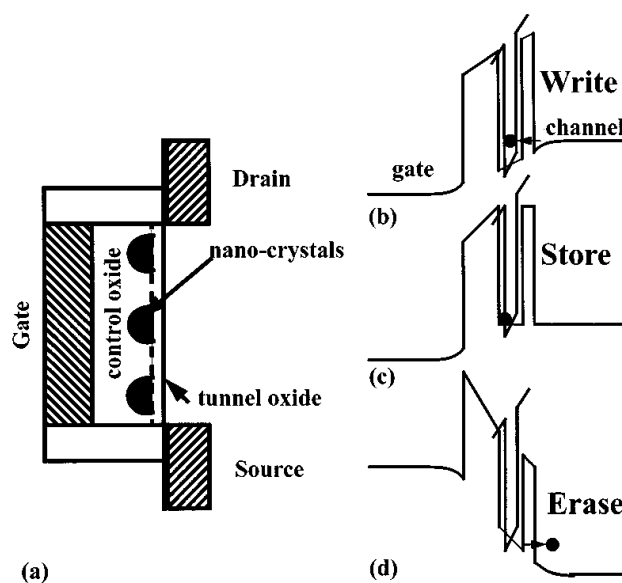


Abbildung 1.1: Ein schematischer Querschnitt eines auf Si-Nanokristallen basierenden, nichtflüchtigen Speichers (a) und sein Banddiagramm beim Schreiben (b), Speichern (c) und Löschen (d) aus [24].

darin, daß die Ladung in vielen Nanokristallen gleichzeitig gespeichert wird. Die Information bleibt somit erhalten, auch wenn einige dieser Kristalle ihre Ladung aufgrund von Leckströmen verlieren. Man erwartet dadurch eine mögliche Reduzierung des Gateoxids auf 2-5 nm Dicke bei gleicher Retentionszeit. Schreiben und Löschen kann dann im direkten Tunnel-Modus vollzogen werden, so daß viel geringere Schreib- und Löschspannungen verwendet werden können. Die jahrelange Forschung an solchen Speichersystemen führte im Frühjahr 2003 zu der schon erwähnten Präsentation des ersten nichtflüchtigen 4-Mbit Speicherelements auf der Basis von Si-Nanokristallen [4]. Trotzdem wird die Forschung in diesem Bereich weiter vorangetrieben, da eine bessere Kontrolle der Si-Nanokristallgrößen und -dichten für einen zuverlässigen Einsatz dieser Speicherzellen unverzichtbar ist.

1.1.2 Akademisches Interesse

Neben dem in Abschnitt 1.1.1 beschriebenen technologischen Interesse an Si-Nanokristallen, sind in der Literatur viele grundlegende Fragen zu den einzelnen Prozessen aufgeworfen worden. Allein die Frage nach dem Ursprung des 1990 entdeckten PL-Signals von porösem Si bei Raumtemperatur [5, 6] stimulierte hunderte von Publikationen. Unterschiedlichste Mechanismen, wie z.B. Defekte in SiO_2 [26, 27], Oberflächenzustände an den Si-Nanokristallen [28, 29, 30, 31], Ausbildung von Siloxenen [32, 33, 34] oder aber die Rekombination von im Raum eingeschränkten Exzitonen [6, 35, 7] wurden als mögliche Erklärungsmodelle vorgeschlagen. Dabei wurden sehr viele unterschiedliche PL-Banden im gesamten sichtbaren bis infraroten Wellenlängenbereich bei den auf unterschiedlichste Weise hergestellten Si-Nanokristallen beobachtet. Für poröses Si konnte durch Calcott et al. der exzitronische Charakter des nanokristallinen Si-PL-Signals nachgewiesen werden [35]. Kovalev et al. untersuchten diesen Effekt sehr detailliert [7] und wiesen einen Zuwachs der Elektron-Loch-Übergangswahrscheinlichkeit, -Bindungsenergie und -Austauschwechselwirkungsenergie mit abnehmender Si-Kristallgröße nach. Durch die Variation in der Herstellung der Si-Nanokristalle und ihrer umgebenden Matrix ist dieser Nachweis nicht einfach auf andere Systeme übertragbar. Für verschiedene Systeme sind unterschiedliche Mechanismen als Ursache auftretender PL-Signale denkbar. Für in SiO_2 eingebettete Si-Nanokristalle konnte dieser Nachweis noch nicht im vollen Umfang erbracht werden.

Selbst wenn man von räumlich eingeschränkten Exzitonen als Ursprung der diskutierten PL-Bande ausgeht, ist ein analoges Verhalten des indirekten Halbleiters Si zu den detailliert charakterisierten direkten Halbleitern nur bedingt zu erwarten. Einflüsse auf das sechsfach entartete Minimum des Si-Leitungsbandes durch die Nanokristallgröße, Übersprechen zwischen einzelnen Si-Nanokristallen sowie das Ausbilden von künstlichen Molekülen sind Effekte, die für diese Materialsystem neue Eigenschaften erzeugen können. Messungen an einzelnen Si-Quantenpunkten, von denen man sich ein besseres Bild der beteiligten Prozesse erwartete, waren bisher nur bei Raumtemperatur möglich [36]. Die Halbwertsbreiten dieser Signale lagen zwischen 120 und 160 meV. Selbst unter Berücksichtigung der thermischen Verbreiterung sind diese Signale für einzelne Quantenpunkte noch relativ breit. Messungen bei tiefen Temperaturen sind aufgrund der extrem langen Lebensdauern der exzitronischen PL-Signale und der damit verbundenen niedrigen Intensität sehr schwierig.

Für die beschriebenen Fragestellungen sind die Anforderungen an Si-Nanokristallherstellung sowie an die Meßtechnik sehr hoch. Die meisten dieser Messungen sind bis heute nicht realisierbar.

Für die technologischen Anwendungen sowie die akademischen Fragestellungen wäre ein Herstellungsprozeß notwendig, der Größe und Dichte der Si-Nanokristalle unabhängig kontrolliert.

Bisher etablierte Herstellungsverfahren weisen besonders bei der Größenkontrolle große Probleme auf. Die wenigen Techniken, die in diesem Punkt ein befriedigendes Ergebnis erzielen, zeigen dafür große Einschränkungen in der Synthese der für die Messungen notwendigen Kristalldichten. Somit konnten viele Fragestellungen bisher nicht untersucht werden und es ist erst seit kurzen eine industrielle Nutzung dieses Systems denkbar, wobei die der Nutzung zu Grunde liegenden Prozesse noch nicht vollständig verstanden wurden.

1.2 Herstellungsmethoden von Si-Nanokristallen

Während der bisherigen Forschung an Si-Nanokristallen wurden eine Vielzahl von unterschiedlichen Methoden zur Si-Nanokristallherstellung eingeführt:

Poröses Silizium ist die wohl am besten charakterisierte Möglichkeit, nanokristallines Si herzustellen. 1990 wurde an porösem Si erstmalig ein Raumtemperatur-PL-Signals für Si beobachtet [5, 6]. Zur Herstellung von porösem Si wird mittels HF-Säure einkristallines Si elektrochemisch geätzt. Der auf diese Weise entstehende Quantenschwamm weist Quanten-Confinement-Effekte auf. Zusätzlich kann eine Oxidation dieser schwammartige Struktur, durch die sich bildenden Oxidschicht zur Ausbildung von einzelnen Si-Nanokristallen von 3 bis 10 nm Durchmesser führen. Aufgrund der mehreren 100 μm dicken Schichten, die sich auf diese Weise herstellen lassen, sind diese Proben in der optischen Charakterisierung am weitesten fortgeschritten. Die externe Quanteneffizienz des PL-Signals dieser Schichten kann bis zu 10% betragen. Elektrolumineszenzmessungen zeigen aber die selben Einschränkungen, die schon im Abschnitt 1.1.1 angesprochen wurden. Die Größenkontrolle bei diesem Verfahren kann über eine geschickte Wahl der Ätzparameter, wie Strom und pH-Wert, in gewissen Grenzen realisiert werden. Die Größenverteilungen der Si-Nanokristalle bleiben dabei relativ breit. Aufgrund der hohen PL-Intensitäten konnte über gröbenselektive Spektroskopie eine detaillierte optische Charakterisierung der Kristalle erfolgen [7]. Für Details der Herstellung und Nutzung von porösem Si sei hier auf den Übersichtsartikel von Cullis et al. [37] verwiesen.

Ionenimplantation stellt die etablierteste Methode dar, Si-Nanokristalle in dünnen, oxidischen Schichten zu synthetisieren [38, 39, 40, 41]. Dabei werden Si^+ -Ionen in SiO_2 -Schichten implantiert. Oft werden unterschiedliche Implantationsenergien verwendet, um eine möglichst homogene Tiefenverteilung zu erreichen. Die Kristallite formen sich bei einer anschließenden Temperung auf Temperaturen über 1000°C durch ein sogenanntes Ostwald-Reifen, in dem sich kleine Si-Cluster zugunsten größerer Si-Cluster auflösen. Durch die hohen Temperaturen kristallisieren die anfangs amorphen Cluster. Eine Größenkontrolle der entstehenden Si-Nanokristalle läßt sich über die Implantationsdosis und über dem Temperprozeß realisieren. Die Größenverteilung ist aufgrund des Implantationsprofils sowie des Reifungsprozesses jedoch meist sehr breit.

Eine weitere Möglichkeit ist die **Si-Nanokristallherstellung aus der Gasphase** über eine laserinduzierte Dekomposition von Silan [42]. Ein gepulster CO_2 -Laser wird benutzt, um Silan in seine Bestandteile aufzuspalten. Über eine entsprechende Geometrie wird ein Strahl von Si-Nanokristallen gebildet und durch den Einsatz eines Chopperrades aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeit unterschiedlich großer Nanokristalle gröbenselektiert. Die kolloidale Form der Si-Nanokristalle führt allerdings zu einem erschwerten Umgang mit den Proben. Außerdem ist eine sehr gute Größenkontrolle mit einer geringe Ausbeute an Kristallen verbunden. Aufgrund der entsprechend geringen PL-Intensität konnten viele optische Experimente, die die Eigenschaften des Quanten-Confinement-Effekts näher charakterisieren, nicht umgesetzt werden.

Um Si-Nanokristalle in dünnen Schichten zu synthetisieren, ist das Abscheiden von **substöchiometrischen Oxiden** die wohl einfachste Methode. Dazu werden die unterschiedlichsten Techniken, wie die chemische Gasphasensynthese (CVD) [43, 44, 45, 46], Sputtern [47, 48, 49, 50] oder reaktives Verdampfen von SiO [51] benutzt. Nach der Abscheidung dieser Schichten erfolgt mittels eines Temperprozesses die Phasenseparation des SiO_x in SiO_2 und Si sowie die anschließende Kristallisation der anfänglich amorphen Si-Cluster. Die Kristallitgröße kann, ähnlich wie bei der Ionenimplantation, über die Si-Konzentration und den Temperprozeß kontrolliert werden. Diese Techniken sind experimentell relativ einfach, die Größenverteilungen in den Proben sind jedoch für anspruchsvollere optische Messungen sowie eine industrielle Nutzung unbefriedigend.

Die beschriebenen Methoden bieten für detaillierte optische Messungen, sowie für die meisten technische Anwendungen keine befriedigende Kontrolle über die Größe der Si-Nanokristalle. Eine Ausnahme bildet die Herstellung aus der Gasphase. In diesem Fall ist jedoch der Umgang mit den Proben aufgrund ihrer kolloidalen Form erschwert. Außerdem sind die zur Verfügung stehenden Kristalldichten weder für optische Messungen noch für die meisten Anwendungen ausreichend. Poröses Si bietet aufgrund der Dicke der Schichten und der damit relativ hohen PL-Intensitäten die Möglichkeit eine detaillierte optische Charakterisierung. Für viele Anwendungen weist es jedoch eine zu geringe Größenkontrolle und mechanischen Stabilität auf. Das in dieser Arbeit vorgestellte Herstellungsverfahren von Si-Nanokristallen durch $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ Übergitter ist das erste Verfahren, das eine Kristallgrößenkontrolle bei sehr hoher Dichten ermöglicht. Damit wird eine kristallitgrößenabhängige, optische Charakterisierung dieses Systems möglich und eine effektive industrielle Nutzung denkbar.

1.3 Die Idee der $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter

Eine Möglichkeit, die Größe der entstehenden Si-Nanokristalle zu kontrollieren, ist die Verwendung von Übergitterstrukturen. Dieses Verfahren wurde bislang nur in der Form von a-Si/ SiO_2 -Strukturen angewandt [52, 53, 54], wobei a-Si für amorphes Si steht. Die Größe der durch eine Temperung entstehenden Kristallite kann durch die Dicke der Si-Schichten eingestellt werden [55, 56]. Für eine optische Untersuchung der Schichten stellen die entstehenden Korngrenzen zwischen den Kristalliten ein großes Problem dar, da sie zu einem erhöhten Anteil nicht-strahlender Rekombinationen von Ladungsträgern und damit zu einer geringeren PL-Intensität führen [57]. In vielen Fällen wurden, um das zu vermeiden, die Überstrukturen nicht auskristallisiert und Wasserstoff zur Passivierung der Grenzflächen benutzt [58, 59]. Diese amorphen

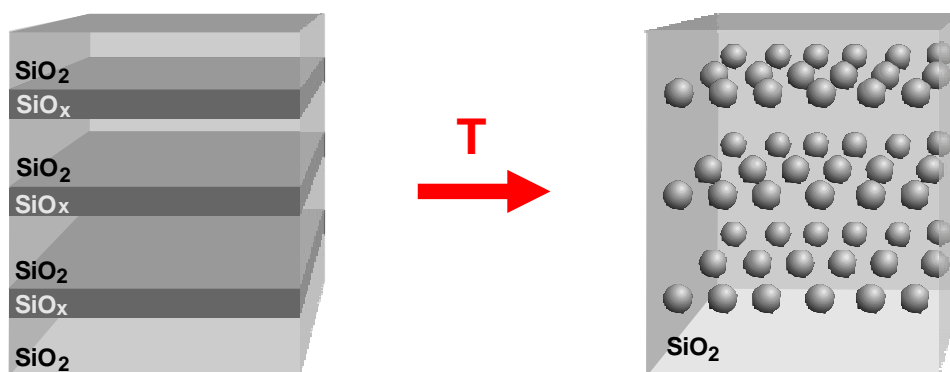


Abbildung 1.2: Prinzip der $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter zur großengesteuerten Si-Nanokristallherstellung.

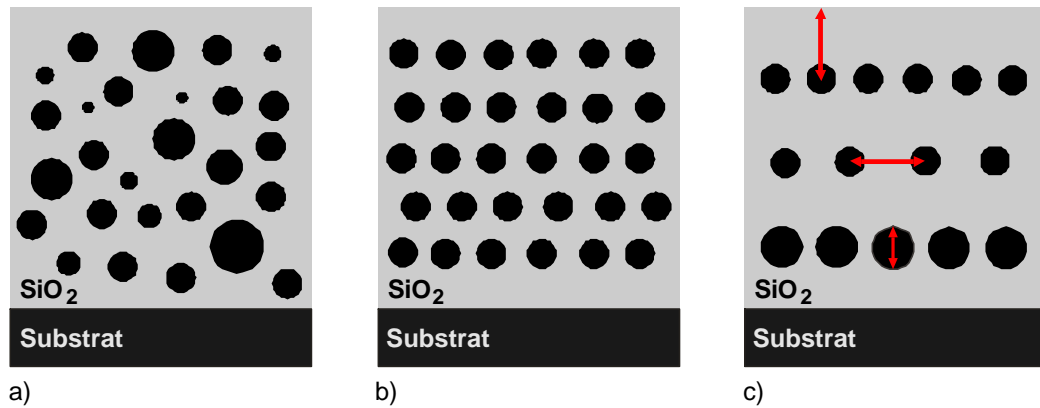


Abbildung 1.3: Kristallitbildung in einer konventionell abgeschiedenen dicken SiO_x -Schicht (a) im Vergleich mit einer größenkontrollierten Kristallitherstellung durch $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter (b). Der Herstellungsansatz basierend auf einem $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter gibt die Möglichkeit in einer Probe die Tiefe einer Kristallschicht, die Dichte der Kristallite in dieser Schicht sowie die Größe der Kristallite einzustellen (c).

Si -Nanostrukturen zeigen jedoch eine sehr viel schwächere Lumineszenz als eine vergleichbare Anzahl von gut isolierten Si -Nanokristallen. Das führte zu der Idee, die Phasenseparation von SiO_x -Schichten mit Übergitterstrukturen zu kombinieren [60]. In Abbildung 1.2 ist dieses Prinzip näher erläutert. Die Ausgangsprobe ist eine $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Überstruktur. Nach einem Tempereschritt kommt es zur Phasenseparation des SiO_x in Si und SiO_2 . Bei entsprechend hohen Temperaturen kristallisieren die ursprünglich amorphen Si -Cluster. Sind die Schichten dünner als der sich aufgrund der Si Konzentration einstellende mittlere Si -Kristalldurchmesser für dicke SiO_x -Schichten der gleichen Si -Konzentration, wird die Größe der Si -Nanokristalle durch die SiO_x -Schichtdicke vorgegeben. Dabei gibt eine Variation des x -Wertes der SiO_x -Schichten die Möglichkeit, die Dichte der Si -Nanokristalle in den SiO_x -Schichten unabhängig von der Kristallgröße zu kontrollieren. Dieser Herstellungsprozess ermöglicht somit entgegen der konventionellen Abscheidung von dicken Schichten (siehe Abbildung 1.3a) Übergitter aus gleich großen Si -Kristalliten einer hohen Dichte herzustellen (siehe Abbildung 1.3b), oder Schichten aus Kristalliten einer einstellbaren Größe und Dichte in einer bestimmten Tiefe der SiO_2 -Matrix anzuordnen (siehe Abbildung 1.3c).

In dieser Arbeit wird ein System zum reaktiven Verdampfen von SiO zur Herstellung solcher $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter vorgestellt (siehe Kapitel 2). Die Phasenseparation des SiO_x in solchen Übergitterstrukturen wird untersucht und die Möglichkeiten der Größenkontrolle der entstehenden Si -Nanokristalle durch die SiO_x -Schichtdicke analysiert (siehe Kapitel 3). Die aus den kristallisierten SiO/SiO_2 -Übergittern ($x = 1$) entstandenen hohen Dichten von fast gleich großen Si -Nanokristallen können genutzt werden, um eine optische Charakterisierung von Quanten-Confinement-Effekten an diesen Kristalliten zu realisieren (siehe Kapitel 4). Viele der dort beschriebenen Effekte konnten zum ersten Mal an diesem Materialsystem untersucht werden. In Kapitel 5 werden erste Messungen zum Einfluß der hohen Kristallitdichte und der Kristallitgröße auf den Energietransfer zum Er^{3+} vorgestellt. Dabei gibt die Möglichkeit der Größenkontrolle der Si -Nanokristalle einen neuen Einblick in das Grundprinzip dieses Transferprozesses.

2. Herstellung von $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergittern

2.1 Siliziumsuboxide

Nach seiner Entdeckung vor etwa 100 Jahren durch Potter [61, 62] wurde SiO vor allem als Mal- und Anstrichfarbe verwendet. Seine guten mechanischen und optischen Eigenschaften sowie seine gute Haftung auf Gläsern und Kunststoffen ließen es als Schutzschicht sowie als Antireflexschicht auf optischen Komponenten zur Anwendung kommen. Abhängig von den Herstellungsbedingungen haben die SiO-Filme auch sehr gute elektrische Eigenschaften. Ihre Dielektrizitätskonstante liegt bei etwa 9, der spezifische Widerstand bei $10^7 \Omega \text{ cm}$ und die Durchschlagfestigkeit bei 10^6 V/m [63]. So finden solche oder ähnliche Schichten Anwendung bei Dünnschichtkondensatoren, -transistoren bzw. -widerstände. Eine gute Zusammenfassung der Anwendungsgebiete von SiO findet man in [64]. Die Disproportionierung des SiO in Si und SiO_2 wird bei der Si-Nanokristallherstellung genutzt [51, 8].

Die Herstellung von SiO beruht meist auf dem von Potter gefundenen Grundprinzip der Komproportionierung von Si und SiO_2 [62]:



Diese Reaktion erfolgt unter hohen Temperaturen in der Gasphase, im Fall von Potter innerhalb eines Widerstandsofens. Das gasförmige SiO kondensiert bei Abkühlung. Ähnliche Reaktionen über SiC oder Siloxane [65] sind ebenfalls in Anwendung.

Trotz der beschriebenen starken industriellen Nutzung ist die eigentliche Struktur des SiO bzw. der Si-Suboxide nach wie vor Gegenstand von Diskussionen. In Abbildung 2.1, die das Phasendiagramm für das Si-O-System darstellt [66], geht der Autor von einem nur bei sehr hohen Temperaturen stabilen SiO aus. Der daraus folgende metastabile Zustand des SiO bei Raumtemperatur ist allgemein anerkannt. Allerdings werden drei unterschiedliche Modelle der SiO-Struktur diskutiert: eine atomare Durchmischung von Si und O, also ein Austauschen von einem oder mehreren O-Atomen in den Si-O_4 -Tetraedern des SiO_2 (Random-Bond-Modell), die Bildung von amorphen Si und SiO_2 -Bereichen in einer mikroskopischen Skala (Mixture- oder auch Disproportionierungsmodell) und die Zusammensetzung des SiO aus $(\text{SiO})_n$ -Ringstrukturen.

2.1.1 Das Random-Bond-Modell

Das Random-Bond-Modell wurde erstmals von Phillip [69, 67] postuliert. Er geht dabei vom Austausch von einzelnen Sauerstoffatomen im Si-O_4 -Tetraeder durch einzelne Si-Atome aus. In Abbildung 2.2 sind die einzelnen, möglichen Tetraedervariationen mit ihrer relativen Wahrscheinlichkeit für ein Si:O-Verhältnis von 1 bei einer statistischen Verteilung dargestellt. Die relativen Wahrscheinlichkeiten des Auftretens einzelner Tetraeder sind analog zu [67, 68] berechnet.

Dieses Modell wird durch Reflektions- und Transmissionsmessungen unterstützt [69], die nicht

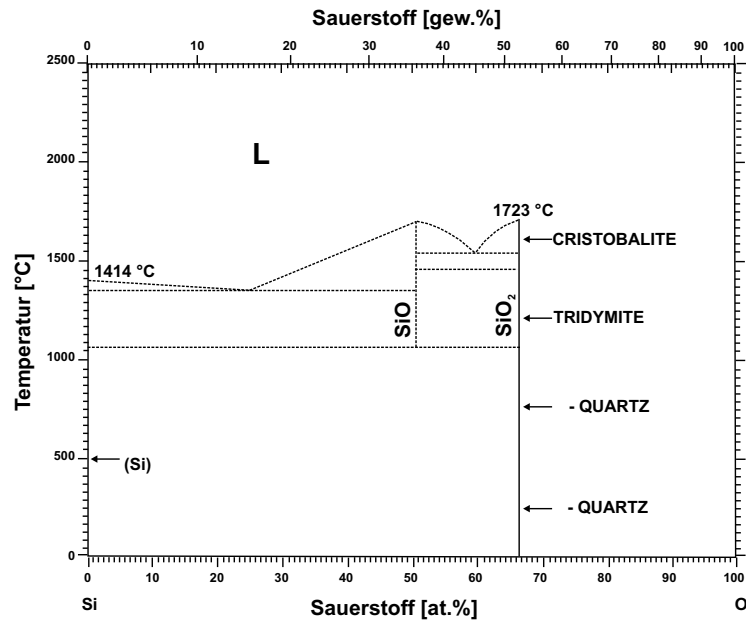


Abbildung 2.1: Binäres Phasendiagramm für das Si-O System [66].

durch eine einfache Si-SiO₂-Mischung erklärbar sind. Auch das Auftreten von drei unterschiedlichen Maxima bei Röntgenabsorptionsmessungen findet seine Erklärung in diesem Modell [70].

2.1.2 Das Disproportionierungsmodell

Das Disproportionierungs- oder auch Mixture-Modell geht davon aus, daß SiO eine Mischung aus Si- und SiO₂-Bereichen darstellt [68]. Der Unterschied in Anteil und Größe der reinen Si und der reinen SiO₂-Phase erklärt die unterschiedlichen Stöchiometrien der SiO_x-Schichten. Dabei wird das Auftreten einer Mischphase zwischen den reinen Bereichen in diesem Modell mit eingeschlossen [68]. Das Random-Bond-Modell entspricht demzufolge dem Grenzfall von sehr kleinen amorphen Bereichen in diesem Modell.

Dieses Modell wird durch Röntgenabsorptionsmessungen und ²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie an SiO unterstützt [71, 72], die nach der Meinung der Autoren durch eine biphasige Substanz und auf keinem Fall durch das Auftreten von Silizium(II)oxid erklärbar sind.

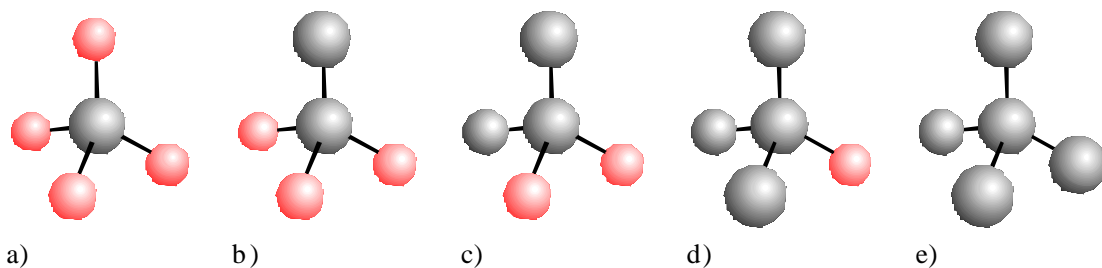


Abbildung 2.2: Die 5 für das Random-Bond-Modell mögliche Tetraedervariationen. Si ist hier grau dargestellt und Sauerstoff rot. Für SiO, also ein Si:O-Verhältnis von 1 ergibt sich eine relative Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der einzelnen Tetraeder nach [67, 68] von a) 6,25%, b) 25%, c) 37,5%, d) 25% und e) 6,25%.

2.1.3 Das Ring- oder Kettenmodell

Zusätzlich zu den schon beschriebenen Modellen wird in der Literatur das Auftreten von Ring- oder Kettenstrukturen, die aus der Reaktion von Si mit SiO_2 bekannt sind, als Grundbaustein von SiO_x diskutiert. Solche Strukturen könnten bei sehr tiefen Temperaturen kondensieren und so einen homogenen Festkörper bilden [73]. In [74] wird das Auftreten von $(\text{SiO})_n$ -Strukturen alternativ zum Random-Bond-Modell diskutiert. In semiempirischen, quantenmechanischen Rechnungen zur Umordnung des SiO wird in [75] ein aus Ringstrukturen bestehendes SiO angenommen. Die dort berechnete Dichte für SiO von $2,19 \text{ g/cm}^3$ stimmt sehr gut mit experimentellen Werten überein.

Die unterschiedlichen Modelle zur Erklärung der SiO-Struktur haben ihre Grundlage in den oft sehr unterschiedlichen Herstellungsbedingungen des SiO_x . Die Eigenschaften von aufgedampften dünnen SiO_x -Schichten sind in der Regel mit dem Random-Bond-Modell konform [76, 77, 51] oder weisen zumindest auf eine Durchmischung des Siliziums und des Sauerstoffs auf einer kleinen Skala hin.

2.2 Herstellung von SiO_x -Schichten mittels reaktiven Verdampfens von SiO

SiO-Schichten werden meist, je nach Anwendung, auf die Substrate oder Komponenten aufgedampft. Einen großen Vorteil bietet der relative hohe Dampfdruck von 10^{-1} mbar , der sich bereits bei einer Temperatur von 1100°C einstellt. In Abbildung 2.3 ist die Temperatur-

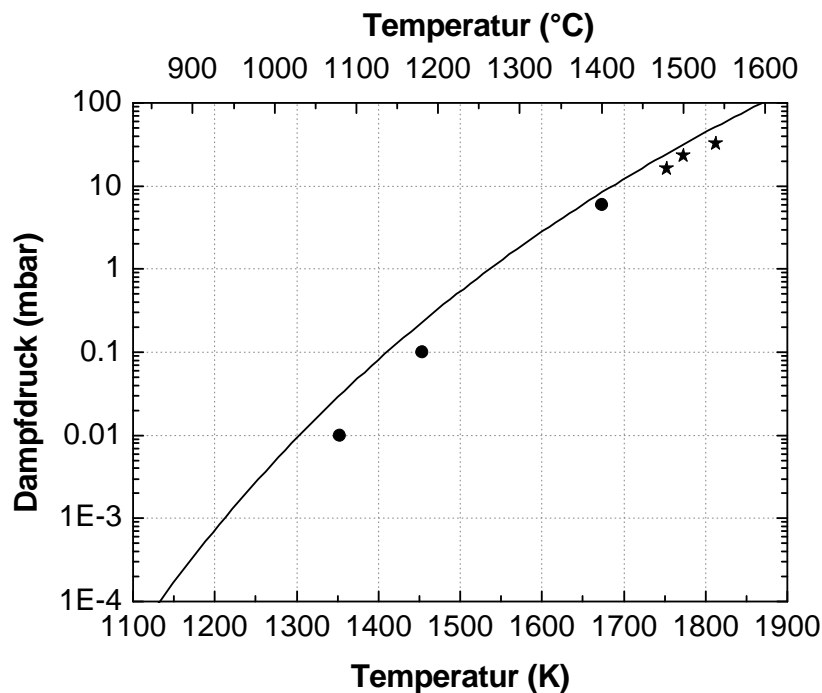


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit des SiO-Dampfdrucks. Mit (●) sind die experimentellen Daten aus [78] und mit (*) aus [79] dargestellt. Die schwarze, durchgezogene Linie steht für theoretische Berechnungen aus [80].

Element	max. Konz.	Element	max. Konz.	Element	max. Konz.
Al	900 ppm	Ca	100 ppm	Cr	100 ppm
Cu	100 ppm	Fe	500 ppm	Mg	100 ppm
Ni	100 ppm	Ti	100 ppm	Sr	100 ppm
Mn	100 ppm	V	100 ppm		

Tabelle 2.1: Vom Hersteller garantierte maximale Verunreinigung des Verdampfermaterials SiO (Balzers, Bestellnr.: BD 481 289-T).

abhängigkeit des SiO -Dampfdrucks aus Literaturwerten zusammengestellt. Für das Verdampfen von SiO genügen thermische Verdampfersysteme oder einfache Rohröfen. Alternativ ist das Abscheidung von SiO bzw. SiO_x mittels Sputtern [81, 82, 83] oder über CVD [43, 44, 45, 46] möglich.

2.2.1 Herstellung von SiO_x -Schichten

Für die Herstellung der Proben wurde eine konventionelle Vakuumbedampfungsanlage der Firma TECTRA benutzt. Die Anlage kann bis zu einem Druck von 2×10^{-7} mbar evakuiert werden (direkt an der Pumpe gemessen). Für das Erhitzen des Ausgangsmaterials stehen zwei thermische Verdampfer mit getrennten Hochstromtransformatoren (2V, 500W) zur Verfügung. Zusätzliche Einbauten ermöglichen eine Probenrotation sowie eine Probenheizung des 100 mm Substrats. Die Probenheizung wird über 6 Wolfram-Halogen-Lampen realisiert. Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben wurde eine konstante Substrattemperatur von 100°C gewählt. Ein Shutter ermöglicht ein schnelles Unterbrechen der Beschichtung. Eine Sauerstoffflasche (Reinheit 5.5) ist über ein Nadelventil mit der Bedampfungsanlage verbunden, so daß ein konstanter Sauerstoffpartialdruck eingestellt werden kann. Die Stromzuführung der Verdampfer und des Schwingquarzes der Schichtdickenmessung sind wassergekühlt. Die Verdampferschiffchen befinden sich senkrecht unter der Probe. Ihre Position wurde so optimiert, daß der Dickenabfall von der Mitte des 100 mm Substrats bis zum Rand unter 10% beträgt. Die Belüftung der Anlage erfolgt durch Stickstoff (Reinheit 5.0).

Als Verdampfermaterial wird in dieser Arbeit ausschließlich SiO -Pulver mit einer Körnung von 0,2–0,7 mm verwendet (Balzers, Bestellnr.: BD 481 289-T). Die Reinheit dieses Pulvers wird mit 99,9% angegeben. Die garantierten maximalen Verunreinigungen sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

Alle Substrate wurden vor der Beschichtung mittels einer Mischung aus HNO_3 , H_2O_2 und Reinstwasser (Mischungsverhältnis 1:1:5) bei 80°C 5 min gesäubert, hinterher mehrmals mit Reinstwasser gespült und mittels einer Zentrifuge getrocknet. Vor der Abscheidung wurden die Substrate in der Bedampfungsanlage unter Vakuum 1 h auf 150°C geheizt, um den Wasserfilm auf der Substratoberfläche zu eliminieren.

Nach einer Schichtdickeneichung wurden für Voruntersuchungen zur Stöchiometrie des SiO_x 100 nm dicke Schichten auf (100)-Si-Substrat bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken abgeschieden. Dabei variierte der Partialdruck zwischen 2×10^{-7} mbar (evakuierte Bedampfungsanlage mit geschlossenen Sauerstoffventil) und 1×10^{-4} mbar. Die Aufdampftrate betrug für alle Schichten 12 nm/min.

Nach der Abscheidung wurden die Proben 1 h bei 1100°C unter Stickstoffatmosphäre (Reinheit 5.0) getempert. Dazu wurde ein Quarzrohr in einem Rohröfen der Firma Carbolite auf einen Druck von 1×10^{-6} mbar evakuiert und hinterher mit Stickstoff (Reinheit 5.0) gespült. Die Rampe für den Temperprozeß betrug 10 K/min.

2.2.2 Rutherford-Rückstreuungs-Messungen an SiO_x -Schichten

Die Rutherford-Rückstreuung (Englisch: Rutherford-Backscattering, RBS) beruht auf der Wechselwirkung energiereicher, leichter Projektionen mit den Kernen der Targetatome. Dabei sind Informationen aus bis zu $1 \mu\text{m}$ Tiefe unterhalb der Oberfläche der Probe, je nach Targetatom, Projektion und -energie sowie Probenmatrix, erhältlich. Bei diesen Messungen trifft ein monoenergetischer Ionenstrahl (z.B. H^+ , He^+ oder He^{++}) auf die Probe. Die Energie der an den Targetatomen in einen bestimmten Raumwinkel rückgestreuten Projektionen wird durch einen Halbleiterdetektor gemessen. Die Abhängigkeit des Energieverlustes der Projektionen von der Masse der Probenatome erlaubt es, die in der Probe vorkommenden chemischen Elemente zu identifizieren. Das Energieverhältnis für das Projektion vor und nach der Streuung heißt kinematischer Faktor K und läßt sich aus Energie und Impulserhaltung für den elastischen Stoß berechnen [85]:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{1 - \left(\frac{M_P}{M_T} \sin \theta\right)^2} + \frac{M_P}{M_T} \sin \theta}{1 + \frac{M_P}{M_T}} \right)^2 \quad (2.2)$$

Dabei steht M_P für die Masse des Projektions, M_T des Targetatoms und θ für den Rückstreuungswinkel. Ein Winkel θ von 180° steht in dieser Formel für ein zurückgestreutes und von 0° für ein ungestreutes Ion. Aus der Anzahl der rückgestreuten Ionen einer bestimmten Energie und dem Rückstreuungswinkel lassen sich mit dieser Methode zerstörungsarm und standardfrei die Stöchiometrien der untersuchten Probe ermitteln. Die Meßunsicherheiten sind je nach Statistik unter 10%.

Die folgenden Messungen wurden an der HVEE-RBS / Channeling-Kammer Gonio941 der Firma High Voltage Engineering ausgeführt. Den monoenergetischen Ionenstrahl stellte ein 3 MeV

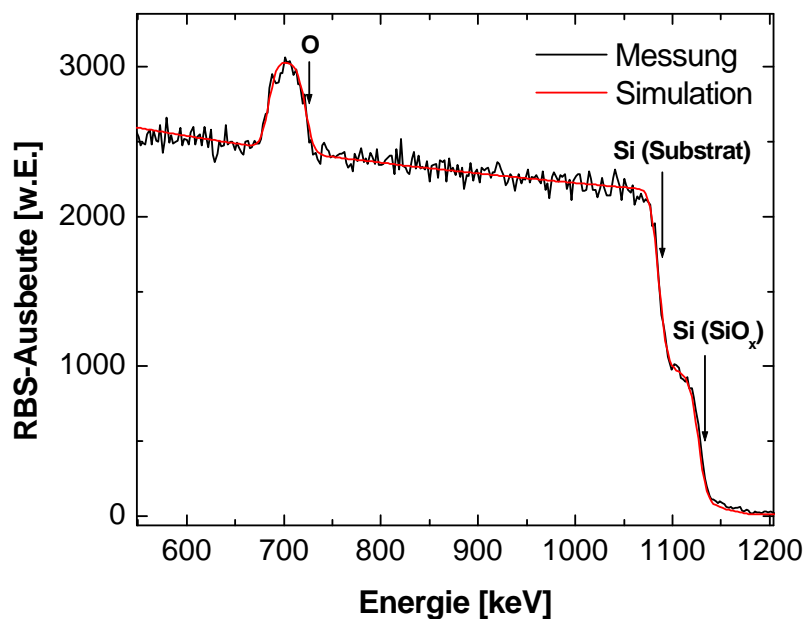


Abbildung 2.4: RBS-Spektrum einer 100 nm dicken SiO -Schicht. Die rote Linie steht für eine Simulation mit dem Programmpaket RUMP [84]. Die Pfeile markieren die Energie eines an einem Si-Oberflächen- bzw. Substratatom bzw. an einem Sauerstoffatom zurückgestreuten 2 MeV He^+ -Ions.

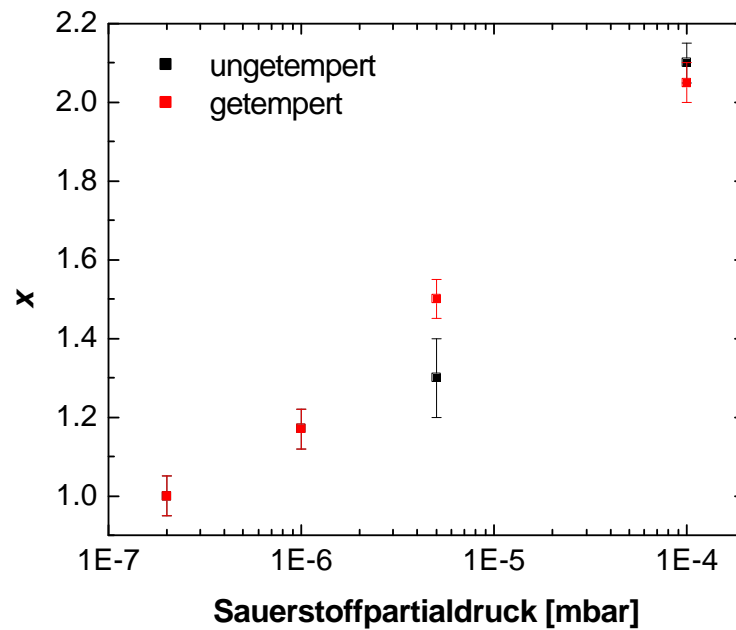


Abbildung 2.5: x -Wert in SiO_x als Funktion des O_2 -Partialdruckes in der Bedampfanlage ermittelt durch RBS.

Singletron-Beschleuniger der Firma High Voltage zur Verfügung. Es wurden He^+ -Ionen mit einer Energie von 2 MeV als Projektilionen verwendet. Der Rückstreuwinkel betrug 170° und der Projekttilstrom 30 nA. Die auf die Probe deponierte Ladung betrug für alle Messungen $10 \mu\text{C}$. Abbildung 2.4 zeigt das RBS-Spektrum einer 100 nm dicken SiO -Schicht nach der Abscheidung. In Rot ist das durch das Programmpaket RUMP [84] simulierte RBS-Spektrum gezeigt. Die Ergebnisse dieser Simulationen für die RBS-Messungen an den bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken hergestellten SiO_x -Schichten sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Diese Messung zeigt, daß der x -Wert in den SiO_x -Schichten durch den Sauerstoffpartialdruck in der Bedampfanlage zwischen 1 und 2 einstellbar ist. Dabei weist eine ohne zusätzlichen Sauerstoff abgeschiedene Probe (Partialdruck 2×10^{-7} mbar) einem x -Wert von 1 auf. Ein Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-4} mbar entspricht einem x -Wert von 2. Die für eine Stunde bei 1100°C getemperten Proben zeigen keinen Unterschied in ihrer mittleren Stöchiometrie verglichen mit den ungetemperten Proben.

2.3 Herstellung von $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergittern

Ziel dieser Arbeit ist es, die Möglichkeiten der Größenkontrolle von Si-Nanokristallen durch die Herstellung von $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitterstrukturen zu untersuchen. Da in dem in Abschnitt 2.2 beschriebene Bedampfungssystem eine SiO_x -Schichtabscheidung mit einem x -Wert zwischen 1 und 2 möglich ist, läßt sich durch Einsatz eines am System befindlichen Shutters eine solche Multilagenstruktur realisieren. In Abbildung 2.6 ist der Ablaufplan für zwei Perioden eines SiO/SiO_2 -Übergitters dargestellt. In diesem Fall handelt es sich um 4 nm dicke SiO_2 -Schichten und 3 nm dicke SiO -Schichten. Die Abscheidezeiten wurden auf der Grundlage der Abscheiderate von 12 nm/min errechnet. Die Substrate wurden, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben,

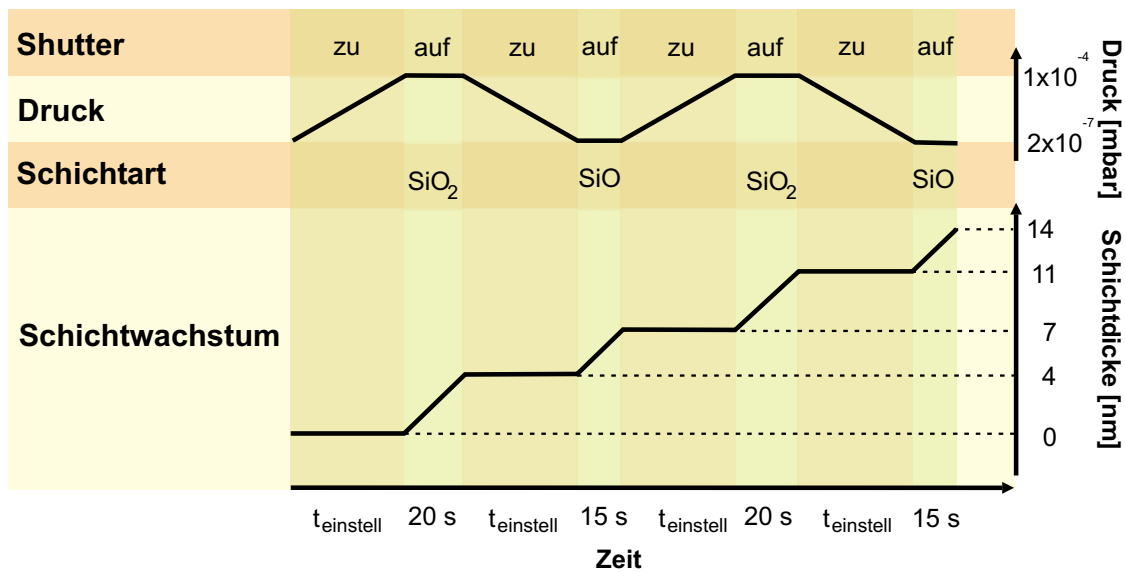


Abbildung 2.6: Ablaufplan für zwei Perioden einer SiO/SiO_2 -Überstruktur mit einer SiO -Schichtdicke von 3 nm und einer SiO_2 -Schichtdicke von 4 nm.

gereinigt und vorbereitet. Die Übergitter wurden dann, wie in Abbildung 2.6 gezeigt, auf die Substrate abgeschieden. Dabei wurde für alle Proben eine feste SiO_2 -Schichtdicke von 4 nm gewählt und lediglich die SiO_x -Schichtdicke variiert (Probenserien A,B,Q). Nach der Abscheidung wurden die Proben unter den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Bedingungen eine Stunde bei 1100°C getempert. Die Probenserie D wurde bei unterschiedlichen Ausheiltemperaturen zwischen 300 und 1100°C getempert. Die Namensgebung der einzelnen Proben der Serien ist so gewählt, daß der erste Buchstabe die Serie angibt, danach kommen zwei mit einem Bindestrich getrennte Zahlen. Die erste Zahl steht für die SiO_x - und die zweite Zahl für die SiO_2 -Schichtdicke. Beide Dicken sind in Nanometern angegeben. Am Ende des Namens sind noch zusätzlich Informationen hinzugefügt, die etwas über die Ausheiltemperatur bzw. den Sauerstoffpartialdruck während der SiO_x -Abscheidung aussagen. Bei der Probenserie A und B handelt es sich um SiO/SiO_2 -Übergitter. Die SiO -Schichtdicke wurde zwischen 1 und 6 nm variiert. Die SiO_2 -Schichtdicken betragen 4 nm. Der Buchstabe c am Ende der Probenamen bedeutet, daß es sich um die bei 1100°C getemperten, also auskristallisierten (engl.: crystallized) Proben handelt. Bei der Probenserie C handelt es sich um $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter mit 4 nm dicke SiO_x -Schichten zwischen 4 nm dicken SiO_2 -Schichten. Im Probenamen geht zusätzlich zur normalen Probenbezeichnung der Sauerstoffpartialdruck, unter dem die SiO_x -Schichten abgeschieden wurden, in mbar mit ein. Das c nach der Schichtdickenangabe für die SiO_x - und SiO_2 -Schichten steht wieder für die kristallisierten Proben. Die Probenserie D besteht aus 4 unterschiedlichen Proben: eine Überstruktur mit 3 nm dicken SiO -Schichten, eine mit 5 nm dicken SiO -Schichten und zwei Vergleichsproben mit einer 100 nm dicken SiO - bzw. SiO_2 -Schicht. Alle diese Proben wurden auf Temperaturen zwischen 300 und 1100°C getempert, wobei die ursprünglichen Proben zerteilt und jedes Probenstück nur einmal getempert wurde. Die Temperaturbedingungen entsprechen denen in Abschnitt 2.2. Das T am Ende der Probenbezeichnung der Serie D steht für diese Temperaturvariation. Diese Proben wurde alle auf Si (100) Substrat abgeschieden. Zusätzlich wurde noch eine Probenserie Q auf Quarzsubstrat abgeschieden, die sonst identisch zu Probenserie A ist. Die Periodenzahl beträgt für die Probenserien A, C und Q 30 und für die Serien B und D 45. In Tabelle 2.2 sind die Probenserien, die in dieser Arbeit Erwähnung finden, zusammengefaßt.

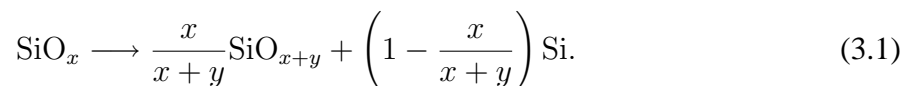
Probenserie	Probe	SiO_x -Dicke	SiO_2 -Dicke	x	Perioden	T_A
A	A1-4c	1	4	1	30	1100°C
	A2-4c	2	4	1	30	1100°C
	A3-4c	3	4	1	30	1100°C
	A4-4c	4	4	1	30	1100°C
	A5-4c	5	4	1	30	1100°C
	A6-4c	6	4	1	30	1100°C
B	B3-4c	3	4	1	45	1100°C
	B4-4c	4	4	1	45	1100°C
	B6-4c	6	4	1	45	1100°C
C	C4-4c2e-7	4	4	1	30	1100°C
	C4-4c1e-6	4	4	1,2	30	1100°C
	C4-4c5e-6	4	4	1,5	30	1100°C
D	D3-4T	3	4	1	45	300–1100°C
	D5-4T	3	4	1	45	300–1100°C
	D100-0T	100	0	1	1	300–1100°C
	D0-100T	0	100	1	1	300–1100°C
Q	Q1-4c	1	4	1	30	1100°C
	Q2-4c	2	4	1	30	1100°C
	Q3-4c	3	4	1	30	1100°C
	Q4-4c	4	4	1	30	1100°C
	Q5-4c	5	4	1	30	1100°C
	Q6-4c	6	4	1	30	1100°C

Tabelle 2.2: Übersicht über die in dieser Arbeit erwähnten Proben.

3. Disproportionierung von SiO_x und die Si Kristallisation

3.1 Disproportionierung von SiO_x

Die Disproportionierung von SiO_x in Si und SiO_2 wurde für auf unterschiedliche Weise hergestelltes SiO beobachtet [86, 87, 88]. Dabei kommt es zu einer je nach Ausheiltemperatur (T_A) fortgeschrittenen Reaktion [89]:



Ein Maß für den Fortschritt der Reaktion ist der Umsatz α . α ist 0 am Anfang der Reaktion und 1 für eine abgeschlossene Reaktion. Für eine vollständig abgelaufene Reaktion ($\alpha = 1$) ist $x + y = 2$. Der α -Wert für eine beliebig fortgeschrittene Reaktion kann mit $\frac{y}{2-x}$ abgeschätzt werden [89]. Über die Kinetik dieses Prozesses findet man nur wenige Hinweise in der Literatur. Während Nesbit [90] sich in seinen Erklärungen nur auf die Ausscheidung von kristallinem Si beschränkt, wird von Harstein et al. [91], Hinds et al. [92, 89] sowie von Kahler [51] die Ausscheidung von amorphen Si-Clustern schon bei tieferen Temperaturen berichtet, welche bei 900-1000°C kristallisieren. Dabei kommt es schon in den ersten Sekunden der Temperung zu einem sehr schnellen Anstieg des Umsatzes α der Reaktion 3.1 [89, 51]. Im weiteren Verlauf der Temperung nimmt α nur noch sehr langsam zu und sättigt nach etwa 30 min. Dabei wird der Endwert α vorrangig durch die Ausheiltemperatur T_A und nicht durch die Temperdauer festgelegt. Hinds et al. [89] erklären diesen Prozeß wie folgt: Schon in den ersten Sekunden der Temperung kommt es zu einer Ausscheidung von amorphem Si. Um diese Bereiche bildet sich aufgrund der Disproportionierung des SiO_x eine Hülle von SiO_2 . Diese Hülle wirkt als Diffusionsbarriere für Si, so daß ein weiteres Anwachsen von α nur noch sehr langsam möglich ist. Kahler [51] hat bei seinen Untersuchungen an aufgedampften SiO_x -Schichten ein ähnliches Temperaturverhalten der Disproportionierung gefunden. Er beschreibt eine zwischen 400 und 900°C stattfindende Disproportionierung, welche durch eine anfänglich sehr schnelle Segregation von amorphen Si-Bereichen gekennzeichnet ist. Für Temperaturen über 900°C kommt es zur Kristallisation dieser amorphen Bereiche und zu einem Wachstum der Kristallite bei höheren Temperaturen. Die Aktivierungsenergie der Disproportionierung wird mit 42,5 kJ/mol [51] bzw. 120 KJ/mol [89] angegeben.

Die hier beschriebenen Modellvorstellungen zur Disproportionierung des SiO_x wurden im wesentlichen aufgrund von IR-Absorptionsmessungen entwickelt. Vor allem die Verschiebung der Si-O-Si-Streckschwingung im SiO_x durch ein veränderliches x [93, 94, 89] (siehe Gleichung 3.4) führte zur Entwicklung der kinetischen Modellvorstellungen der Reaktion. In diesem Kapitel sollen durch eine Kombination aus IR-Absorptionsmessungen, PL-Messungen sowie TEM-Analysen und Röntgendiffraktometrie, die einzelnen Phasen während der Disproportionierung bei unterschiedlichen Ausheiltemperaturen sowie die Kristallisation des Si charakterisiert werden. Die Kombination dieser unterschiedlichen Techniken gibt ein besseres

Verständnis der einzelnen, während der Disproportionierung stattfindenden, Prozesse und erklärt damit auch den Ursprung der in der Literatur kontrovers diskutierten Lumineszenzbanden.

3.2 Transmissions-Elektronenmikroskopie-Messungen

Ein direkter Zugang zur Abbildung von amorphe bzw. kristalline Nanocluster in SiO_2 , bietet die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) [51, 95]. Sie stellt die nötige Auflösung, um Objekte in dieser Größenordnung zu charakterisieren, zur Verfügung und vermittelt einen Eindruck über die makroskopischen Auswirkungen der Disproportionierung des SiO_x .

3.2.1 Abbildungsmethoden der Elektronenmikroskopie

Die TEM-Abbildung beruht auf der Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit einer durchstrahlbaren Probe einer Dicke von etwa 10 nm. Die entstehende Abbildung ist eine zweidimensionale Projektion der Probenstruktur. Die Bildkontraste können durch Dicken- bzw. Massenunterschiede, Beugungseffekte an kristallinen Probenbereichen sowie durch Phasenverschiebungen der Elektronen entstehen. Die Grundlagen und die verschiedenen Abbildungsmöglichkeiten der Elektronenmikroskopie sind in [96] umfassend dargestellt. Hier sollen die verwendeten Techniken nur kurz erläutert werden.

Hell- und Dunkelfeldabbildungen

Die zwei gebräuchlichsten Abbildungsmethoden bei TEM-Untersuchungen sind Hell- und Dunkelfeldabbildung. Dabei wird entweder der ungebeugte durch die Probe hindurchgehenden Strahl (Hellfeld) oder ein gebeugter Strahl (Dunkelfeld) für die Abbildung benutzt [96]. Zwischen diesen beiden Abbildungsmodi kann durch die Verschiebung der Objektivapertur oder durch Verkippung des Elektronenstrahls gewechselt werden. Während in Hellfeldaufnahmen Bildkontraste durch Massenunterschiede bzw. Elementvariationen in einer amorphen Probe erzeugt werden, kann man in Dunkelfeldabbildungen Kristalle in einer amorphen Matrix oder in einem anders orientierten Kristallgebieten sichtbar machen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dunkelfeldaufnahmen angefertigt um Si-Nanokristalle im SiO_2 nachzuweisen. Um einen ausreichenden Kontrast der nanometergroßen, kristallinen Bereiche zu erzielen, waren Belichtungszeiten von 15 s und mehr notwendig.

Fresnel-Defokus-Methode

Ändert sich das innere Potential abrupt zwischen verschiedenen Bereichen einer Probe, so ist es möglich diese Bereich mittels des Fresnel-Kontrastes abzubilden [96]. Ähnlich wie in der Optik, wo helle Fresnel-Streifen im Schatten einer Maske bzw. dunkle Streifen in der beleuchteten Region beobachtbar sind, kann es durch die Überlagerung der an der beschriebenen Grenzfläche gebeugten Elektronenstrahlen zu Streifenbildungen kommen. Fresnel-Kontraste treten in TEM-Abbildungen auf, wenn man stärker als üblich vom optimalen Fokus ausgehend defokussiert. Die Bereiche unterschiedlicher innerer Potentiale erscheinen unterschiedlich hell und an den Grenzflächen treten Streifenkontraste auf. Hierbei können sehr geringe Potentialunterschiede zu Kontrasten führen. Im Unterfokus erscheint ein Bereich mit geringem

inneren Potential heller als die Umgebung und im Überfokus dunkler. In der Nähe des optimalen Fokus sind diese Kontraste nicht beobachtbar, wenn nicht zusätzliche Kontraste aufgrund der kristallinen Struktur oder Massendickenänderungen die Abbildung dominieren. Durch die Fresnel-Kontrast-Methode ist es möglich die Grenzflächen magnetischer Domänen, Gasblasen, Gitterdefekte und Korngrenzen darzustellen [96]. Dabei können sonst für das Elektronenmikroskopie unsichtbare Strukturen erfaßt werden, wenn auch eine quantitative Analyse aufgrund der Vielzahl der beteiligten Parameter nur schwer realisierbar ist. Die in dieser Arbeit vorgestellten Abbildungen, die diesen Kontrast ausnutzen, wurden bei einer Unterfokussierung von etwa $1,5 \mu\text{m}$ aufgenommen.

Hochauflösungsmikroskopie

Mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie (HRTEM) kann man die Netzebenen in kristallinen Bereichen einer Probe abbilden, die parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet sind. Im einfachsten Fall trifft dies nur für eine Schar von Netzebenen zu, die als parallele Streifen abgebildet werden. Dieses, durch die Interferenz von gebeugten und ungebeugten Strahl entstehende Streifenmuster, kann bei einfachen Systemen mit der Größe des kristallinen Bereichs gleichgesetzt werden. Zur Bildanalyse kann gegebenenfalls auch auf eine Simulation der Bildkontraste basierend auf Modellstrukturen und unter Berücksichtigung des Abbildungsprozesses zurückgegriffen werden.

3.2.2 TEM-Untersuchungen für unterschiedliche Temperaturschritte

Für die folgenden TEM-Untersuchungen wurde ein CM20T bzw. ein JEM-4010 Elektronenmikroskop benutzt. Die Querschnittsproben wurden wie üblich hergestellt einschließlich eines abschließenden Ionenstrahlätzens mittels 4 kV Argonionen. Es wurden ausschließlich Querschnitte aus einem inneren Kreisbereich der beschichteten 100 mm Si-Scheiben mit einem Radius von 2 cm präpariert, um Unterschiede zwischen den einzelnen Querschnitten einer Probe aufgrund von Schichtinhomogenitäten auszuschließen.

Abbildung 3.1 zeigt TEM-Aufnahmen für Proben der Serie D3-4T. Mit der Fresnel-Defokus-Methode sind die Schichtstrukturen schon direkt nach der Abscheidung sehr deutlich zu sehen (siehe Abbildung 3.1a). Nach einer Temperung auf 600°C (Abbildung 3.1b) ist die Schichtstruktur nach wie vor erhalten. Nach einer Temperung auf 900°C löst sich die Schichtstruktur langsam auf und für die auf 1100°C erhitze Probe sind aus einzelnen Clustern bestehende Schichten erkennbar. Allerdings kann aufgrund der Natur der Fresnel-Defokus-Abbildungsmethode nur die Periode dieser Schichtstruktur ermittelt werden, jedoch nicht die genaue Dicke einzelner Schichten. In diesen Abbildungen wurden exemplarisch 17 Perioden der 45 vorhandenen für die unterschiedlich getemperten Proben dargestellt. Die Periodendicke nimmt mit steigender Ausheiltemperatur von $(6,4 \pm 0,5)$ nm für die Probe direkt nach der Abscheidung bis $(6,1 \pm 0,5)$ nm für die bei 1100°C getemperte Probe ab. In Tabelle 3.1 sind die Ergebnisse für die Proben D3-4T und D5-4T, deren ursprüngliche SiO-Schichtdicken 3 bzw. 5 nm betragen, sowie der Probenserie A noch einmal zusammengefaßt. Die Probenserie A besteht aus Proben mit 30 SiO/SiO₂-Perioden und SiO-Schichtdicken zwischen 1 und 6 nm (siehe Tabelle 2.2). Die Perioden der ungetemperten Proben stimmen für alle Probenserien sehr gut mit den nominell aufgedampften Periodendicken überein. Nach einer Temperung auf 600°C kommt es jedoch zu einer Komprimierung des Probenmaterials die bei den Proben D3-4T und D5-4T etwa 3% der ursprünglichen Dicke betragen. Zwischen den bei 600°C und den bei 900 oder 1100°C getemperten Proben ist kein signifikanter Dickenunterschied mehr feststellbar. Bei der

Probenserie A, bei denen alle Proben auf 1100°C getempert worden, kommt es zu einer Reduzierung der Gesamtschichtdicke von 12-16%. Die Anzahl der nach der Temperung noch erhaltenen Perioden verringert sich mit steigender Ausheiltemperatur (siehe Proben D3-4T und D5-4T in Tabelle 3.1), da die obersten Schichten vom Restsauerstoff im Ofen oxidiert wurden. Diese Erklärung wird dadurch die Lage der verschwindenden Schichten sowie das Temperaturverhalten unterstützt. Auffallend ist, daß die Dicke der oxidierten Schicht von der Dicke der SiO-Schichten abhängt. Bei Strukturen mit 2 nm dicken SiO-Schichten werden 54,3 nm oxidiert und damit 9 der 30 Perioden und für 6 nm dicke SiO-Schichten 25 nm und damit nur 2 Perioden. Die Probe A1-4 beinhaltet Strukturen aus SiO-Schichtdicken von 1 nm und weist schon direkt nach der Abscheidung keine Schichtstruktur mehr auf, sondern eine homogene amorphe Schicht. Hier ist die Grenze der Möglichkeiten für die Deposition dünner Schichten mit dem hier vorgestellten System und unter den angewandten Bedampfungsbedingungen erreicht.

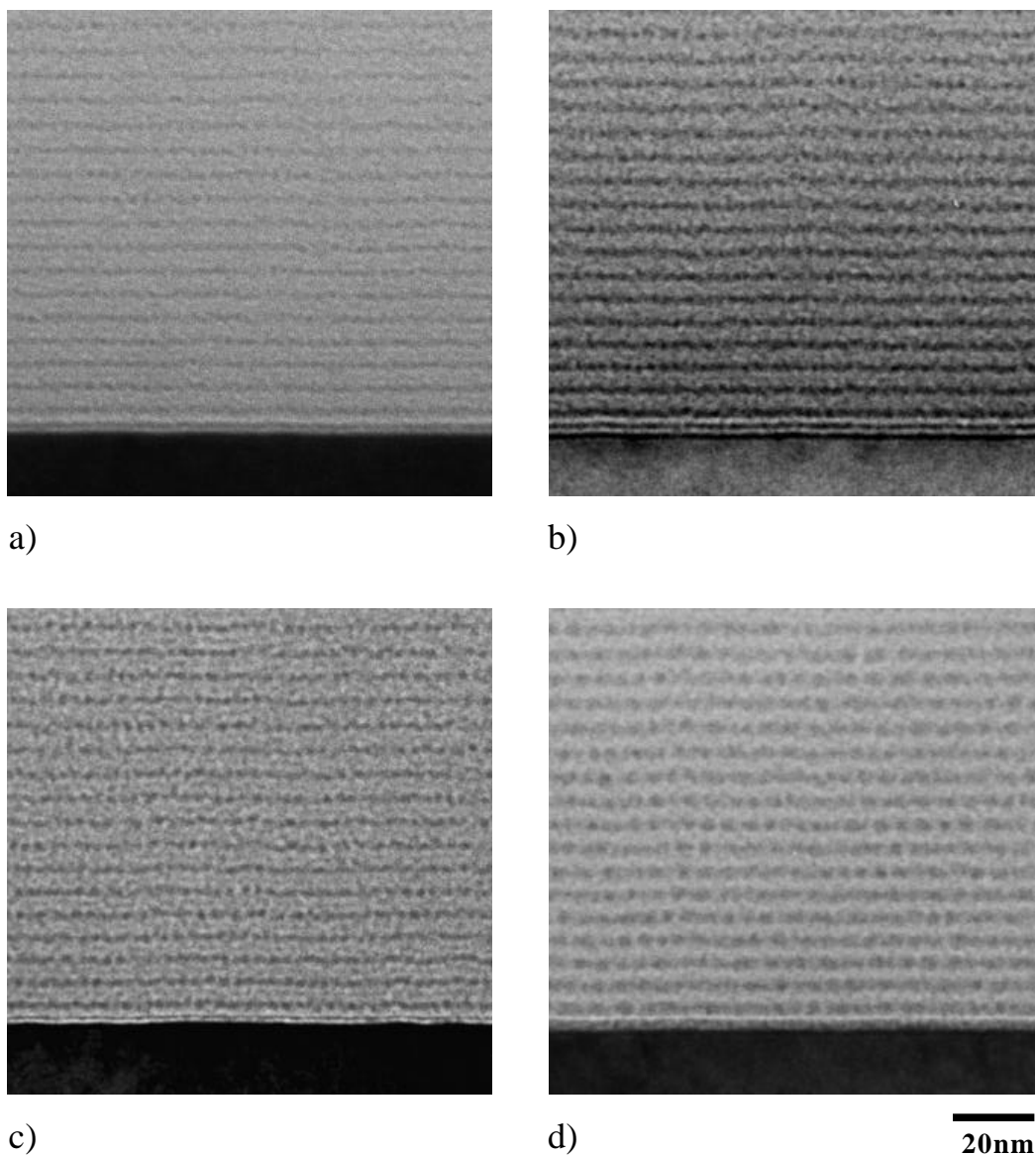


Abbildung 3.1: TEM Aufnahmen (Hellfeld, Defokus $\approx 1,5 \mu\text{m}$) der Probenserie D3-4T a) direkt nach der Schichtabscheidung, b) nach einer Temperung auf 600°C c) auf 900°C und d) auf 1100°C [97]. Es sind Substrat (unten in den Abbildungen) sowie die ersten 17 Perioden erfaßt. SiO_2 wird in diesen Aufnahmen hell und SiO bzw. Si-Cluster dunkel abgebildet.

Probe	T_A	Perioden	Periodendicke [nm]	Deckoxidicke [nm]	Dicke [nm]
D3-4T	25°C	45	6,4	4,2	293
	600°C	45	6,2	5,2	284
	900°C	43	6,2	16,2	283
	1100°C	43	6,1	20,2	283
D5-4T	25°C	45	9,3	6,4	423
	600°C	44	9,1	11,6	412
	900°C	44	9,1	16	416
	1100°C	42	9,2	25	411
A1-4	25°C	0	0	-	-
A1-4c	1100°C	0	0	107	107
A2-4	25°C	30	6,4	4,8	197
A2-4c	1100°C	21	5,3	54,3	166
A3-4	25°C	30	7,6	6,4	234
A3-4c	1100°C	26	6,4	36,4	203
A4-4	25°C	30	7,7	6,4	237
A4-4c	1100°C	27	6,7	29,3	210
A5-4	25°C	30	9,1	5,7	279
A5-4c	1100°C	28	8,8	21,6	268
A6-4	25°C	30	10,2	6,5	313
A6-4c	1100°C	28	9,1	25	280

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der TEM-Ergebnisse der Proben D3-4T, D5-4T und A1-4c bis A6-4c.

3.2.3 Abbildung der Si-Nanokristalle

Dunkelfeldaufnahmen

In Abbildung 3.2 sind Dunkelfeldaufnahmen der bei 1100°C getemperten Proben der Serie D dargestellt. Die Aufnahmebedingungen sind so gewählt, daß Kristallite mit $\{220\}$ -Gitterebenen des Si hell erscheinen. Diese Aufnahmen zeigen, daß für eine Temperung bei 1100°C in den SiO_x -Schichten Si-Nanokristalle entstehen. In den bei 900°C und niedrigeren Temperaturen getemperten Proben haben Dunkelfeldaufnahmen keine Kristallite zeigen können. Der Einfluß der SiO -Schichtdicken auf die Kristallitgröße ist deutlich aus den daneben dargestellten Größenverteilungen erkennbar. Die Kristallitgröße folgt der Tendenz der SiO -Schichtdicke. Die Probe D3-4T (3 nm SiO -Schichtdicke) weisen die kleinsten Kristallite ($(2,8 \pm 0,2)$ nm) und die Probe D5-4T (5 nm SiO -Schichtdicke) weist Kristalle der Größe von $(3,3 \pm 0,4)$ nm auf. Bei der 100 nm dicke SiO -Schicht (Probe D100-0T) kann keine Größenkontrolle durch die Schichtdicke festgestellt werden. Die Kristallite nehmen in diesem Fall eine mittlere Größe von $(4,5 \pm 0,2)$ nm an. Die Toleranzen geben in diesem Fall die halbe Halbwertsbreite (HWHM - half width at half maximum) der Größenverteilungen an. Die HWHM der Verteilung ist ein Maß für die Güte der Größenkontrolle. Im Fall Probe D3-4T ist es 0,4 nm, für die Probe D5-4T 0,8 nm und im Fall der Probe D100-0T 3 nm. Dabei wurden die Größenverteilungen der Proben mit Übergitterstrukturen mit Gaußfunktionen angepaßt. Für die der Probe D100-0T ist jedoch nur ein Anpassen mit einer Lognormal-Verteilung möglich, wie für Cluster in oxidischer Matrix ohne Übergitterstruktur allgemein beobachtet wird [51].

Die Bildkontraste in Dunkelfeldaufnahmen sind stark größenabhängig. Kristalle unter 2 nm Größe werden entweder nur schwach oder gar nicht abgebildet. Das erklärt zumindest zum Teil die schmalere werdende Größenverteilung für dünnere SiO -Schichten. Der starke Unterschied

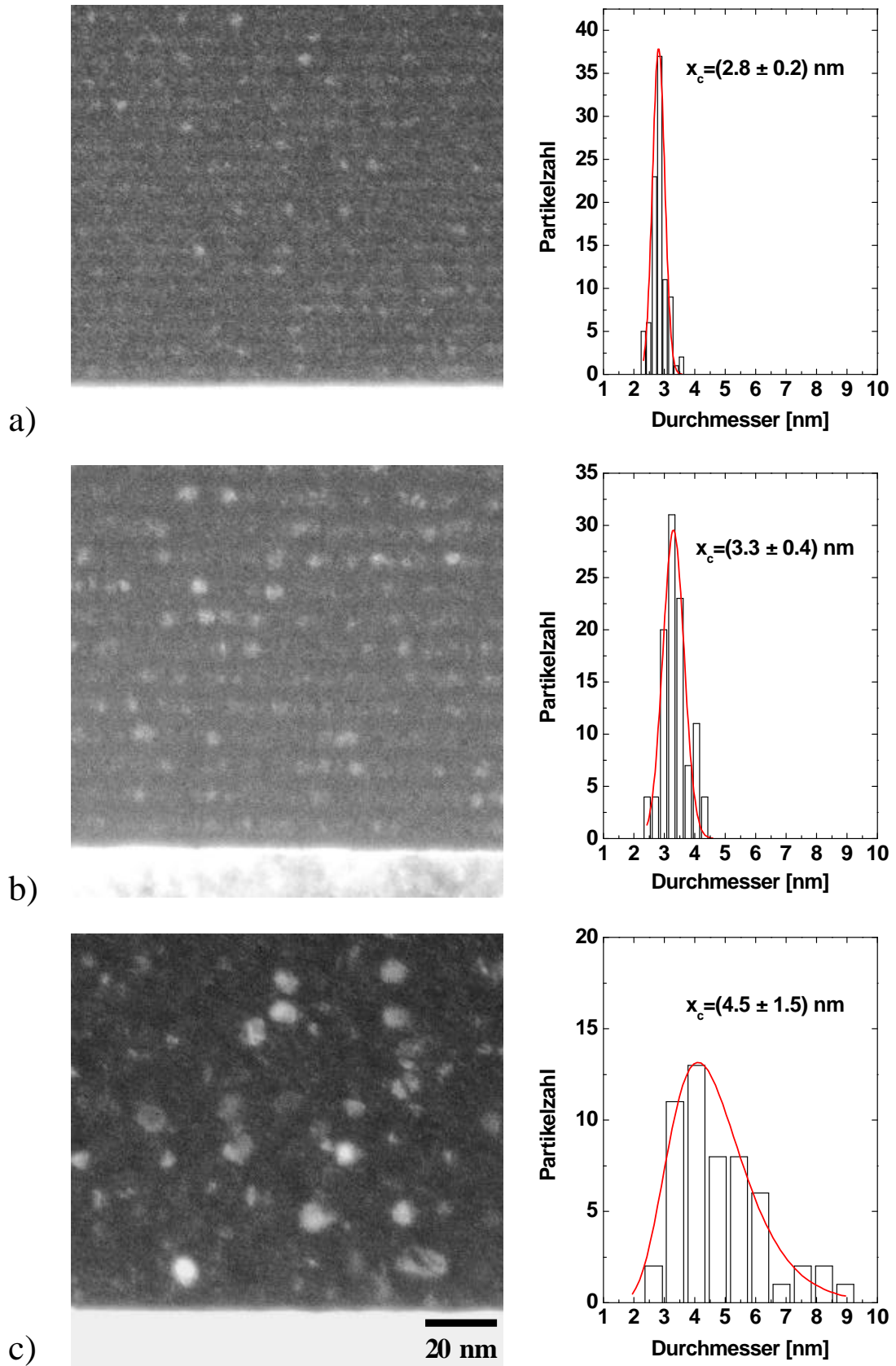


Abbildung 3.2: TEM-Dunkelfeldaufnahmen der bei 1100°C getemperten Proben der Serie D3-4T (3 nm SiO Schichtdicke) a), D5-4T (5 nm SiO Schichtdicke) b) und D100-0T (100 nm SiO Schichtdicke) c) mit der dazugehörigen Größenverteilungen der Si-Nanokristalle. In diesen Aufnahmen erscheinen Kristallite mit einer $\{220\}$ -Ebenenausrichtung hell.

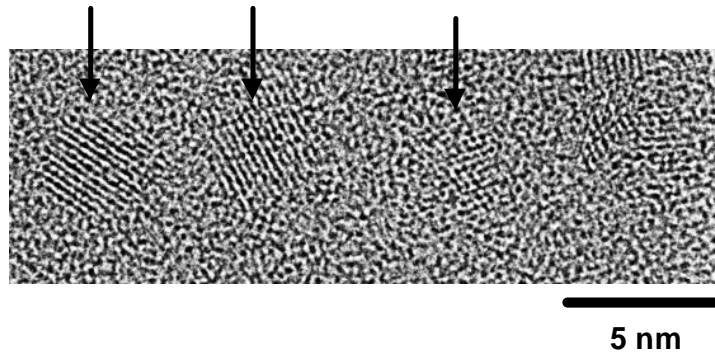


Abbildung 3.3: HRTEM-Aufnahme der Probe A6-4c. Die Pfeile markieren Si-Kristallite in einer ursprünglich amorphen SiO -Schicht. Die Gitterebenen entsprechen den $\{111\}$ -Ebenen des Si.

in der Größenverteilung zwischen 5 nm und 100 nm dicken SiO -Schichten (vergl. Abbildungen 3.2b und c) belegt jedoch deutlich die Größenkontrolle durch die Übergitterstruktur, wie auch der kleiner werdende Kristallitdurchmesser mit dünner werdender SiO -Schichtdicke.

Abbildung der Gitterebenen

In Abbildung 3.3 ist eine HRTEM-Abbildung der Probe A6-4c dargestellt. Die Pfeile weisen auf Regionen mit deutlich erkennbaren Netzebenen hin. Diese Regionen sind ein weiterer Nachweis für das Auftreten von Si-Kristalliten in diesen Proben. In Abbildung 3.4 sind die $\{111\}$ -Netzebenenabstände einzelner Nanokristalle der Proben A4-4c und A6-4c über

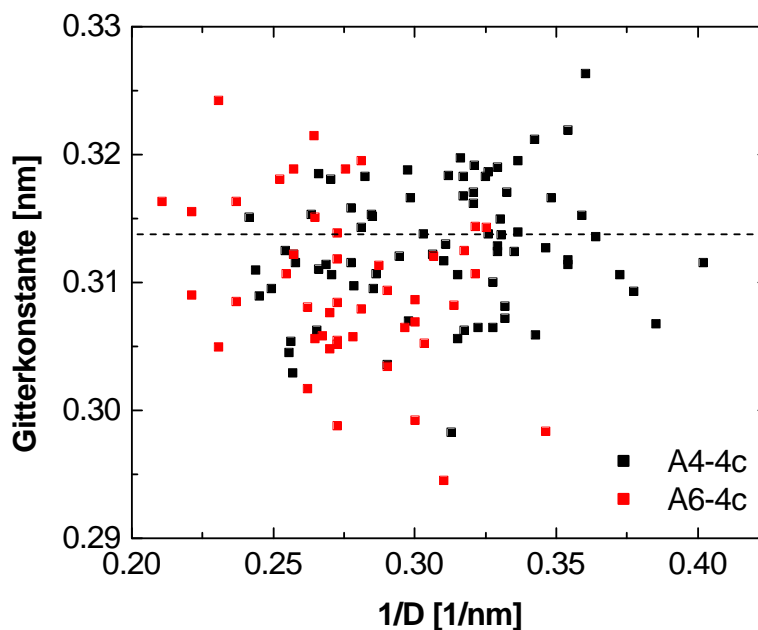


Abbildung 3.4: $\{111\}$ -Netzebenenabstand von Si-Nanokristallen der Proben A4-4c und A6-4c aufgetragen gegen den inversen Durchmesser der Kristalle. Die gestrichelte Linie markiert den $\{111\}$ -Netzebenenabstand vom Si-Volumenkristall.

$1/D$, dem inversen Durchmesser, aufgetragen. Die Netzebenenabstände stimmen relativ gut mit dem Wert für den Si-Volumenkristall überein (gestrichelte, horizontale Linie) und identifizieren damit die beobachteten kristallinen Bereiche als Si-Nanokristalle. Die Abweichungen vom Volumenkristallwert sind im Bereich von 5%. Eine kristallitgrößenabhängige Zug- bzw. Druckspannung konnte nicht festgestellt werden. Dieser Effekt wurde z.B. an aus der Gasphase hergestellten Si-Nanokristallen beobachtet [98] und zur Erklärung der Si-PL-Signalverbreiterung herangezogen [99].

Es konnten auch Kristallite mit einer $\{220\}$ -Ebenenausrichtung beobachtet werden (Netzebenenabstand: 0,192 nm). Allerdings ist der Kontrast für Kristallite mit dieser Ausrichtung zum Strahl wesentlich schwächer und es konnten nur vereinzelte Kristalle nachgewiesen werden.

3.2.4 Si-Nanokristalle in getemperten $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergittern

In Abbildung 3.5 sind mittels der Fresnel-Kontrast-Methode aufgenommene TEM-Abbildungen der Probenserie C dargestellt. Bei dieser Probenserie handelt es sich, im Gegensatz zu den SiO/SiO_2 -Übergittern der Probenserien A und B, um $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Strukturen. Durch die Veränderung des Sauerstoffpartialdruckes bei der SiO_x -Abscheidung erhält man $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter mit unterschiedlichen x -Werten zwischen 1 und 1,5 (siehe Abschnitt 2.3). Die Probe C4-4c2e-7 entspricht einer Probe, deren SiO_x -Schichten unter einem Sauerstoffpartialdruck von 2×10^{-7} mbar abgeschieden wurden. Der resultierende x -Wert ist 1. Bei der Probe C4-4c1e-6 betrug der Partialdruck 1×10^{-6} mbar und der x -Wert 1,2 und für die Probe C4-4c5e-6 betrug der Partialdruck 5×10^{-6} mbar, welcher mit einem x -Wert von 1,5 korrespondiert. Alle Proben wurden wie in Abschnitt 2.3 beschrieben bei 1100°C getempert. Diese Serie wurde präpariert um zu untersuchen, ob bei gleicher Kristallitgröße die Dichte der Kristallite in einer Schicht variiert werden kann. Zwischen den Abbildungen 3.5a) und b) ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Gegenüber der sehr gleichförmigen Schichtstruktur der Probe C4-4c2e-7 ist in Probe C4-4c1e-6 eine etwas deutlichere Clusterung sichtbar. Dunkelfeldaufnahmen waren für die Probe C4-4c1e-6 nicht meßbar. Eine Größenauswertung der durch den Fresnelkontrast sichtbaren Strukturen ergab für die Probe C4-4c2e-7 als mittleren Durchmesser einen Wert von $(2,9 \pm 0,3)$ nm und für C4-4c1e-6 $(2,9 \pm 0,5)$ nm. Dieser Wert entspricht wegen der schon in Abschnitt 3.2.1 erwähnten Probleme bei der Quantifizierung von solchen Aufnahmen nicht dem realen Durchmesser, kann aber als Abschätzung für die Abmessung der Kristallite in den einzelnen Proben aufgefaßt werden. Die TEM-Untersuchungen weisen auf keinen Größenunterschied zwischen den Kristallen in der Probe C4-4c2e-7 und der Probe C4-4c1e-6 hin. Für die Probe

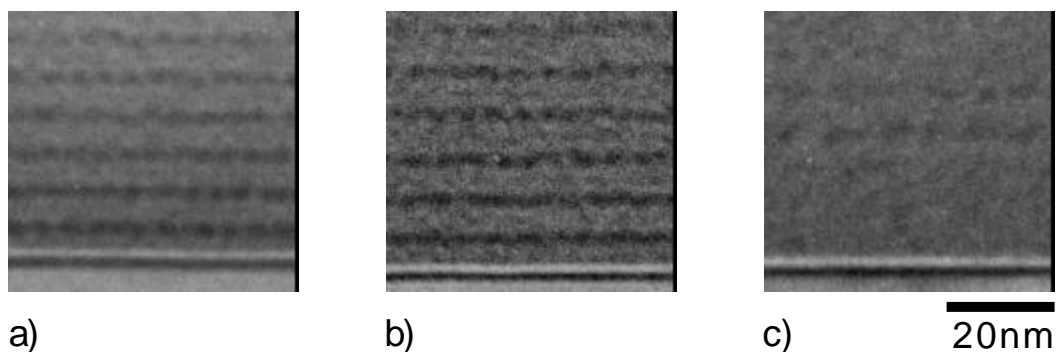


Abbildung 3.5: Fresnel-Kontrast-Abbildungen von Kristalliten in $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergittern: a) Probe C4-4c2e-7 b) C4-4c1e-6 und c) C4-4c5e-6. Dabei gibt die Zahl in der Probenbezeichnung den Sauerstoffpartialdruck während der Präparation der SiO_x -Schicht an (siehe Abschnitt 2.3).

C4-4c5e-6 ist nur noch eine sehr unterbrochene Schichtstruktur beobachtbar und die Dichte der Kristalle in den Schichten ist stark reduziert. Eine Aussage über die Größe der einzelnen Cluster kann jedoch aufgrund des sehr schwachen Kontrastes und der wenigen Kristalle nicht getroffen werden.

3.3 Röntgendiffraktometrie

Wegen des relativ schlechten Kontrastes von Si-Nanokristallen in einer SiO_2 -Matrix in den HRTEM-Abbildungen und der starken Kristallitgrößenabhängigkeit der Kontraste in den Dunkelfeldaufnahmen wurde in dieser Arbeit die Röntgendiffraktometrie als zusätzliche Methode zur Größenbestimmung der Si-Nanokristalle herangezogen. Diese Methode wurde ebenfalls in [100, 56] zur Größenbestimmung von Si und Ge-Nanokristallen benutzt. Kahler zeigte für ein sehr ähnliches System wie das hier untersuchte, daß die Auswertung der HRTEM-Abbildungen und Röntgendiffraktometrie-Messungen in den Grenzen der experimentellen Fehler die selben Kristallitgrößen ergeben [51]. Einzelheiten zur Röntgendiffraktometrie-Technik sind in [101] beschrieben.

Zur Größenbestimmung von Kristalliten in dünnen Schichten verwendet man die Röntgenbeugungsmethode unter einem konstanten sehr flachen Winkel zwischen Röntgenstrahl und Probenoberfläche. Auf diese Weise trägt das maximale Probenvolumen zum Meßsignal bei. Der Winkel zwischen Detektor und Quelle wird variiert und mit 2Θ bezeichnet. Bei diesem sogenannten 2Θ -Scan erhält man immer dann eine erhöhtes Signal wenn der eingestellte Winkel

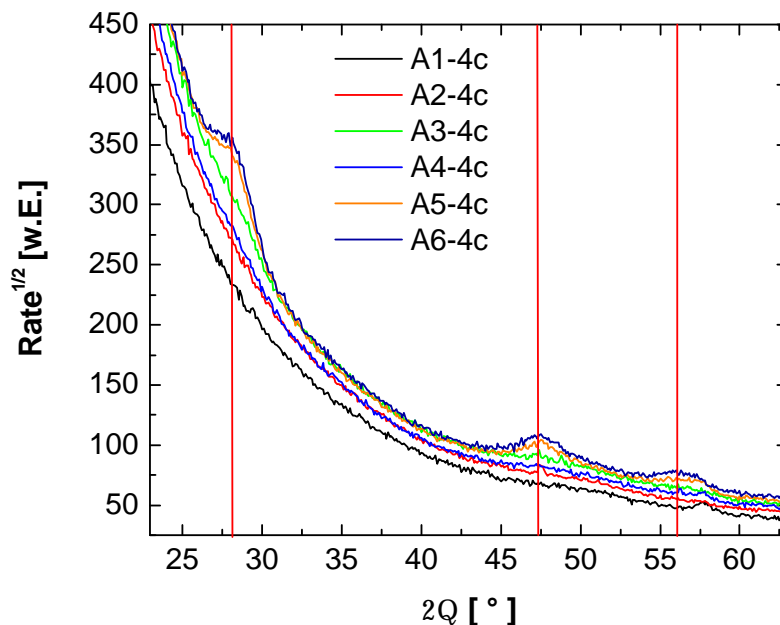


Abbildung 3.6: Röntgendiffraktometrie-Spektren der Probenserie A. Die roten senkrechten Balken stehen an den Positionen der (111), (220) und (311) Reflexe von Si (von links nach rechts). Bei der Probenbezeichnung steht die erste Zahl vor dem Bindestrich für die SiO -Schichtdicken in den Übergittern. Für die Proben A2-4c und A1-4c, also mit 1 bzw. 2 nm dicken SiO -Schichten, konnten keine Kristallite nachgewiesen werden.

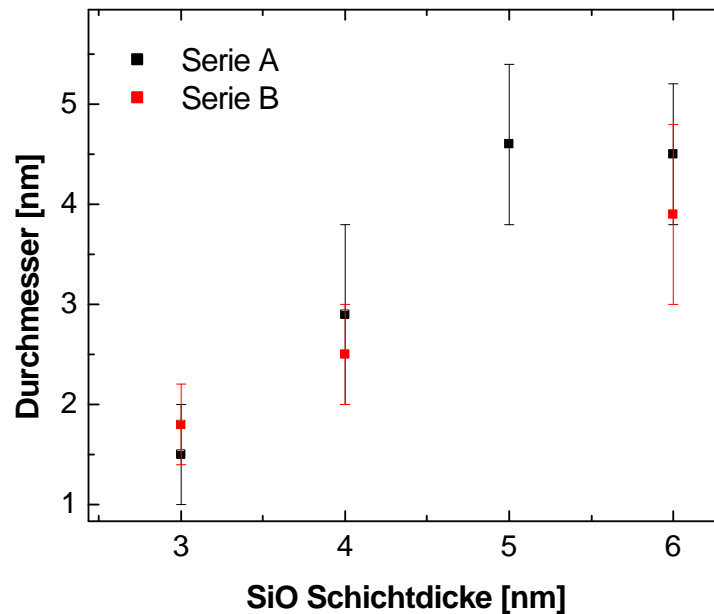


Abbildung 3.7: Abhängigkeit des durch Röntgendiffraktometrie ermittelten Kristallitdurchmessers von der SiO-Schichtdicke. Die Probenserie A steht für Übergitterstrukturen mit 30 und die Probenserie B mit 45 Perioden (siehe Tabelle 2.2)

(2Θ) und der Ebenenabstand sowie die Orientierung der zu untersuchenden Kristalle die Bragg-Bedingung erfüllen:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta. \quad (3.2)$$

n ist eine ganze Zahl, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und d der Abstand der Netzebenen. Im Si sind drei Hauptmaxima zu erwarten, die mit den (111), (220) und der (311) Gitterabständen korrelieren (siehe Abbildung 3.6). Aus der Breite dieser Banden lässt sich die Größe der an der Beugung beteiligten Kristallite nach der Scherrer-Formel berechnen:

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \Theta}, \quad (3.3)$$

mit d_{hkl} als Kristallitgröße, K als Scherrerkonstante und β_{hkl} als Signalbreite. Dabei wird eine Signalverbreiterung aufgrund von Gitterverzerrungen vernachlässigt.

Die Messungen wurden mit einem D5005 (Siemens, Bruker AXS) Röntgendiffraktometer mit der $\text{CuK}\alpha$ -Linie als Anregung durchgeführt. Die Detektion erfolgte mittels eines Szintillationsdetektors. In Abbildung 3.2 sind die Röntgendiffraktometrie-Spektren der Probenserie A, in der die SiO-Schichtdicke zwischen 1 und 6 nm variiert wird, dargestellt. Die Si-Banden werden für kleiner werdende SiO-Schichtdicken immer schwächer. Für Proben mit SiO-Schichtdicken unter 3 nm konnten mit dieser Technik keine Kristallite nachgewiesen werden. Die mittels Gleichung 3.3 ermittelten Kristallitdurchmesser für die Serie A und die Serie B sind über den SiO-Schichtdicken in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Kristallitgröße folgt deutlich der von der SiO-Schichtdicke vorgegebenen Größe. Dabei ist der mittlere Kristallitdurchmesser immer etwas kleiner als die nominelle SiO-Schichtdicke. Für Schichtdicken über 5 nm stellt sich ein konstanter Si-Kristallitdurchmesser von etwa 4,5 nm ein. Das stimmt sehr gut mit dem mittleren Kristallitdurchmesser von 4,5 nm überein, der für 100 nm SiO-Schichtdicke mittels TEM-Untersuchungen nachgewiesen wurde (siehe Abbildung 3.2c). Eine wirkliche Größenkontrolle

der Si-Nanokristalle ist demzufolge nur bis zu einer Kristallitgröße von 4,5 nm realisierbar. Für größere Schichtdicken als 6 nm kommen zwar immer mehr größere Si-Kristallite zur Verteilung hinzu und bewirken eine immer breitere Größenverteilung (siehe Abbildung 3.2). Der mittlere Kristallitdurchmesser wird aber nicht mehr beeinflusst. Die relativen Meßunsicherheiten nehmen für die Probenserie A (30-Perioden) Werte bis zu 30% an. In den Grenzen der relativ hohen Meßunsicherheiten sind die 5% Abweichung in den Gitterabständen (siehe Abbildung 3.4) und der damit einhergehenden Signalverbreiterung im Röntgendiffraktometrie-Spektrum vernachlässigbar.

3.4 Fouriertransformierte-Infrarotabsorptions-Messungen

3.4.1 Schwingungsspektroskopie an SiO_2

Um die Umordnung der SiO_x -Matrix während der Disproportionierung zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit Fouriertransformierte-Infrarotabsorptions-Messungen (FTIR) angewandt. Entgegen zu den in Abschnitt 3.2 vorgestellten TEM-Untersuchungen werden mit dieser Methode Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung und den Bindungsverhältnissen, die noch keine strukturellen Auswirkungen wie z.B. Clusterbildung u.ä. haben, detektiert. Das macht eine Untersuchung der Kinetik des Disproportionierungsprozesses schon bei geringen Ausheiltemperaturen möglich [93, 94, 89]. Die Schwingung eines Moleküls bzw. einer atomaren Bindung kann als harmonischer Oszillator aufgefaßt werden. Die Resonanzfrequenz des Systems liegt damit bei $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m}}$. Dabei steht m für die reduzierte Masse der schwingenden Atome und D für die „Federkonstante“ der Schwingung. Diese Konstante ist abhängig von der Bindung, als auch von der umgebenden Matrix, im speziellen von ihrer relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r . Regt man mit dieser Eigenfrequenz das schwingende System resonant an, so kommt es zu einer erhöhten Absorption. Eine Analyse der Schwingungsfrequenzen erlaubt somit eine Aussage über die an der Schwingung beteiligten Atome und ihre unmittelbare dielektrische Umgebung. Je nach Charakter der zu untersuchenden chemischen Bindung kann ihre Eigenfrequenz durch IR-, Raman- oder auch z.B. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) ermittelt werden.

Die Si-O-Bindung im SiO_2 zeichnen drei infrarotaktive Schwingungen aus [102]: Die Streckschwingung (siehe Abbildung 3.8a), die für thermisches SiO_2 mit einer Energie von $1075\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ angegeben wird [88, 103, 104], die Biegeschwingung (siehe Abbildung 3.8b) mit einer Energie von $810\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ [103, 104], sowie die Schaukelschwingung (siehe Abbildung 3.8c), deren Energie zwischen 450 und 500 cm^{-1} liegt [105, 103, 104, 93].

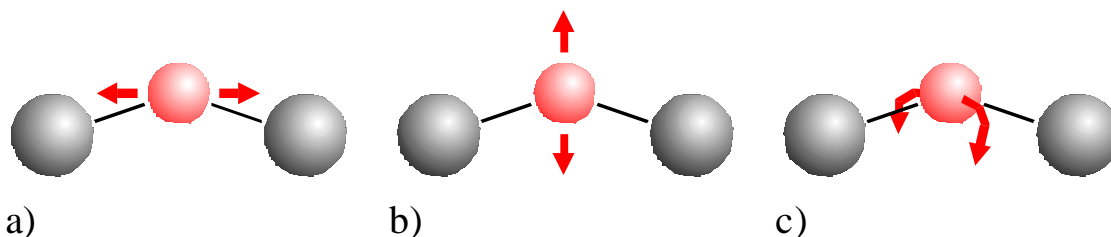


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Streckschwingung (a) Biegeschwingung (b) und Schaukelschwingung (c) der Si-O-Si Bindung. Die Si-Atome sind grau und die O-Atome rot dargestellt. Die roten Pfeile geben die Richtung der Schwingung an.

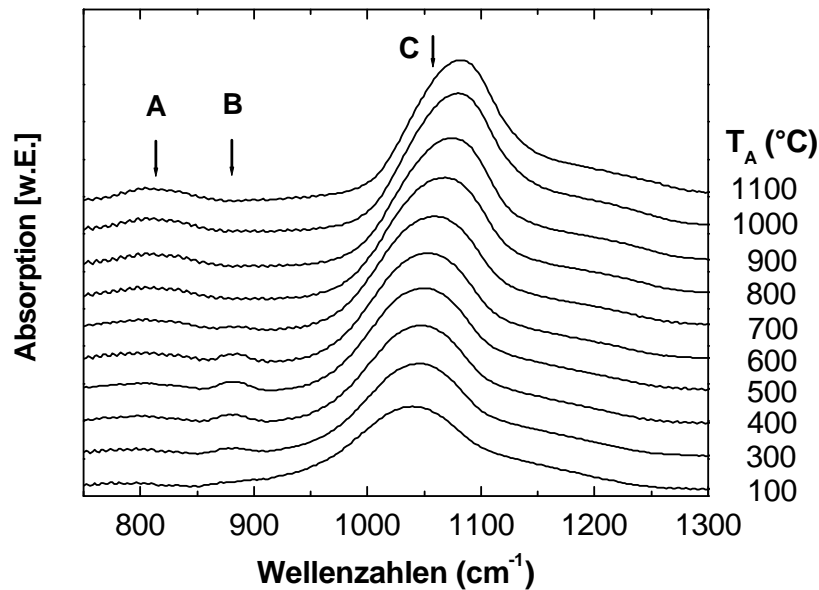


Abbildung 3.9: IR-Absorptionsspektren der Probenserie D3-4T, also einer Probenserie mit SiO_2 -Schichtdicken von 3 nm ausgeheilt bei unterschiedlichen Temperaturen T_A . Die Pfeile deuten auf die im Text näher erläuterten Absorptionsbanden A, B und C [97].

3.4.2 FTIR-Messungen für unterschiedliche Ausheiltemperaturen

Die folgenden IR-Absorptionsmessungen wurden mittels eines Bruker IFS66v Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers durchgeführt. Dabei wurde ein MCT-Detektor und ein KBr-Strahlteiler verwendet. Diese Kombination aus Detektor und Strahlteiler ermöglicht Messungen ab einer Wellenzahl von 600 cm^{-1} . Die Messungen erfolgten in Transmission unter Vakuum. Der Strahl war senkrecht zur Probenoberfläche orientiert. Als Untergrund wurde das Absorptionsspektrum des reinen Substrates ohne aufgedampfte Schichten gemessen. Abbildung 3.9 zeigt die Absorptionsspektren der Probenserie D3-4T. Je nach Ausheiltemperatur (siehe Abschnitt 2.3) treten unterschiedliche Absorptionsbanden in den Spektren auf. Die Banden A und C, die in ihrer energetischen Lage mit der Streck- und Schaukelschwingung des SiO_2 übereinstimmen, sowie eine Bande B bei einer Energie von 880 cm^{-1} . Die Bande B ist nur für Ausheiltemperaturen unter 700°C beobachtbar. Die Si-O-Si-Schaukelschwingung kann aufgrund der schon erwähnten Limitierung durch das Detektionssystem nicht gemessen werden.

Die Absorptionsbanden A und C

Die Resonanzfrequenz der Streck- und der Schaukelschwingung ist abhängig von den beteiligten Atomen, sowie der dielektrischen Umgebung. Die Energie der Schwingungen ist somit ein Maß für die Stöchiometrie des Oxides in der Umgebung der Bindung. Speziell für die Energie der Streckschwingung (Bande C in Abbildung 3.9) wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Stöchiometriewert x in SiO_x und ihrer Energie $\nu_{\text{Si-O}}$ festgestellt [93, 94, 89]:

$$x = 0,02 \left(\frac{\nu_{\text{Si-O}}}{\text{cm}^{-1}} \right) - 19,3 \quad (3.4)$$

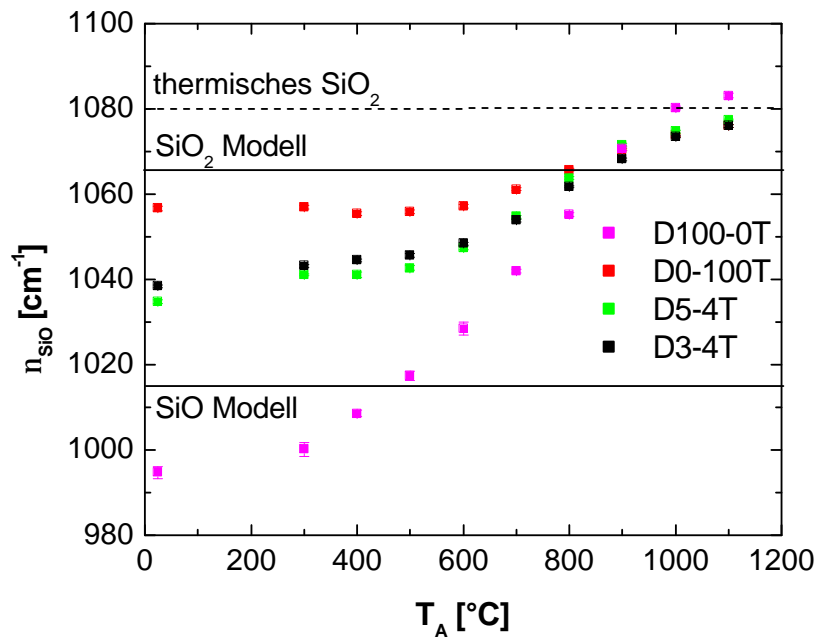


Abbildung 3.10: Energie der Absorptionsbande C der Probenserien D100-0T, D0-100T, D5-4T und D3-4T als Funktion der Ausheiltemperatur. Die beiden waagerechten Linien stehen für die Energien der SiO-Streckschwingung in reinem SiO bzw. SiO₂ nach Gleichung 3.4.

Diese Formel wurde für nicht ausgeheilte SiO_x-Schichten ermittelt. Das erklärt einen $\nu_{\text{Si-O}}$ -Wert für SiO₂ von 1065 cm^{-1} im Gegensatz zu thermischem SiO₂ mit einem $\nu_{\text{Si-O}}$ -Wert von $1075\text{-}1080 \text{ cm}^{-1}$ [88, 103, 104]. In Abbildung 3.10 ist die Energie der Bande C für die unterschiedlichen Ausheiltemperaturen (T_A) aufgetragen. Die horizontalen Linien stehen für den $\nu_{\text{Si-O}}$ -Wert von SiO₂ bzw. SiO aus Gleichung 3.4. Durch den senkrecht zur Schicht einfallenden Strahl sieht man im IR-Absorptionsspektrum nur die TO-Mode der Si-O-Si-Streckschwingung [104]. Diese Mode hat eine unsymmetrischen Form (siehe Abbildung 3.9) und kann in zwei Untermoden aufgeteilt werden, die in der Literatur mit AS1-TO-Mode und AS2-TO-Mode bezeichnet werden [104]. Die Punkte in Abbildung 3.10 stehen für die Position der AS1-TO-Mode, die eine höhere Modenstärke aufweist. Die $\nu_{\text{Si-O}}$ -Werte für die ungetemperten Proben zeigen die in Gleichung 3.4 beschriebene Tendenz. Der $\nu_{\text{Si-O}}$ -Wert steigt mit steigendem x -Wert, wobei in diesen Spektren die Beiträge der einzelnen Nanometer dicken SiO- bzw. SiO₂-Schichten nicht aufgelöst werden können. Für die SiO-Schicht beträgt $\nu_{\text{Si-O}}$ 995 cm^{-1} , für die Übergitterstruktur mit 5 nm dicken SiO-Schichten 1035 cm^{-1} , mit 3 nm dicken SiO-Schichten 1038 cm^{-1} und für die 100 nm starke SiO₂-Schicht 1057 cm^{-1} . Die $\nu_{\text{Si-O}}$ -Werte für die 100 nm dicke SiO- und SiO₂-Schichten liegen leicht unter den Werten für SiO und SiO₂ aus Gleichung 3.4, was durch Inhomogenitäten der SiO_x-Schichten direkt nach der Abscheidung erklärt werden kann. Bei wachsendem T_A kommt es zu einer Verschiebung der $\nu_{\text{Si-O}}$ -Wertes zu immer höheren Energien. Für Temperaturen über 900°C nimmt $\nu_{\text{Si-O}}$ einen Wert von etwa 1080 cm^{-1} für alle Proben an. Die Disproportionierung des SiO_x findet also in einem Ausheiltemperaturbereich zwischen 300 und 900°C statt. Über 900°C ist den FTIR-Absorptionsmessungen zu Folge die Disproportionierung abgeschlossen. Um die Kinetik des Disproportionierungsprozesses zu beschreiben, wird im folgenden auf den in Abschnitt 3.1 eingeführten Umsatz α näher eingegangen. Geht man von einer Reaktion erster Ordnung ohne Rückreaktion aus für

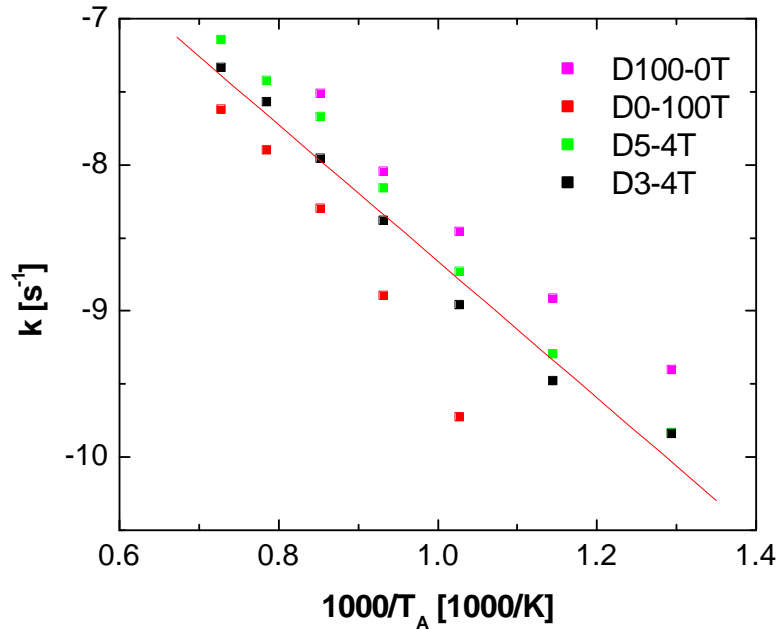


Abbildung 3.11: Arrheniusplot der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k , dabei ist $\ln(k)$ über der inversen Temperatur aufgetragen. Die rote durchgezogene Linie ist die lineare Regression für die Daten der Probe D3-4T. Der Anstieg der Gerade entspricht einer Aktivierungsenergie von 0.40 eV.

die Reaktion 3.1 aus, lässt sich der Umsatz α wie folgt definieren:

$$\alpha = 1 - e^{-kt} \approx \frac{y}{2 - x} \quad \text{mit} \quad k = k_0 \times e^{\frac{-E_A}{k_B T_A}} \quad (3.5)$$

Dabei steht k für die Geschwindigkeitskonstante, E_A für die Aktivierungsenergie, t für die Temperdauer und k_B für die Boltzmannkonstante. k_0 ist ein Proportionalitätsfaktor in den die Diffusionskonstante von Si in SiO_x , die Konzentrationen von Si im amorphen Bereich, im SiO_x und in der SiO_2 Schale um den amorphen Bereich (siehe Abschnitt 3.1) mit eingeht. Der unterschiedliche α -Wert für unterschiedliche Ausheiltemperaturen T_A drückt sich in einem unterschiedlichen $\nu_{\text{Si-O}}$ -Wert aus [89]:

$$\alpha = \frac{\nu_m - \nu_i}{\nu_f - \nu_i}, \quad (3.6)$$

wobei ν_m der für eine bestimmte Ausheiltemperatur gemessene Schwingungsenergie entspricht, während ν_i für die Anfangsschwingungsenergie der Probe (direkt nach der Abscheidung) und ν_f für den Endwert, also 1080 cm^{-1} steht. Dadurch lässt sich das Temperaturverhalten von k durch die Verschiebung der Absorptionsbande berechnen. Abbildung 3.11 zeigt einen Arrheniusplot dieser Abhängigkeit. In diesem Fall wurde $\ln(k)$ über $1000/T_A$ dargestellt, was laut Gleichung 3.5 einer linearen Abhängigkeit entspricht:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{k_B T_A}. \quad (3.7)$$

Aus dem Anstieg der Gerade lässt sich die Aktivierungsenergie E_A ermitteln. Für die in Abbildung 3.11 dargestellten Proben wurde eine Aktivierungsenergie von 0,40-0,43 eV (39-41 KJ/mol) ermittelt. Lediglich die Werte für die 100 nm dicke SiO_2 -Schicht (Probe D0-100T)

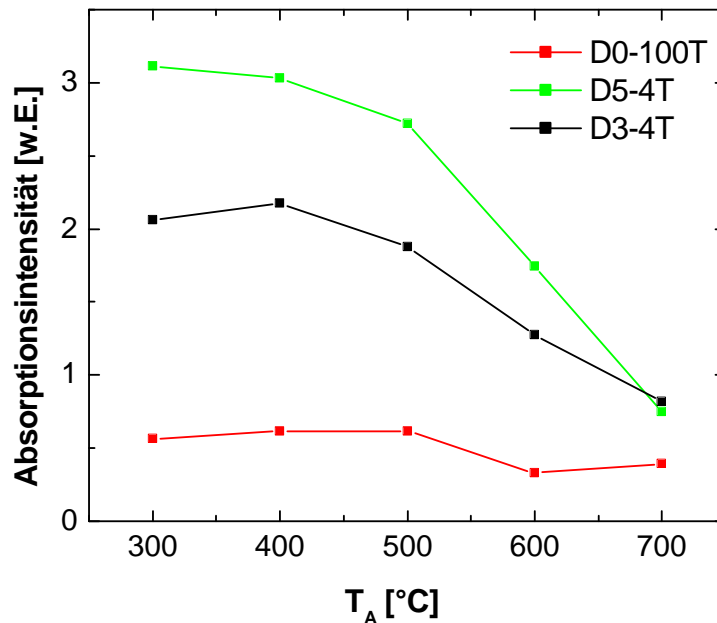


Abbildung 3.12: Intensität der Absorptionsbande B der Probenserien D0-100T, D5-4T und D3-4T als Funktion der Ausheiltemperatur. Bei der Probenserie D100-0T konnte aufgrund der Überlagerung von Bande B und C keine vergleichbaren Daten gewonnen werden.

weichen deutlich von einer Geraden ab. Das ist jedoch nicht verwunderlich, da hier nur die Umordnung des SiO_2 eine Rolle spielt und sich keine amorphen Si-Bereiche ausbilden, wie es bei den anderen Proben der Fall ist. Der konkret ermittelte Werte der Aktivierungsenergie hängt stark vom angewandten Modell ab. Hinds et al. wählen für ihre Auswertungen das eindimensionale Avrami-Erofe've Modell [89], welches von einer $k \propto \sqrt{\exp(-E_A/RT_A)}$ Abhängigkeit ausgeht. Demzufolge ist die ermittelte Aktivierungsenergie größer (120 KJ/mol). Die den Auswertungen zugrunde liegende Daten stimmen jedoch sehr gut hier vorgestellten überein, wenn auch die Zahlenwerte für die Aktivierungsenergie, je nach Modell, unterschiedlich sind.

Die Absorptionsbande B

Die Ausheiltemperaturabhängigkeit der Absorptionsbande B in Abbildung 3.9 erweist sich als abweichend von der beschriebenen Abhängigkeit der Banden A und C. Die Bande B bleibt in ihrer energetischen Position unabhängig von der Ausheiltemperaturen bei konstant 880 cm^{-1} . In Abbildung 3.12 sind die integralen Absorptionsintensitäten dieser Bande für die Probenserien D0-100T, D5-4T und D3-4T als Funktion der Ausheiltemperatur T_A dargestellt. Für Ausheiltemperaturen über 500°C verliert die Bande an Intensität und für Temperaturen über 700°C ist sie nicht mehr detektierbar. Die unterschiedliche Absorptionsintensität für die unterschiedlichen Probenserien bei gleicher Ausheiltemperatur läßt sich durch die unterschiedliche Dicke der zum Signal beitragenden Schichten erklären. Das Intensitätsverhältnis der Absorptionsbanden B und C in Abbildung 3.9 beträgt für die Übergitterstrukturen D5-4T und D3-4T etwa 19 und für die 100 nm dicke SiO -Schicht (Probe D100-0T) etwa 8, jeweils bei der Ausheiltemperatur mit der maximalen Absorptionsintensität für die Bande B.

Für die Absorptionsbande bei 880 cm^{-1} werden in der Literatur unterschiedliche Erklärungs-

möglichkeiten angegeben. In [93, 94] wird über eine Absorptionsbande bei 775 cm^{-1} berichtet, die einer $\text{O}_3\text{-Si-H}$ Biegeschwingung zugeordnet wird. Allerdings tritt sie dort in Kombination mit der Absorptionsbande der Streckschwingung bei 2265 cm^{-1} auf, die im Fall der hier vorgestellten Proben nicht detektierbar war. In [106] wird die Absorptionsbande bei 880 cm^{-1} der Streckschwingung von $(\text{SiO})_n$ -Ringen zugeordnet. Theoretische Berechnungen ergaben eine Si-O-Si-Streckschwingung mit einer Energie von 870 cm^{-1} an Defektstrukturen die den Namen Non-bridging Oxygen hole center (NBOHC) tragen [75]. Diese Defekte bestehen aus einer aufgebrochenen Si-O-Bindung mit einem ungepaarten Elektron am Sauerstoffatom ($\equiv \text{Si} - \text{O}\cdot$). Den Berechnungen zur Folge nimmt jedoch die Energie der Streckschwingung des Sauerstoffatoms nur dann einen Wert von 870 cm^{-1} an, wenn das NBOHC an einen Si_6 -Ring gebunden ist. Im Fall von einer α -Quartz ähnlichen Struktur in der Umgebung des NBOHC's wurde eine Schwingungsenergie von 814 cm^{-1} berechnet. Entweder das Auftreten von $(\text{SiO})_n$ -Ringen oder von NBOHC's gebunden an eine Si-Ringstruktur kommt als Erklärung der Absorptionsbande B in Abbildung 3.9 in Frage.

3.4.3 Theoretische Berechnungen der Molekülschwingungen

Um den Ursprung der IR-Absorptionsbande B genauer zuordnen zu können, wurden die Schwingungsfrequenzen sowie ihre relativen Intensitäten theoretisch berechnet. Als Grundlage wurden, ähnlich wie in der schon erwähnten theoretischen Arbeit [75], semiempirische quantenmechanische Modelle nach dem PM3-Verfahren verwendet [107, 108]. Die Rechnungen wurden an einer Silicon Graphics-Workstation OCTANE mit zwei R12000-Prozessoren unter Verwendung des Computerprogrammes SPARTAN [109] durchgeführt. Die Grundlagen der Schwingungs- und Rotationseigenwertberechnung sind in [110] näher erläutert. Es wurden die Schwingungseigenwerte und -Stärken für unterschiedliche Si_6 -Ringe berechnet, die in Abbildung 3.13 dargestellt sind. In keinem dieser Fälle wurden die erwähnten Frequenzen in einem ähnlichen Intensitätsverhältnis wie bei den experimentellen Daten gefunden. Dies gilt auch für ein NBOHC dessen Sauerstoffatom an einen Si_6 -Ring gebunden ist (siehe Abbildung 3.13d). In Abbildung 3.14 wurden die zwei Molekülstrukturen, die mit den experimentellen Ergebnissen vergleichbare Schwingungswerte ergaben, dargestellt. Es handelt sich dabei um Cluster aus zwei Si_6 -Ringen (Abbildung 3.14a) und einem Cluster aus einem Si_6 -Ring und einem $(\text{SiO})_3$ -Ring (Abbildung 3.14b). In beiden Fällen wird ein Bindungsbruch zwischen einem Si-Atom und dem die Ringe verbindenden O-Atom, mit einem freien Elektron am Sauerstoff angenommen. Für diese Cluster ergeben sich eine Schwingung mit $\nu_1 = 839,8\text{ cm}^{-1}$ und eine zweite Schwingung mit $\nu_2 = 1070,6\text{ cm}^{-1}$. Für die in Abbildung 3.14a dargestellte Struktur ist das Intensitätsverhältnis der zweiten zur ersten Schwingung 7,7 und für die in Abbildung 3.14b darge-

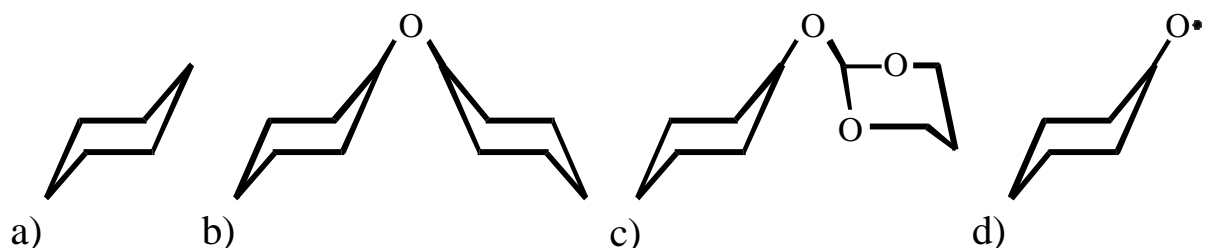


Abbildung 3.13: Verschiedene mögliche Si_6 -Strukturen: a) der einfache Si_6 -Ring, b) zwei Si_6 -Ringe durch ein Sauerstoffatom verbunden, c) ein Si_6 und ein $(\text{SiO})_3$ Ring durch ein Sauerstoffatom verbunden und d) ein NBOHC an einem Si_6 -Ring. Die freien Bindungen wurden mit H-Atomen abgesättigt.

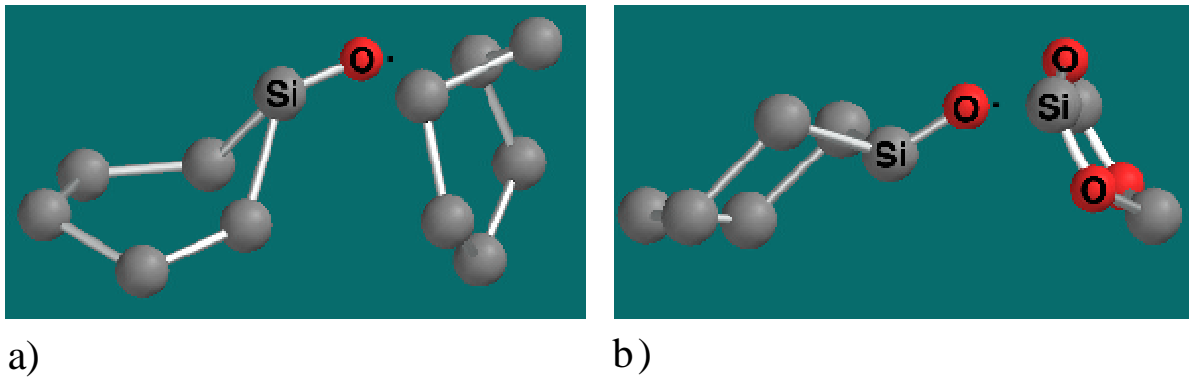


Abbildung 3.14: Cluster aus zwei Si_6 -Ringen (a) bzw. einen Si_6 -Ring und einem $(\text{SiO})_3$ -Ring (b) mit einem Bindungsbruch zwischen einem Si- und dem verbindenden O-Atom. Die freien Bindungen wurden mit H-Atomen abgesättigt (in die Abbildung nicht eingezeichnet).

stellte Struktur 8,6. Dabei steht die Schwingung mit der Energie ν_1 für eine Biegeschwingung des Sauerstoffatoms an der aufgebrochenen Si-O Bindung (siehe Abbildung 3.8b) mit einer zusätzlichen Dehnung bzw. Stauchung der noch bestehenden Si-O-Bindung. Die Schwingung mit der Energie ν_2 steht für die Streckschwingung des selben Sauerstoffatoms (siehe Abbildung 3.8a). Die Energie der Streckschwingung stimmt sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, während die Energie ν_1 , um 40 cm^{-1} von der beobachteten Schwingung bei 880 cm^{-1} abweicht. Das Auftreten dieser zusätzlichen Bande und die gute Übereinstimmung der Intensitätsverhältnisse mit der Messung an der 100 nm starken SiO-Schicht deuten jedoch auf eine diesen Clustern ähnlichen Struktur, als Ursprung der beobachteten Absorptionsbande B hin. Das höhere Intensitätsverhältnis von Bande C zu Bande B in den SiO/SiO₂- Übergittern läßt sich dadurch erklären, daß die Si_6 -Ringe vor allem bei der Disproportionierung des SiO als Grundbausteine der amorphen Cluster entstehen, während zur Bande C die Sauerstoffatome aus den SiO- und SiO₂-Schichten beitragen.

Aus der Entwicklung der Banden A und C der FTIR-Absorptionsspektren läßt sich schließen, daß der Disproportionierungsprozeß schon bei kleinen Ausheiltemperaturen einsetzt und bei Temperaturen über 900°C abgeschlossen ist. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß liegt bei 0,4 eV. Der Ursprung der Absorptionsbande B kann quantenmechanischen Berechnungen zur Folge NBOHC-Defekte, welche an Si_6 -Ringen lokalisiert sind zugeordnet werden.

3.5 Photolumineszenz-Messungen

Während man durch FTIR-Absorptionsspektroskopie die Umordnung des SiO in SiO₂ sehr gut verfolgen kann, ist es relativ schwierig, einzelne sich während der Disproportionierung bildende Strukturen nachzuweisen. Photolumineszenz hingegen ist eine sehr empfindliche Nachweismöglichkeit von Defektstrukturen und sich bildende amorphe oder kristallinen Cluster in einer oxidischen Matrix. Durch eine Kombination aus beiden Messungen lassen sich ergänzende Schlußfolgerungen zum Umordnungsprozeß des SiO_x treffen.

3.5.1 Lumineszenzzentren in SiO_x

Trifft eine elektromagnetische Welle einer ausreichenden Energie auf einen Halbleiter wird ein Teil dieser Welle absorbiert und führt entweder zur Erwärmung des Festkörpers, oder wird als

elektromagnetische Welle einer anderen Energie wieder abgestrahlt. Dieser Vorgang ist als Photolumineszenz (PL) bekannt. Bei einer PL-Messung kommt es zu drei unterschiedlichen Prozessen [111]:

- Anregung: Elektron-Loch-Paare werden durch Photonen der Energie $h\nu_{\text{ex}}$ angeregt.
- Thermalisation: Die angeregten Elektron-Loch-Paare relaxieren zu einer quasi-thermischen Gleichgewichtsverteilung.
- Rekombination: Die thermalisierten Elektron-Loch-Paare rekombinieren strahlend unter Emission elektromagnetischer Strahlung der Energie $h\nu_{\text{em}}$.

Bei der strahlende Rekombination kann es sich um die Rekombination eines Exzitons, Band-zu-Band- oder Akzeptor-Donator-Übergänge oder auch der Elektron-Loch-Rekombination an Defektniveaus handeln. Das PL-Signal solcher Lumineszenzzentren fällt normaler Weise exponentiell mit der Zeit ab:

$$I(t) = I_0 \times e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.8)$$

Dabei steht $I(t)$ für die PL-Intensität zum Zeitpunkt t und I_0 für die Anfangsintensität. Treten konkurrierende Prozesse unterschiedlichen Ursprungs auf, setzt sich die Gesamtlebensdauer τ wie folgt zusammen:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_{ri}} + \sum \frac{1}{\tau_{nr_i}}. \quad (3.9)$$

Hierbei steht τ_r für die Lebensdauern der strahlenden (engl. radiative) und τ_{nr} für die der nicht-strahlenden (engl. nonradiative) Übergänge.

Im thermischen Gleichgewicht nimmt die Ladungsträgerdichte exponentiell mit der Energie ab. Somit ist das PL-Signal bei gleicher Übergangswahrscheinlichkeit für die tiefste Energie am stärksten. Das detektierte PL-Signal ist also empfindlich auf das tiefstliegende der möglichen Energieniveaus. Da $1/\tau_r$ die Übergangswahrscheinlichkeit des strahlenden Prozesses angibt, ist die Rekombination der Ladungsträger auch in höhere energetische Niveaus möglich, wenn die Lebensdauer der Ladungsträger dort entsprechend gering ist.

In der Literatur wird über eine Vielzahl von unterschiedlichen strahlenden Rekombinationszentren im SiO_2 bzw. SiO_x berichtet. Dabei ist es schwierig, die Emission bei einer bestimmten Energie nur genau einem Lumineszenzzentrum zuzuordnen, da die Struktur, die Herstellungsbedingungen und die chemische Zusammensetzung der Probe eine große Rolle bei der Bildung der unterschiedlichen Rekombinationszentren spielen.

Defekte in SiO_2

Lumineszenzmessungen an SiO_2 ergaben im wesentlichen vier mögliche Defekte als strahlende Lumineszenzzentren [112, 113, 114]:

- Das E' -Zentrum, welches aus einem ungepaarten Elektron am Si-Atom besteht ($\equiv \text{O}_3 - \text{Si}\cdot$), wurde über Elektronenspinresonanz-Messungen (ESR) identifiziert [114] und mit einer Lumineszenz bei 4,3-4,6 eV in Zusammenhang gebracht [112].
- Das $NBOHC$ (engl. non-bridging oxygen hole center) steht für eine aufgebrochene Si-O-Bindung mit einem ungepaarten Elektron am Sauerstoffatom ($\equiv \text{Si} - \text{O}\cdot$). Dieser Defekt wurde ebenfalls mit ESR nachgewiesen [114]. PL- und CL-Messungen an einem solchen Defekt ergaben eine Emissionsenergie bei 1,9-2,1 eV [112, 26, 115, 116].

- Das 'self trapped exciton' (STE) steht für ein Exziton, welches an einer selbstinduzierten Gitterverspannung eingefangen ist. Als Ursprung dieses Defekts wird im allgemeinen eine Kombination aus einem E' -Zentrum und einem Peroxy-Radikal ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{O} \cdot$ [107]) angegeben. Für diesen Defekt wurde eine Lumineszenz bei 2,6-2,8 eV beobachtet [112, 117].
- Sauerstoffleerstellen ($\text{O} \equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv \text{O}$), welche in SiO_2 auch als Defekte aufgefaßt werden können, dienen als Erklärung einer PL-Bande bei 2,1 eV [27, 118, 119, 27].

Amorphe Si-Cluster

Das Auftreten von amorphen Si-Clustern bei einer Temperung von SiO_x - Schichten auf 750-950°C wurde mehrfach berichtet [120, 51]. Ihnen wird ein Lumineszenzsignal mit einer Emissionsenergie zwischen 1,6-1,9 eV zugeordnet [121, 89, 94, 27]. In [89, 27] wurde ein zu amorphem Si vergleichbares Temperaturverhalten dieser PL-Bande festgestellt. Theoretische Berechnungen [122] zu amorpher Si-Cluster zwischen 2 und 6 nm ergeben eine clustergrößenabhängige HOMO-LUMO-Bandlücke in diesem Energiebereich.

Molekulare Rekombinationszentren

Eine Erklärungsmöglichkeit für das PL-Signal in substöchiometrischen Si-Oxiden oder in porösem Si ist das Auftreten von Siloxenen. Siloxene sind durch O- und H-Atome abgesättigte Si-Ringstrukturen mit der Summenformel $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$. Sie weisen ein PL-Signal im Bereich zwischen 2,0 und 2,5 eV [123, 32, 33] auf. Nach einer Temperung auf 400°C tritt speziell bei den sogenannten Wöhlerschen Siloxenen ein Lumineszenzsignal zwischen 1,6 und 1,8 eV auf [124, 34]. Allerdings sind diese Moleküle bei hohen Temperaturen instabil.

Si-Nanokristalle

Im Zusammenhang mit Si-Nanokristallen wird über eine Lumineszenzbande zwischen 1,3 und 1,9 eV berichtet, die vor allem durch das 'Quantum Confinement'-Modell oder über Oberflächenzustände der Si-Nanokristalle erklärt wird. Auf diese Modelle wird in Kapitel 4 näher eingegangen.

In Tabelle 3.2 sind alle hier erwähnten Lumineszenzzentren noch einmal zusammengefaßt. Diese Zusammenstellung erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit. Allein für die Defektlumi-

Lumineszenzzentrum	PL-Emissionsenergie	Referenz
E' -Zentrum	4,3-4,6 eV	[112]
NBOHC	1,9-2,1 eV	[112, 26, 115, 116]
STE	2,6-2,8 eV	[112, 117]
Sauerstoffleerstellen	2,1 eV	[27, 118, 119, 27]
amorphe Si-Cluster	1,6-1,9 eV	[121, 89, 94, 27, 122]
Siloxene	2,0-2,5 eV	[123, 32, 33]
Wöhlersche Siloxene	1,6-1,8 eV	[124, 34]
Si-Nanokristalle	1,3-1,9 eV	[5, 6, 35, 7]

Tabelle 3.2: Übersicht über die Lumineszenzzentren in SiO_2 bzw. SiO_x .

neszenz sind in [112] noch eine Vielzahl weiterer möglicher Ursachen verschiedener Lumineszenzbanden angegeben. Allerdings finden in Tabelle 3.2 die am häufigsten diskutierten Zentren Erwähnung.

3.5.2 PL-Messungen für unterschiedliche Ausheiltemperaturen

Die folgenden PL-Spektren entstanden unter Anregung durch einen HeCd-Laser mit einer Energie von 3,8 eV. Die Leistungsdichte auf der Probe betrug 50 mW/cm^2 . Das Signal wurde mittels eines Spiegelsystems auf den Eintrittsspalt eines Acton Research 500L Spektrometers fokussiert, dessen Spaltbreite $300 \mu\text{m}$ betrug. Als Detektor fungierte ein mit flüssigem N_2 gekühltes CCD-Array.

Abbildung 3.15 zeigt die PL-Spektren der Probe D5-4T (SiO-Schichtdicke 5 nm) für unterschiedliche Ausheiltemperaturen. Drei unterschiedliche Banden sind in diesen Spektren beobachtbar: Die Bande I, welche unabhängig von der Ausheiltemperatur bei etwa 580 nm auftritt und oberhalb von $700\text{-}800^\circ\text{C}$ nicht mehr beobachtbar ist. Die Bande II im niederenergetischen Bereich der Bande I, die mit steigender Ausheiltemperatur eine Rotverschiebung aufweist. Bei etwa 900°C hat das Maximum dieser Bande eine Wellenlänge von 890 nm erreicht. Für Ausheiltemperaturen über 900°C tritt die PL-Bande III bei 915 nm auf, deren Intensität viel größer als die der beiden anderen ist und mit zunehmender Ausheiltemperatur noch steigt. In Abbildung 3.15 wurden die beiden PL-Spektren der Proben mit einer Ausheiltemperatur von 1000 und 1100°C durch 5 dividiert. Für Probe D3-4T ist die Intensität der Bande III mehr als um einen Faktor 30 größer als die der Banden I und II. In Abbildung 3.16 sind die Emissionsenergien der PL-Banden I, II und III als Funktion der Ausheiltemperaturen für die Probenserien D5-4T, D3-4T und D100-0T dargestellt. Für die Probe D0-100T, die 100 nm dicke SiO_2 -Schicht,

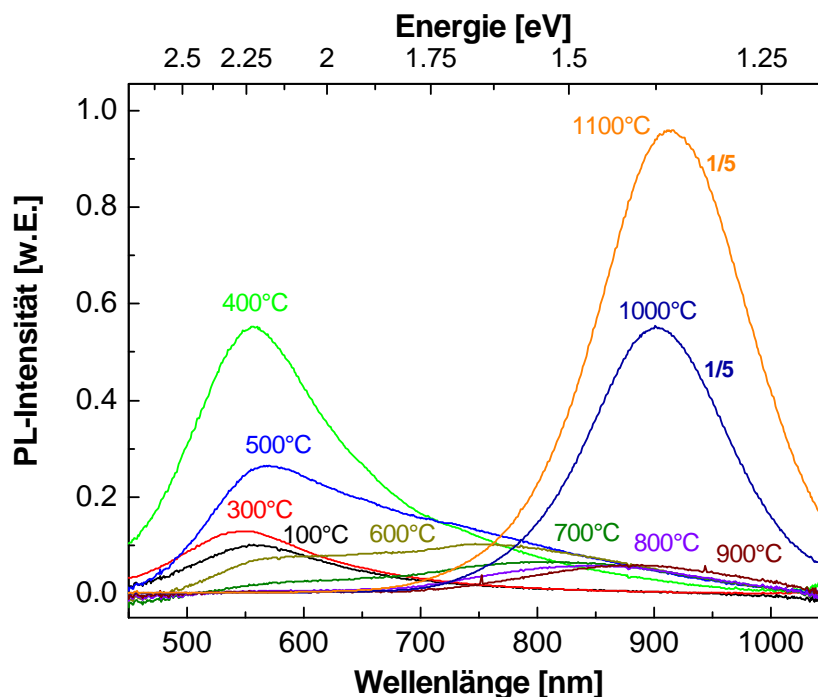


Abbildung 3.15: PL-Spektren der Probenserie D5-4T. Die Spektren der bei 1000 und 1100°C getemperten Proben wurden durch 5 dividiert.

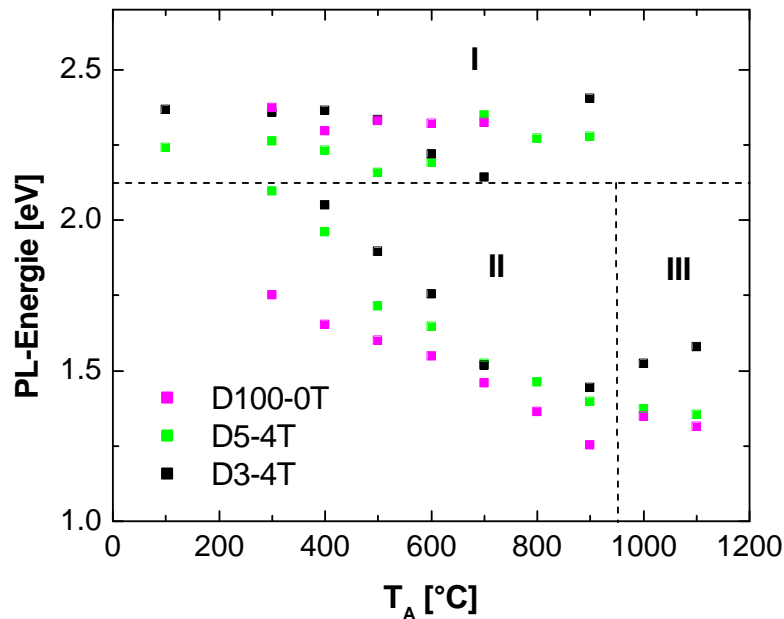


Abbildung 3.16: Energien der PL-Banden I, II und III der Probenreihen D100-0T, D5-4T und D3-4T als Funktion der Ausheiltemperatur T_A . An der Probenreihe D0-100T konnte kein PL-Signals in diesem Wellenlängenbereich detektiert werden.

konnte unter den beschriebenen Bedingungen kein PL-Signal detektiert werden.

Die PL-Bande I

Die PL-Bande I liegt energetisch für alle Proben zwischen 2,0 und 2,5 eV. Sie zeigt keine energetische Verschiebung in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur und ist für Proben, die auf Temperaturen oberhalb von 800°C getempert wurden, nicht mehr detektierbar. In Abbildung 3.17 sind die Intensitäten der Bande I für die Proben D5-4T und D3-4T als Funktion der Ausheiltemperatur dargestellt. Da die Probenreihe D100-0T nur aus 100 nm SiO besteht, ist dort das Signal so schwach, daß eine Auswertung dieser Art nicht möglich ist. Deutlich ist zu erkennen, daß die Signalintensität zunächst mit der Ausheiltemperatur steigt, bis sie bei 400-500°C ihr Maximum erreicht. Danach fällt die Intensität wieder ab und ist für Proben die auf Temperaturen über 800°C getempert wurde nicht mehr detektierbar.

In dem beschriebenen Energiebereich gibt es drei mögliche Erklärungen für das Auftreten einer Lumineszenzbande in SiO_x -Schichten (siehe Tabelle 3.2): Siloxene, NBOHC's oder Sauerstoffleerstellen. Da weder beim Herstellungsprozeß Wasserstoff verwendet wurde, noch Si-H oder O-H-Schwingungsbande im IR-Absorptionsspektrum detektiert wurden (siehe Abschnitt 3.4), kann eine Lumineszenz aufgrund von Siloxenen ausgeschlossen werden. Die große Ähnlichkeit in der Ausheiltemperaturabhängigkeit der Intensitäten der PL-Bande I und der IR-Bande B (siehe Abbildung 3.12), sowie die theoretischen Berechnungen der Molekülschwingungen (siehe Abschnitt 3.4.3) legen NBOHC-Defekte als Ursprung der Lumineszenzbande I nahe. Semiempirische quantenmechanische Berechnungen nach dem PM3-Verfahren (ähnlich zu denen in Abschnitt 3.4.3) [75] ergaben zusätzlich zu einer IR-Absorptionsmode bei etwa 875 cm^{-1} einen optischen Übergang mit einer Energie von 1,8-1,9 eV für einen NBOHC gebun-

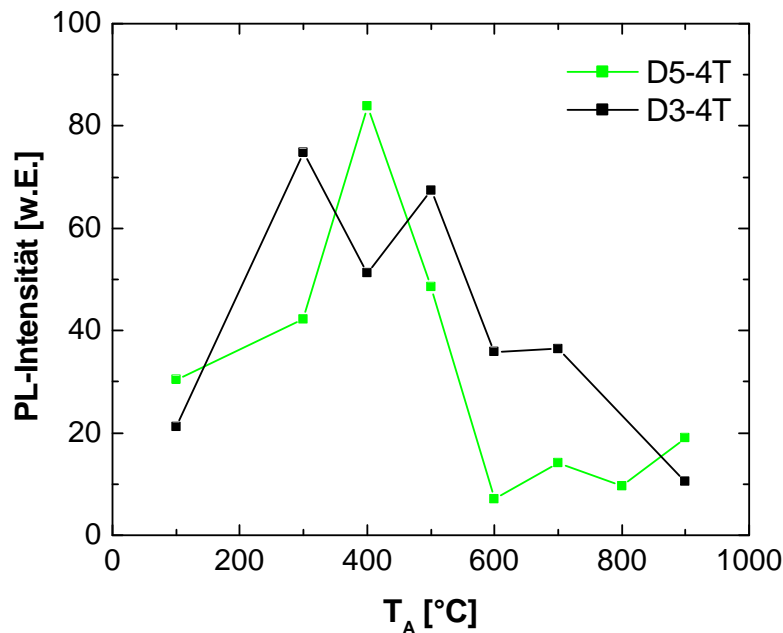


Abbildung 3.17: Integrale Intensität der PL-Bande I als Funktion der Ausheiltemperatur T_A für die Probenreihen D5-4T und D3-4T.

den an eine Si_6 -Ringstruktur (siehe Abbildung 3.14). Das unterstützt ebenfalls eine Erklärung der Lumineszenzbande durch NBOHCs, wenn auch Sauerstoffleerstellen als Lumineszenzursache nicht ausgeschlossen werden können.

Die PL-Bande II

Bei der Bande II handelt es sich um eine, im Vergleich zu den anderen Banden, sehr schwache PL-Bande. Das Maximum verschiebt sich mit wachsender Ausheiltemperatur je nach Probe von 1.8-2.1 eV bei 300°C Ausheiltemperatur zu 1.3-1.4 eV bei einer Temperatur von 900°C. Dabei hat bei gleicher Ausheiltemperatur die PL-Bande der Probenreihe D100-0T, also die 100 nm dicke SiO -Schicht die tiefsten Emissionsenergien und die der Probenreihe D3-4T (Übergitterstruktur mit 3 nm dicken SiO -Schichten) die höchsten. Für diesen Energiebereich kommen wieder drei unterschiedliche Erklärungsmöglichkeiten in Frage (siehe Tabelle 3.2): Wöhlersche Siloxene, amorphe Si-Cluster oder Si-Nanokristalle. Für das Nichtauftreten der Wöhlerschen Siloxene gelten die selben Argumente, die auch schon bei der Erläuterung der Bande I eine Rolle spielten. Außerdem tritt die Lumineszenz bei 1,6-1,9 eV dieser Siloxene zwar nach einer Temperung auf 400°C auf [124, 34], für höhere Temperaturen sind diese Moleküle jedoch nicht stabil. Eine Bildung von Si-Nanokristallen kann in diesen Proben erst für Temperaturen über 900°C beobachtet werden (siehe Abschnitt 3.2). Für Si-Nanokristalle mit einem Durchmesser unter 10 nm wird eine Kristallisationstemperatur von mehr als 950°C angegeben [125].

Als letzte Erklärungsmöglichkeit für die Herkunft der Lumineszenzbande II kommen amorphe Si-Cluster in Frage. Für amorphe Si-Cluster unterschiedlicher Größe liegt die in [122] berechnete HOMO-LUMO-Bandlücke im Bereich von 0,7-3 eV und nimmt mit zunehmender Clustergröße ab. Die beschriebenen PL-Energien entsprechen der Bandlücke von amor-

phen Clustern zwischen 1 und 2,5 nm Größe. Ob die HOMO-LUMO-Bandlücke durch sogenannte Tailzustände im amorphen Si oder durch Defektzustände gebildet wird, die einen festen energetischen Abstand zum HOMO- bzw. LUMO-Band haben, oder auf eine andere Art clustergrößenabhängig sind, ist aus den vorliegenden Messungen nicht ersichtlich. Die Annahme daß die Position der Lumineszenzbande zu einer bestimmten Größe der amorphen Cluster korrespondiert, ist jedoch auch mit der Kinetik des Disproportionierungsprozesses in Übereinstimmung. Hinds et al. [92, 89] beschrieben einen Disproportionierungsprozeß dessen Umsatz α vorrangig durch die Ausheiltemperatur festgelegt wird (siehe Abschnitt 3.1). Geht man davon aus, daß ein steigender α -Wert sich in einem kleineren x des entstehenden SiO_x als auch in größeren Si-Clustern ausdrückt, erklärt das die fallende Emissionsenergie der PL-Bande II mit steigender Ausheiltemperatur. Die größere Emissionsenergie für Proben mit kleinerer SiO-Schichtdicke bei gleicher Ausheiltemperatur zeigt, daß die Größe der amorphen Cluster von der SiO-Schichtdicke abhängt, ähnlich wie die der Si-Nanokristalle (siehe Abschnitt 3.2). Der Mittelwert der Si-Clustergröße wird mit kleiner werdender SiO-Schichtdicke geringer und die Lumineszenzenergie nimmt zu.

Die PL-Bande III

Von den beobachteten Lumineszenzbanden ist die PL-Bande III die intensivste. Sie tritt bei Proben auf, die bei Temperaturen über 900°C ausgeheilt wurden. Diese Lumineszenz ist an die Bildung von Si-Nanokristallen gebunden (siehe Abschnitt 3.2) und wird sehr detailliert in Kapitel 4 charakterisiert. An dieser Stelle sei nur darauf hingewiesen, daß die energetische Lage der Bande III nicht mit der Bande II gleichzusetzen ist oder einer Extrapolation dieser Bande zu höheren Temperaturen entspricht, sondern z.B. im Fall der Probe D100-0T einen Sprung zu höheren Energien aufweist. In [122] werden theoretische Werte der HOMO-LUMO-Bandlücke für amorphe und kristalline Si-Cluster verglichen und höhere Energien für die kristallinen Cluster bei gleicher Größe gezeigt. Das unterstützt die Vorstellung von amorphen Si-Clustern, die für die Lumineszenzbande II verantwortlich sind, bei höheren Temperaturen kristallisieren. Die Si-Nanokristalle emittieren ein Lumineszenzsignal, welches verglichen mit den amorphen Clustern bei gleicher Größe eine höhere Emissionsenergie aufweist.

Die PL-Messungen an den bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheilten Proben läßt sich wie folgt zusammenfassen: Es wurden drei PL-Banden im Temperaturbereich von 300 bis 1100°C gefunden. Die PL-Bande I hat eine Emissionsenergie von $2,1$ bis $2,4$ eV und rührt von Defekten in der SiO_2 -Matrix her. Für Ausheiltemperaturen über 700 - 900°C (je nach Probe) ist diese Bande nicht mehr detektierbar. Die Bande II liegt zwischen $2,2$ und $1,2$ eV und weist für alle Proben eine Rotverschiebung mit wachsender Ausheiltemperatur auf. Diese Bande korrespondiert mit der Bildung von amorphen Si-Cluster. Für Ausheiltemperaturen über 900°C tritt die sehr intensive PL-Bande III auf, die an die Existenz von Si-Nanokristallen gebunden ist und in Kapitel 4 näher untersucht wird.

3.6 Modellvorstellung zur Disproportionierung und Kristallisation

Aufgrund der vorgestellten experimentellen Daten läßt sich der Prozeß der Disproportionierung des SiO in SiO_2 und Si durch drei Unterprozesse charakterisieren: Die Umordnung des SiO in SiO_2 , die Bildung amorpher Si-Cluster und die Kristallisation dieser Cluster bei höheren Tem-

peraturen.

Die Umordnung des SiO passiert wie in Abschnitt 3.1 beschrieben in den ersten Sekunden der Temperung [92, 89, 51]. Der Umsatz α der Reaktion (siehe Abschnitt 3.1), ein Maß wie weit diese Umordnung vorangeschritten ist, wird durch die Ausheiltemperatur festgelegt. Diese Umordnung erfolgt unter Bildung von Defekten. Geht man nun davon aus, daß die PL-Bande bei etwa 2,2 eV und die IR-Absorptionsbande bei 880 cm^{-1} durch solche Defektzustände generiert werden, sind die sich ändernden Intensitäten dieser Banden (siehe Abbildung 3.12 und 3.17) ein Zeichen des voranschreitenden Umordnungsprozesses. Als möglicher Defekt kommt ein NBOHC Defekt kombiniert mit einer Si_6 -Ringstruktur, wie er in den Abschnitten 3.4 und 3.5 diskutiert wird, in Frage. Besonders die sehr ähnliche Abhängigkeit der Intensität der PL- und der IR-Absorptionsbande von der Ausheiltemperatur legt einen gemeinsamen Ursprung dieser beiden Banden nahe, wie es auch theoretisch in [75] vorgeschlagen wird.

Die sich ändernden, defektbedingten IR- und PL-Intensitäten zwischen 300 und 400°C deuten auf eine, schon bei Ausheiltemperaturen von 300-400°C einsetzende, Disproportionierung hin. Die Verschiebung der energetischen Lage der Si-O-Si-Streckschwingung bei tiefen Temperaturen unterstützt eine solche Annahme. Bei den IR-Messungen überlagert sich jedoch der Effekt der Disproportionierung mit der Komprimierung der SiO-Schichten bei Ausheiltemperaturen zwischen 300 und 600°C (siehe Abschnitt 3.2), welche ebenfalls eine energetische Verschiebung der IR-Bande zur Folge hat.

Beide defektbedingte Banden, die PL-Bande I und die IR-Bande B, sind bei Proben, die bei Ausheiltemperaturen über 800°C getempert wurden, nicht mehr detektierbar. Die kontinuierliche Verschiebung der Si-O-Streckschwingung endet bei auf 900°C erhitzten Proben. Das bedeutet, daß die Disproportionierung für Ausheiltemperaturen über 900°C abgeschlossen ist.

Das Wachstum der amorphen Si-Cluster tritt parallel zum beschriebenen Umordnungsprozeß ein. Besonders die mit der Ausheiltemperatur stetig abnehmende Emissionsenergie der PL-Bande II (siehe Abbildung 3.16), die in Abschnitt 3.5 den amorphen Si-Clustern zugeschrieben wurde, unterstützt diese Überlegung. Das bedeutet, daß sich der steigende Umsatz α in einer immer perfekteren SiO_2 -Matrix widerspiegelt und in immer größeren Si-Clustern. Dieses Wachstum tritt ähnlich wie die Disproportionierung des SiO für Ausheiltemperaturen zwischen 300 und 900°C auf. Dabei korreliert die mittlere Clustergröße mit der ursprünglichen SiO-Schichtdicke. Das zeigt sich in der höheren Emissionsenergie der PL-Bande II für Proben mit dünneren SiO-Schichten (siehe Abbildung 3.16).

Die Kristallisation dieser amorphen Cluster tritt für Ausheiltemperaturen über 900°C auf. TEM-Dunkelfeld- und HRTEM-Aufnahmen weisen die Si-Nanokristallbildung für diese Temperaturen eindeutig nach (siehe Abbildung 3.2 und 3.3). Das Auftreten der Lumineszenzbande III für Ausheiltemperaturen über 900°C (siehe Abbildung 3.16), die sich in energetischer Position und Intensität von der durch die amorphen Cluster verursachten Lumineszenzbandes II (siehe Abbildung 3.16) unterscheidet, unterstützt diese Annahme zusätzlich. Auf den Zusammenhang der Lumineszenzbande III zu den Si-Nanokristallen wird noch in Kapitel 4 detailliert eingegangen.

Da die Disproportionierung für diese Temperaturen abgeschlossen ist, wird die Größe der Si-Nanokristalle durch die Größe der vorher gebildeten amorphen Cluster bestimmt. Röntgendiffraktometrie-Messungen ergeben für Proben mit Schichtdicken zwischen 3 und 5 nm eine zur SiO-Schichtdicke korrelierende Kristallitgröße (siehe Abbildung 3.7). Für Schichten, die dicker als 5 nm sind, stellt sich ein konstanter mittlerer Kristallitdurchmesser von 4-5 nm ein, wobei aber mit zunehmender SiO-Schichtdicke mehr und mehr größere Kristallite zur Verteilung beitragen. Das äußert sich auch in einem Wechsel von einer Gaußverteilung für dünnere Schichten zu einer Lognormal-Verteilung für die 100 nm dicke SiO-Schicht mit einer wesentlich breiteren Verteilung (siehe Abbildung 3.2).

Für $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter hat der x -Wert keinen meßbaren Einfluß auf die Größe der Kristallite. Geht man von einer vollständig verlaufenen Disproportionierung der Schichten aus, so resultiert der größer werdende x -Wert bei gleicher Kristallitgröße in einer kleineren Anzahl der Kristallite und somit in einer geringeren Dichte.

4. Confinement-Effekte in nanokristallinem Silizium

4.1 Quanten-Confinement und das PL-Signal der Si-Nanokristalle

Reduziert man die äußeren Abmaße eines kristallinen Festkörpers auf die Größe der de Broglie-Wellenlänge der Elektronen in diesem Material (für Si ≈ 10 nm) oder darunter, beschränkt man die Ladungsträger räumlich in diesen Strukturen. Man spricht dann je nach Dimension der entstandenen Struktur von Quantenfilmen (2D), Quantendrähten (1D) oder Quantenpunkten (0D). Die räumlich Beschränkung (engl.: confinement) der Ladungsträger hat einen großen Einfluß auf die Bandstruktur und die Zustandsdichte des Festkörpers (siehe Abbildung 4.1). Die für das Bloch-Modell benötigte Voraussetzung eines unendlich fortgesetzten periodischen Atomgitters, welche die Ausbildung von Bandstrukturen erklärt und die diskreten atomaren Energien aufhebt, gilt nicht mehr. Bei einer Reduzierung der Festkörperstruktur bis auf 0 Dimensionen (Quantenpunkte) kommt es zur Ausbildung von diskreten Energieniveaus. Die Energieseparation der Energieniveaus in den Quantenpunkten steigt mit kleiner werdender Quantenpunktgröße.

Besonders an direkten Halbleitern wurde der Quanten-Confinement-Effekt und sein Einfluß auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Die durch diesen Effekt veränderten Eigenschaften von direkten Halbleiter-Strukturen können sehr einfach durch die effektive Massenapproximation abgeschätzt und über PL-, PLE- und Einzelquantenpunktspektroskopie überprüft werden [127, 128, 129, 130]. Bei indirekten Halbleitern hingegen treten eine Vielzahl von Problemen

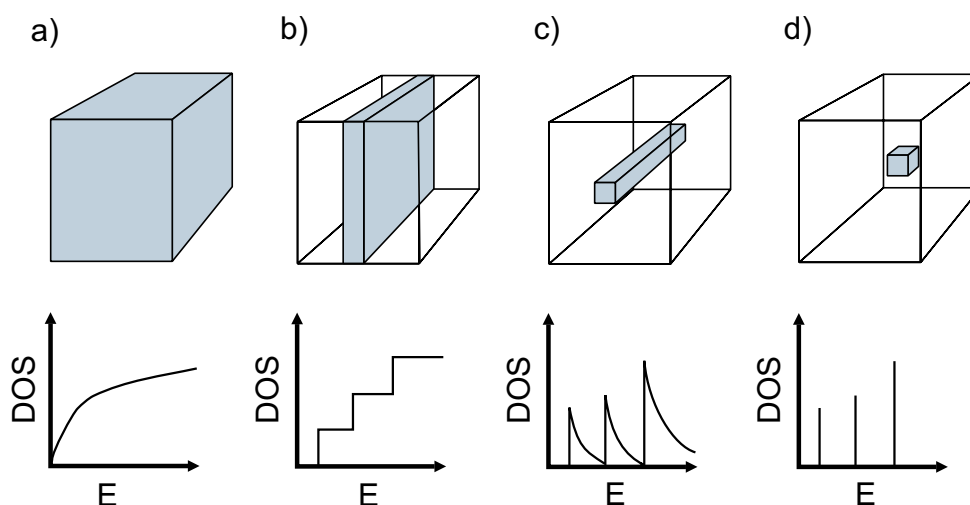


Abbildung 4.1: Reduzierung der Dimensionen vom Volumenkristall (a) bis zum Quantenpunkt (d) mit der dazugehörigen Diskretisierung der Zustandsdichte (DOS) in ihren Energiewerten nach [126].

auf: die verglichen mit direkten Halbleitern sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeit für eine Elektron-Loch-Rekombination, die Beteiligung von Phononen unterschiedlicher Energien an der Rekombination und die schwer kontrollierbaren Oberflächenzustände und Grenzflächen erschweren eine Interpretation der optischen Messungen. So kam es nach der Entdeckung eines effizienten Raumtemperatur-PL-Signals von porösem Si im sichtbaren bis NIR [5, 6] zu einer regen Diskussion über den Ursprung dieser Lumineszenz. Verschiedene Modelle für unterschiedliche Lumineszenzbanden im SiO₂ oder an nc-Si wurden zur Erklärung herangezogen. In Abschnitt 3.5 wurde auf einige in dieser Diskussion erwähnten Mechanismen näher eingegangen. Aus Tabelle 3.2 erkennt man jedoch, daß die meisten dieser Mechanismen PL-Signale in anderen Energiebereichen erzeugen. In dem hier diskutierten Bereich von 1,3-1,9 eV kommen nur Siloxene, amorphe Si-Cluster oder Si-Nanokristalle als Ursprung des PL-Signals in Frage. Für poröses Silizium wurde eindrucksvoll der Quanten-Confinement-Mechanismus als hauptsächliche Ursache der NIR-Lumineszenz durch das Auftreten von Si TO(Δ)-Phononen im resonant angeregten PL-Spektrum bei tiefen Temperaturen nachgewiesen [35] und im Detail charakterisiert [7]. Für nanokristallines Si in SiO₂ konnten solche Messungen jedoch nicht oder nur teilweise durchgeführt werden. Der Zusammenhang zwischen dem im NIR detektierbaren PL-Signal und dem Auftreten von Si-Nanokristallen ist zwar anerkannt, aber es werden unterschiedliche Mechanismen der Photonenabsorption und -emission diskutiert. Dabei werden alternativ zum Quanten-Confinement-Modell Oberflächenzustände der Si-Nanokristalle als möglicher Ursprung des PL-Signals genannt [28]. Eine Kombination von Absorption durch die Si-Nanokristalle und einer Rekombination über die Oberfläche wird in [29, 30, 31] erwähnt. Außerdem wurde auch die Möglichkeit betrachtet, daß Oberflächendefekte zusätzliche lokalisierte Zustände in der Si Bandlücke bilden. Auch in diesem Fall würde die Emissionsenergie des PL-Signals kristallitgrößenabhängig sein, diese Abhängigkeit wäre aber nicht mit dem Quanten-Confinement-Modell beschreibbar [131].

Der für poröses Si erbrachte Nachweis von im Raum beschränkten Exzitonen als Ursprung des Lumineszenzsignals setzt eine hohe Lumineszenzintensität der Proben voraus. Diese hohe Intensität ist durch Herstellung von mehreren 100 μm dicken porösen Si Schichten möglich, aber bei durch Ionenimplantation oder Abscheidung von substöchiometrischen Oxiden hergestellten Kristalliten nur schwer realisierbar. Das in dieser Arbeit vorgestellte größenkontrollierte Herstellungsverfahren von Si-Nanokristallen ermöglicht erstmalig eine sehr schmale Größenverteilung der Kristallen mit einer ausreichenden Lumineszenzintensität (siehe Kapitel 3). Dadurch ist es möglich räumlich eingeschränkte Elektron-Loch-Paare in Si-Nanokristallen auch für Kristallite in dünnen oxidischen Schichten nachzuweisen und ihre Eigenschaften zu charakterisieren, wie es in diesem Kapitel gezeigt werden soll.

4.2 Das Quanten-Confinement-Modell

Geht man von einer durch das Quanten-Confinement-Modell beschreibbaren Ursache für das PL-Signal des nanokristallinen Si aus, so wird ein Photon durch die Rekombination von einem Elektron aus dem Leitungsband (CB) und einem Loch aus dem Valenzband (VB) generiert. Si ist ein indirekter Halbleiter. Das Maximum des Valenzbandes liegt im Mittelpunkt der Brillouin-Zone, am $\Gamma_{25'}$ -Punkt, das Minimum des Leitungsbandes ist 6-fach entartet und liegt an den $\Delta_{1,C} = (0, 86 \ 0 \ 0) \frac{\pi}{a}$ Punkten. Das bedeutet, daß aufgrund der Impulserhaltung eine Elektron-Loch-Rekombination nur unter Beteiligung eines oder mehrerer Phononen stattfinden kann (siehe Abbildung 4.2a). Ein in SiO₂ eingebetteter Si-Nanokristall kann als Quantentopf aufgefaßt werden (siehe Abbildung 4.2b). Diese Einschränkung der Wellenfunktionen von Elektron und Loch bewirkt eine Aufweitung der Si-Bandlücke. Zusätzlich

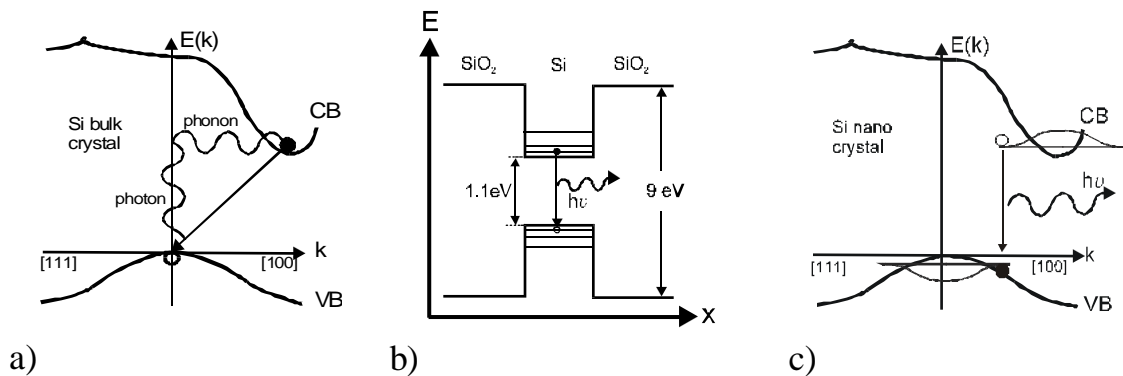


Abbildung 4.2: Schematische Bandstruktur und Elektron-Loch-Rekombination in kristallinem Si (a) verglichen mit einer Rekombination in Si-Nanokristallen (b,c) [132].

nimmt laut der Heisenbergschen Unschärferelation die Unschärfe im k -Raum durch die Einschränkung im Ortsraum zu (siehe Abbildung 4.2c). Der k -Wert der Blochwelle ist dann keine gute Quantenzahl mehr und ein Übergang ohne Phononenbeteiligung wird immer wahrscheinlicher. Deshalb und aufgrund der größeren Überlappung von Elektron- und Lochwellenfunktion steigt die Übergangswahrscheinlichkeit für eine Elektron-Loch-Rekombination mit abnehmender Kristallgröße [133]. Die durch den beschriebenen Quanten-Confinement-Effekt bedingten Veränderungen in den Eigenschaften des nanokristallinem Si gegenüber dem Si-Volumenkristall lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Durch den von dem Kristall umgebenden Oxid gebildeten Quantentopf kommt es zu einer Aufweitung der Si-Bandlücke. Die Aufweitung nimmt mit abnehmender Kristallgröße zu [5, 6].
- Elektron-Loch-Rekombinationen finden hauptsächlich unter Phononenbeteiligung statt. Das starke Confinement von Elektron und Loch im Ortsraum führt jedoch durch die Unschärferelation zu einem größeren Überlapp der Wellenfunktionen im Impulsraum und dadurch zu einer wachsenden Übergangswahrscheinlichkeit von Elektron und Loch ohne Phononenbeteiligung mit abnehmender Kristallgröße [133, 134].
- aufgrund der räumlichen Nähe von Elektron und Loch kommt es zu einer erhöhten exzitatorischen Bindungsenergie gegenüber dem Volumenkristallwert. Diese erhöhte Bindungsenergie nimmt mit kleiner werdender Kristallgröße zu [135, 136].
- Durch den stark beschränkten Exzitonradius kommt es zu einer erhöhten Austauschenergie von Elektron und Loch, was sich in einer stärkeren Singulett-Triplett-Aufspaltung ausdrückt [35, 137, 138, 7].

Im folgenden soll auf die theoretischen Grundlagen dieser Eigenschaften von räumlich beschränkten Elektron-Loch-Paaren eingegangen werden, um sie später auch experimentell für das in dieser Arbeit betrachtete Materialsystem nachzuweisen.

4.2.1 Das quantenmechanische Modell des Quantentopfes

Betrachtet man den Einfluß eines Quantentopfes auf Elektron oder Loch getrennt und vernachlässigt man die Elektron-Loch-Wechselwirkung und die Wechselwirkung der Elektronen bzw. Löcher untereinander, so kann man den Hamiltonoperator für Elektron oder Loch wie

folgt ausdrücken:

$$\hat{\mathbf{H}} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - V(r), \quad (4.1)$$

wobei $V(r)$ dem äußeren Potential und m der Masse von Elektron oder Loch entspricht. Zur Vereinfachung sei im Folgenden ein eindimensionaler Quantentopf mit unendlich hoher Barriere betrachtet. Die zeitunabhängige Form der Schrödinger-Gleichung lautet somit:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\psi(x), \quad (4.2)$$

mit E als Energieeigenwert. Geht man von einer unendlich hohen Barriere als Quantentopfgrenzen und einem rechteckigen Potentialverlauf aus (siehe Abbildung 4.2.1a) so ist $V = 0$ für $|x| < a$ und ∞ für $|x| > a$. Die Lösungen dieser Gleichungen sind mehrfach in der Literatur nachzulesen, z.B. in [139]. Als gerade Lösungen erhält man:

$$\psi(x) = \begin{cases} A \cos(kx) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \quad (4.3)$$

und als ungerade Lösungen:

$$\psi(x) = \begin{cases} A \sin(kx) & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \quad (4.4)$$

mit

$$ka = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a = n \frac{\pi}{2}. \quad (4.5)$$

Somit erhält man als Energieeigenwerte:

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2}{8mD^2} \right) n^2; \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (4.6)$$

mit D als Durchmesser des Quantentopfes ($D = 2a$). Die kontinuierliche Bandstruktur spaltet in diskrete Energieniveaus auf, deren energetischer Abstand quadratisch zunimmt und von der Ausdehnung des Quantentopfes abhängt. Geht man nun von einer endlichen Höhe des Quantentopfes mit einer Potentialhöhe V_0 aus (siehe Abbildung 4.3b), so ist die Wellenfunktion der Energie E mit $0 < E < V_0$ außerhalb des Quantentopfes ungleich Null und man erhält für die Wellenfunktion als gerade Lösungen:

$$\psi(x) = \begin{cases} A \cos(kx) & |x| < a \\ e^{\mp qx} & |x| > a \end{cases} \quad (4.7)$$

und als ungerade Lösungen:

$$\psi(x) = \begin{cases} A \sin(kx) & |x| < a \\ \pm e^{\mp qx} & |x| > a \end{cases}, \quad (4.8)$$

mit $q = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Das bedeutet, daß die Wellenfunktion außerhalb des Quantentopfes exponentiell abfällt und die Stärke des Abfalls von der Höhe der Potentialbarriere abhängt. Auch für diesen Fall kommt es zur Ausbildung von diskreten Energieniveaus, deren Energie mit kleiner werdendem V_0 abnimmt. Ein Si-Nanokristall in SiO_2 stellt in erster Näherung einen kugelsymmetrischen Potentialtopf dar. Die Lösungen eines kugelsymmetrischen Potentialtopfes sind Linearkombinationen aus der sphärischen Bessel- und der sphärischen Neumannfunktion. Die qualitativen Schlußfolgerungen bezüglich der Abhängigkeit der Eigenenergien

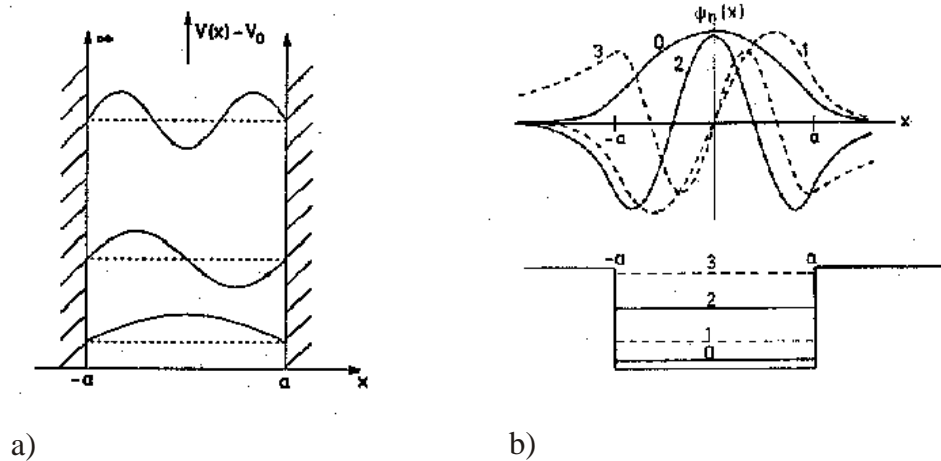


Abbildung 4.3: Wellenfunktion in einem Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden (a) und mit einer endlich hohen Barriere (b) [139].

und der Wellenfunktionen von der Potentialhöhe lassen sich jedoch aus dem eindimensionalen Fall übernehmen [140]. Das bedeutet, daß in einem Si-Nanokristall durch eine Elektron-Loch-Rekombination ein Photon mit einer größeren Energie als die Si-Bandlücke emittiert werden kann. Die Energie des Photons nimmt für kleiner werdende Kristalle zu und für einen flacheren Potentialtopf ab.

4.2.2 Exzitonen in Si-Nanokristallen

Bindungsenergie der Exzitonen

Werden die Elektron-Loch-Wechselwirkungen in einem Kristall berücksichtigt, so setzt sich der Hamiltonoperator für das Gesamtsystem im Potentialtopf aus den Anteilen für Elektron und Loch und dem Wechselwirkungsterm zwischen Elektron und Loch zusammen. Eine sehr vereinfachte Form des Hamiltonoperators die nur die Coulombwechselwirkung beinhaltet und z.B. Vielfachwechselwirkungen vernachlässigt lautet dann:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_e}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{r_h}^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0 |r_e - r_h|}, \tag{4.9}$$

wobei r_e für den Ort des Elektrons, r_h für den des Loches steht und m_e und m_h für Elektron- und Lochmasse. ϵ_0 ist die Nullfrequenz-Dielektrizitätskonstante des Materials. Löst man mittels dieses Hamiltonoperators die zeitunabhängige Schrödingergleichung, erhält man eine um die exzitonenische Bindungsenergie E_B verringerte Energieaufweitung für die Elektron-Loch-Rekombination, die hier auf die Coulombenergie reduziert wurde. Für die Bindungsenergie eines Exzitons im Volumenkristall erhält man als Lösung der Gleichung 4.9 [111]:

$$E_B = \frac{R^*}{n^2}, \tag{4.10}$$

mit n als ganze Zahl und R^* als Rydberg-Konstante des Exzitons. R^* ist definiert durch:

$$R^* = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon_0^2}, \tag{4.11}$$

mit μ als effektive Exzitonmasse. Die effektive Exzitonmasse läßt sich aus der isotropen effektiven Elektronenmasse m_e^* und der Lochmasse m_h berechnen [141]:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h}, \quad (4.12)$$

Dabei setzt sich die isotrope effektive Elektronenmasse aus transversaler m_t und longitudinaler m_l Elektronenmasse zusammen:

$$m_e^* = (m_l \times m_t \times m_t)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.13)$$

Die Näherung der isotropen Elektronenmasse gilt nur, wenn sich der Einfluß von longitudinaler und transversaler Masse auf die Gesamtmasse nicht durch den Confinement-Effekt erheblich ändert. Da im Falle der Quantenpunkte ein Confinement in allen drei Raumdimensionen stattfindet, kann diese Definition der isotropen Masse als Näherung angenommen werden.

Die exzitonischen Bindungsenergie für den Si-Volumenkristall wird mit 14,3 meV angegeben [142]. Im Fall von Si-Nanokristallen kommt es aufgrund des starken Beschränkens von Elektron und Loch im Ortsraum zu einer Erhöhung der Bindungsenergie auf bis zu 0.3 eV [143]. Trotz dieser räumlichen Einschränkung des Exzitons überschreitet der Exzitonradius die Gitterkonstante einer Einheitszellen. In einem solchen Fall spricht man von Wannier-Exzitonen. Die Abhängigkeit der Bindungsenergie des Exzitons von der Kristallitgröße kann mit $-3.572e^2/(\epsilon_0 d)$ abgeschätzt werden [135, 136]. Da die Bandlückenaufweitung aufgrund der Diskretisierung der Energieniveaus durch das Quantentopfprinzip und die dem entgegenwirkende Erhöhung der Bindungsenergie experimentell nur schwer zu trennen sind, wird im folgenden die Nettoenergieaufweitung unter dem Begriff Confinement-Energie E_C zusammengefaßt. Das geschieht analog zu vielen anderen experimentellen Arbeiten [35, 133, 7, 99]. In den meisten theoretischen Betrachtungen wird der Vergrößerung der Bindungsenergie Rechnung getragen und ebenfalls die Nettoenergieaufweitung berechnet (siehe z.B. [135]).

Einfluß eines äußeren Magnetfeldes

Eine vergrößerte Bindungsenergie des Exzitons kann z.B. durch die Eigenschaften des Exzitons in einem Magnetfeld nachgewiesen werden. Die Wechselwirkung eines äußeres magnetisches Feld mit dem Bahndrehimpuls des Elektrons und bewirkt eine Energieaufspaltung, gemäß der Lamorpräzession (Zeeman Effekt). Die dabei entstandene Energieaufspaltung der Elektronenenergieniveaus beträgt $qH\hbar/(2m^*c)$. Im Fall von Exzitonen kommt es zu einer Überlagerung von Coulomb- und magnetischer Wechselwirkung. Solange die Rotationsenergie durch die Bindungsenergie des Exzitons bestimmt ist, kann man das magnetische Feld als äußere Störung ansehen. Die Störungstheorie nutzend, kann man die Deformation der Wellenfunktionen als Mischung unterschiedlicher Zustände verstehen, dem Grundzustand ohne Bahndrehimpuls und eines einfach angeregten Zustandes. Das resultiert in einem Bahndrehimpuls, der proportional zum äußeren Feld ist. Da die Energie eines Dipols im Magnetfeld auch proportional zum äußeren Feld ist, erhält man eine diamagnetische Energieverschiebung (ΔE_{diamag}) der Exzitonenergie, die quadratisch mit dem äußeren Magnetfeld B skaliert [144, 145, 126]:

$$\Delta E_{\text{diamag}} = \frac{e^2 \langle \rho^2 \rangle}{8\mu} B^2. \quad (4.14)$$

Dabei steht ρ für den Exzitonradius und μ für die effektive Exzitonmasse, wie sie in Gleichung 4.12 eingeführt wurde. Bei sehr hohem äußerem B -Feld wird die Deformation der Wel-

lenfunktion sehr stark. Die Energieverschiebung wird linear in B , parallel zum ersten Landau-Niveau [145]:

$$\Delta E_{\text{lin}} = \frac{1}{2} \hbar \frac{eB}{\mu} \quad (4.15)$$

Dieser Wechsel, von einer parabolischen zu einer linearen Abhängigkeit der Energieverschiebung vom magnetischen Feld, findet statt, wenn der Exzitonenradius den Wert der magnetischen Länge l ($l = \sqrt{\hbar/eB}$) annimmt oder, mit anderen Worten, die Rotationsenergie des Elektrons die exzitonsche Bindungsenergie überschreitet. Somit kann durch die B-Feld-Abhängigkeit der Energie des Elektron-Lochpaares der Exzitonenradius sowie die exzitonsche Bindungsenergie abgeschätzt werden.

Austauschwechselwirkung des Exzitons

Eine weitere Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch liegt in ihrer Eigenschaft als Fermion, also Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen, begründet. Man kann die Entartung des Bahndrehimpulses vom Valenzband des Si-Volumenkristalls, aufgrund der durch den Quanten-Confinement-Effekt erhöhten Elektron-Loch-Wechselwirkung, als aufgehoben betrachten [143, 35] und somit bei Elektron und Loch von einem Spin $\frac{1}{2}$ ausgehen. Das führt, entsprechend der Hundschen Regel, zu einer Aufspaltung jedes lokalisierten Exzitonenzustandes in einen Singulett- und einen Triplett-Zustand, wobei der Triplett-Zustand eine kleinere Energie hat und die Aufspaltungsenergie als Austauschwechselwirkungsaufspaltung ΔE_x bezeichnet wird [146]. Der Triplett-Zustand ist normalerweise ein verbotener Übergang, der aber aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung und der nicht perfekt sphärischen Form der Kristallite leicht erlaubt wird [147]. Somit nimmt die strahlende Lebensdauer des Triplettübergangs einen endlichen Wert an. Die Temperaturabhängigkeit der strahlenden Lebensdauer des aufgespaltenen Zustandes läßt sich als thermisches Gleichgewicht aus Singulett- und Triplett-Lebensdauer beschreiben [35]:

$$\tau_{\text{T}}(E, T) = \tau_{\text{trip}} \left(\frac{1 + \frac{1}{3} \exp(-\frac{\Delta E_x}{k_{\text{B}}T})}{1 + \frac{\tau_{\text{trip}}}{3\tau_{\text{sing}}} \exp(-\frac{\Delta E_x}{k_{\text{B}}T})} \right), \quad (4.16)$$

wobei τ_{sing} für die strahlende Lebensdauer des Singulett-Zustands und τ_{trip} für den des Triplett-Zustandes steht. Für nanokristallines Si wurden für ΔE_x Werte zwischen 5 und 20 meV beobachtet [35, 137, 138, 7]. Das entspricht einer aufgrund des Quanten-Confinements sehr viel größeren Energieaufspaltung als für den Si-Volumenkristall von $\Delta E_x < 0,15$ meV [146]. Dieser Umstand und auch die in [35, 7, 148] beschriebene Zunahme von ΔE_x mit zunehmender Detektionsenergie läßt sich durch die Abhängigkeit von ΔE_x von Austauschintegral für Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum J , sowie der einhüllenden Funktion des Exzitons $\phi(r_e, r_h)$ erklären [146]:

$$\Delta E_x = \frac{J}{2} \int d^3r |\phi(r_e, r_h)|^2. \quad (4.17)$$

ΔE_x ist proportional zur räumlichen Überlappung der Wellenfunktionen von Elektron und Loch. Für Si-Nanokristalle ist durch Quanten-Confinement-Effekte dieser Überlapp sehr viel größer als für den Volumenkristalle in dem diese Aufspaltungsenergie kaum eine Rolle spielt. Die Integration der Gleichung 4.17 ergibt eine Abhängigkeit $\Delta E_x \propto (a_x/R)^3 E_{x,\text{bulk}}$, wobei a_x und $E_{x,\text{bulk}}$ die Werte für Exzitonenradius und Austauschenergie für den Volumenkristall darstellen und R der Radius des Nanokristalls ist [149, 150].

Exzitonenmigration

Einen großen Einfluß auf verschiedene Messungen und die Abhängigkeit ihrer Ergebnisse von der Kristallitgröße hat eine mögliche Migration der Ladungsträger zwischen den einzelnen Nanokristallen. Durch die stark erhöhte, exzitoniche Bindungsenergie wird bei Si-Nanokristallen von einer Migration der Exzitonen ausgegangen [137, 138, 147]. Durch die Migration verändert sich das Zerfallsgesetz der Exzitondichte im i -ten Nanokristall verglichen zu einem isolierten Kristall [151]:

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = -\frac{N_i}{\tau_r} - \frac{N_i}{\tau_{nr}} - \sum_j P_{ij}N_i(t) + \sum_j P_{ji}N_j(t). \tag{4.18}$$

Wobei P_{ij} für die Wahrscheinlichkeit steht, daß ein Exziton von dem i -ten zum j -ten Kristall wandert. P_{ij} hängt von der Energiedifferenz zwischen den beiden Kristallen (ΔE_{ij}) zwischen denen die Exzitonenmigration stattfindet, ihrem Abstand (r_{ij}) und der Barrierenhöhe die durch die oxidische Matrix zwischen den Kristallen besteht, ab:

$$P_{ij} = \nu \exp(-\gamma r_{ij}) \quad \text{für} \quad \Delta E_{ij} \leq 0, \tag{4.19}$$

$$P_{ij} = \nu \exp(-\gamma r_{ij}) \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) \quad \text{für} \quad \Delta E_{ij} \geq 0. \tag{4.20}$$

ν steht für Frequenz mit der ein „hopping“ (Migrations)-Versuch des Exzitons im Nanokristall erfolgt und in γ geht die Barrierenhöhe aufgrund der oxidischen Matrix zwischen den Kristallen ein. Dieser Mechanismus wird als „trap-controlled hopping“ Mechanismus bezeichnet [138, 151]. Er geht von einem Zusammenwirken von Exzitonenmigration, hier „hopping“ genannt, und dem Einfangen von Exzitonen in sogenannten „traps“, also Exzitonenfallen, aus. Als „trap“ kann ein Nanokristall, je nach Temperatur, aufgrund seiner guten Isoliertheit oder aufgrund der energetisch höheren, exzitonicen Zuständen der benachbarten Kristallite wirken. Bei tiefen Temperaturen spielen diese temporären Fallen eine große Rolle, während bei hohen Temperaturen die „hopping“-Wahrscheinlichkeit der Exzitonen steigt. Das bedeutet, bei tiefen Temperaturen wird die Gleichung 4.20 durch den Term $\exp(-\Delta E_{ij}/k_B T)$ dominiert und bei höheren Temperaturen durch den Term $\exp(-\gamma r_{ij})$, was sich in der Zeit- und Temperaturabhängigkeit eines exzitonicen generierten PL-Signals widerspiegelt.

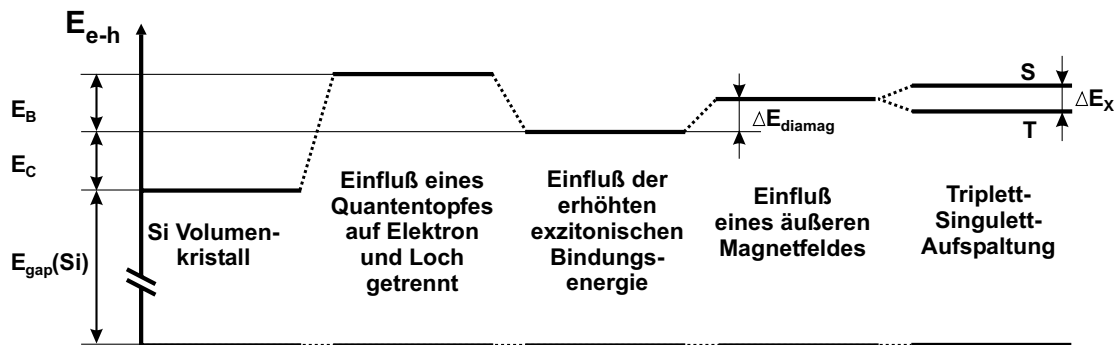


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Einflüsse der verschiedenen Quantenmechanischen Effekte auf die Energiedifferenz von Elektron und Loch (ΔE_{e-h}). Dabei wird mit E_C die Confinement Energie, mit E_B die exzitoniche Bindungsenergie, mit ΔE_{diamag} die diamagnetische Aufspaltung durch ein äußeres Magnetfeld und mit ΔE_x die Wechselwirkungsaufspaltung von Elektron und Loch bezeichnet. Die Absolutwerte der einzelnen Energien sind nicht maßstabsgetreu abgebildet. E_C und E_B könne Werte von einigen 100 meV annehmen und ΔE_x und ΔE_{diamag} betragen einige meV, je nach Größe der Kristallite.

Zusammenfassend sind in Abbildung 4.4 die energetischen Beiträge der einzelnen beschriebenen Confinement-Effekte auf die Energiedifferenz von Elektron und Loch noch einmal schematisch dargestellt. Dabei wurde bei dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf die diamagnetische Energieverschiebung beschränkt. Das setzt ein Magnetfeld voraus, was nicht stark genug ist um schon eine lineare Energieverschiebung zu beobachten (siehe Gleichung 4.15). Die Exzitonendiffusion wird in dieser Darstellung vernachlässigt. Sie würde energetisch jedoch nur durch die Thermalisierung, also dadurch wirken, daß die Exzitonen zu dem energetisch günstigsten Zustand diffundieren. In Abbildung 4.4 werden jedoch nur die unterschiedlichen Einflüsse auf ein einzelnen Si-Nanokristalle betrachtet.

4.3 Anregungsleistungsabhängigkeit des PL-Signals

Da ein großer Einfluß von der Leistungsdichte auf die Form und das Intensitätsverhalten des PL-Signals der Nanokristalle bekannt ist [7], wird in diesem Abschnitt die Leistungsdichtenabhängigkeit des PL-Signals untersucht. Die Bedingungen und der Aufbau für die PL-Messungen sind in Abschnitt 3.5 beschrieben. Die Breite des Eintrittspaltes des Spektrometers für die im folgenden beschriebenen Messungen ist $300\ \mu\text{m}$. Zur Anregung wird ein HeCd-Laser mit einer Anregungsenergie $3.82\ \text{eV}$ verwendet. In der Abbildung 4.5 ist die Abhängigkeit der PL-Intensität der Probenserie A von der Anregungsleistung dargestellt. Wie die Anpassung für die Probe A5-4c (5 nm SiO-Schichtdicke) zeigt (rote durchgezogene Linie), ist diese Abhängigkeit über 4 Größenordnungen linear. Erst für Anregungen im Bereich von $1\ \text{W}/\text{cm}^2$ kommt es zu einer Sättigung der PL-Intensität was mit einer leichten Blauverschiebung der Lumineszenzbande einhergeht (siehe Abb. 4.6). Diese Sättigung ist durch das Eintreten von Auger-Prozessen zu erklären. Durch das Generieren eines zweiten Elektron-Loch-Paares in dem selben Nanokri-

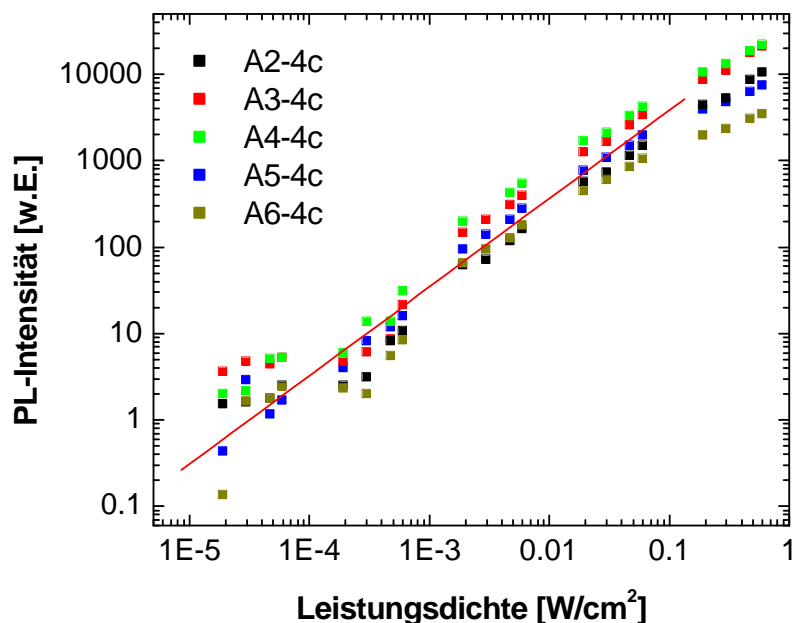


Abbildung 4.5: Anregungsleistungsabhängigkeit der PL-Intensität der unterschiedlichen Proben bei einer Anregung mit $3.82\ \text{eV}$. Die rote Linie ist eine lineare Anpassung der Daten der Probe A5-4c.

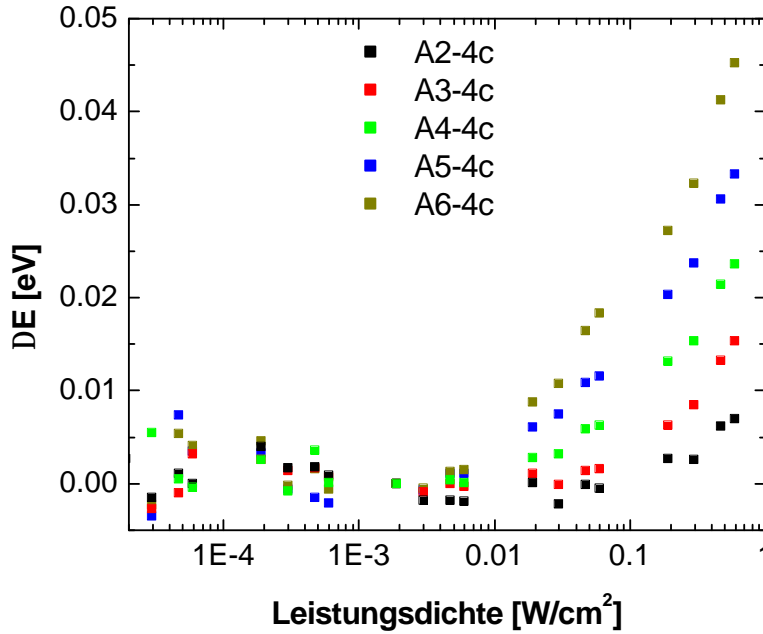


Abbildung 4.6: Anregungsleistungsabhängigkeit der Veränderung der PL-Emissionsenergie der unterschiedlichen Proben bei einer Anregung mit 3.82 eV. Dargestellt ist die Differenz der Emissionsenergien bei der jeweiligen Anregungsleistung bezogen auf die Anregungsleistung von $2 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$. Die erste Zahl im Probennamen vor dem Bindestrich bezeichnet die ursprüngliche SiO-Schichtdicke (siehe Tabelle 2.2)

stall wird die durch die Rekombination eines Elektron-Loch-Paares freiwerdende Energie für die Selbstionisation zur Verfügung gestellt. Die Lebensdauer für diesen Augerprozeß ist in der Größenordnung einiger Nanosekunden [152, 153]. Er ist verglichen mit einer Elektron-Loch-Rekombination mit einer Lebensdauer von mehreren Mikrosekunden, der bevorzugte Prozeß. Die Generations-Rekombinationskinetik für Nanokristalle mit mehreren Exzitonen lautet somit [7]:

$$\begin{aligned}
 \dot{N}_0 &= -N_0G + \frac{N_1}{\tau_{\text{rad}}}, \\
 \dot{N}_1 &= N_0G - N_1G - \frac{N_1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{N_2}{\tau_A}, \\
 \dot{N}_2 &= N_1G - \frac{N_2}{\tau_A}, \\
 N &= N_0 + N_1 + N_2,
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

wobei N_0, N_1, N_2 der Anzahl der Kristalle mit 0, 1 oder 2 Exzitonen entspricht. τ_{rad} ist die strahlende Lebensdauer eines Exzitons in einem Si-Nanokristall und τ_A die Abfallzeit für einen Augerprozeß in einem Nanokristall mit zwei Exzitonen. $G = \sigma(E_{\text{ex}} - E_{\text{det}})I_{\text{ex}}$, mit I_{ex} als Intensitätsflächendichte der anregenden Photonen und $\sigma(E_{\text{ex}} - E_{\text{det}})$ bezeichnet den anregungs- und detektionsenergieabhängigen Absorptionsquerschnitt der Nanokristalle. Der Einfluß der Abhängigkeit eines in einem Kristallit schon vorhandenen Exzitons auf den Absorptionsquerschnitt wird in diesem Fall vernachlässigt. Aus dem Gleichungssystem 4.21, läßt sich die Abhängigkeit der PL-Intensität von der Anregungsleistung ableiten:

$$I_{\text{PL}} \propto \frac{N\sigma(E_{\text{ex}} - E_{\text{det}})I_{\text{ex}}}{1 + I_{\text{ex}}\sigma(E_{\text{ex}} - E_{\text{det}})\tau_{\text{rad}}(E_{\text{det}})}. \tag{4.22}$$

Gleichung 4.22 zeigt einen lineare $I_{\text{PL}}-I_{\text{ex}}$ -Zusammenhang bei niedriger Anregungsleistung. Bei einer unendlich hohen Anregungsleistung ist die PL-Intensität auf ein Photon pro Na-

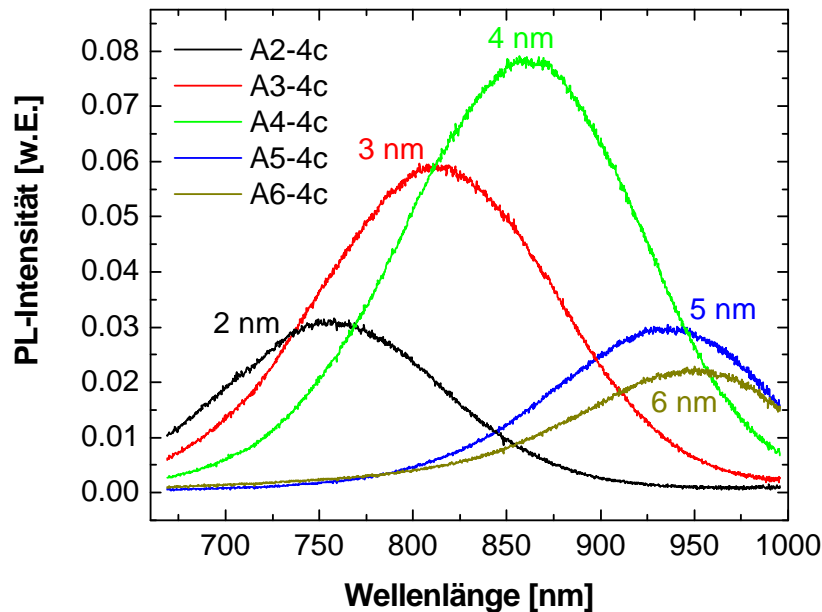


Abbildung 4.7: PL-Spektren der auskristallisierten Probenreihe A. Die Spektren sind auf die Anzahl der nach der Temperung übrig gebliebenen Perioden normiert (siehe Kapitel 3). Die SiO-Schichtdicke ist an den dazugehörigen Spektren noch einmal vermerkt.

nanokristall pro Exzitonlebensdauer limitiert. Das erklärt die eintretende Sättigung bei etwa 1 W/cm^2 . Zum Vergleich: bei porösem Si tritt ein ähnlicher Effekt bei etwa 2 W/cm^2 [7] auf. Da $\sigma(E_{\text{ex}} - E_{\text{det}})$ und $\tau_{\text{rad}}(E_{\text{det}})$ mit größer werdendem Kristalldurchmesser wachsen [154], tritt der Sättigungseffekt für größere Kristalle schon bei einer kleineren Anregungsleistung ein. Für eine Ensemble von Kristallen unterschiedlicher Größe bedeutet das, daß sich die gesamte PL-Bande zu höheren Energien verschiebt, da die größeren Kristalle als erste durch den Augereffekt keine Lumineszenz mehr zeigen (siehe Abbildung 4.6). Um diesen Effekt für die größen- und temperaturabhängigen Messungen ausschließen zu können, wurde eine Anregungsleistungsdichte von 5 mW/cm^2 für die folgenden Messungen gewählt. Für diese Bedingungen kann man von einer linearen Abhängigkeit der PL-Intensität von der Anregungsleistung und der Kristalldichte ausgehen.

4.4 Die PL-Emissionsenergie

4.4.1 Kristallitgrößenabhängigkeit der PL-Emissionsenergie

In Abbildung 4.7 sind die PL-Spektren der auskristallisierten Proben der Serie A dargestellt. Um die Intensitäten besser vergleichen zu können, wurden die ursprünglichen Spektren auf die nach der Temperung noch vorhandene SiO/SiO₂- Periodenzahl normiert (siehe Abschnitt 3.2). Die PL-Intensität steigt für dünner werdende SiO-Schichten zwischen 6 und 4 nm an und fällt dann wieder für die Proben mit SiO-Schichtdicke dünner als 4 nm. Diese Abhängigkeit der PL-Intensität von der SiO-Schichtdicke wird durch drei unterschiedliche Effekte beeinflusst: der mit der Kristallitgröße wachsende Absorptionsquerschnitt (siehe Abschnitt 4.3), die stei-

gende Elektron-Loch-Übergangswahrscheinlichkeit für kleiner werdende Kristallite (siehe Abschnitt 4.2, [7]) und die Kristallitdichte in den Schichten. Durch die gegenläufige Tendenz der Kristallitgrößenabhängigkeit von Absorptionsquerschnitt und Übergangswahrscheinlichkeit läßt sich die Schichtdickenabhängigkeit der PL-Intensität generell erklären. Weiterhin ist eine Verringerung der Flächendichte der Si-Kristallite bei sehr dünnen SiO-Schichten vorstellbar, da die durch eine Umordnung des SiO in SiO₂ und Si entstehenden, ursprünglich amorphen Cluster (siehe Kapitel 3) zu einer Limitierung der Si-Diffusion führen können.

Deutlich ist die Blauverschiebung mit dünner werdenden Schichten, d.h. kleineren Kristalliten, zu sehen. In Abbildung 4.8 ist diese energetische Verschiebung relativ zur Si Bandlücke (1.17 eV bei 5 K und 1.11 eV bei 300 K) mit Confinement-Energie (E_C) bezeichnet und als Funktion der Kristallitgröße dargestellt. Die Kristallitgröße wurde durch Röntgendiffraktometrie-Messungen (siehe Abschnitt 3.3) bestimmt. Die rote durchgezogene Linie zeigt die beste D^{-X} -Anpassung, wobei D für den Durchmesser der Kristallite steht. Die gezeigte Anpassung weicht deutlich von einer quadratischen Abhängigkeit (blaue Linie Abbildung 4.8a) ab. Der Exponent X nimmt bei einer Temperatur von 5 K den Wert 0.8 ± 0.1 und bei 300 K 0.64 ± 0.07 an. Beide Werte sind geringer als theoretische Vorhersagen und experimentelle Ergebnisse für vergleichbare Systeme. Aus der effektiven Massennäherung ergibt sich ein Exponent X von 2 (siehe Abschnitt 4.2). Genauere Berechnungen mittels LCAO Methode [135] oder der Zwei-Partikel-Näherung [155] ergeben einen Exponenten von 1.39. Dieser Wert konnte experimentell für poröses Si [133] und Si Nanokristalle hergestellt aus der Gasphase [99] bestätigt werden. Der sehr geringe Exponent für die in dieser Arbeit hergestellten Proben kann zwei Gründe haben. Eine mögliche Erklärung ist, daß, aufgrund von Stöchiometrieschwankungen der SiO₂-Matrix, eine effektiv niedrigere Bandlücke, verglichen zu thermischem SiO₂, den Kristallit umgibt. Das führt zu einem erhöhten Anteil der Wellenfunktionen von Elektron und Loch in der oxidischen Matrix (siehe Abschnitt 4.2.1) und zu einer kleineren Energieverschiebung bei gleicher Kristallitgröße. Eine zweite Erklärung ist, daß die hohe Dichte und die gute Übereinstimmung in der Größe der Kristallite eine Diffusion der Exzitonen zwischen den einzelnen Kristalliten ermöglicht (siehe Abschnitt 4.2.2). Der dort beschriebene „trap-controlled

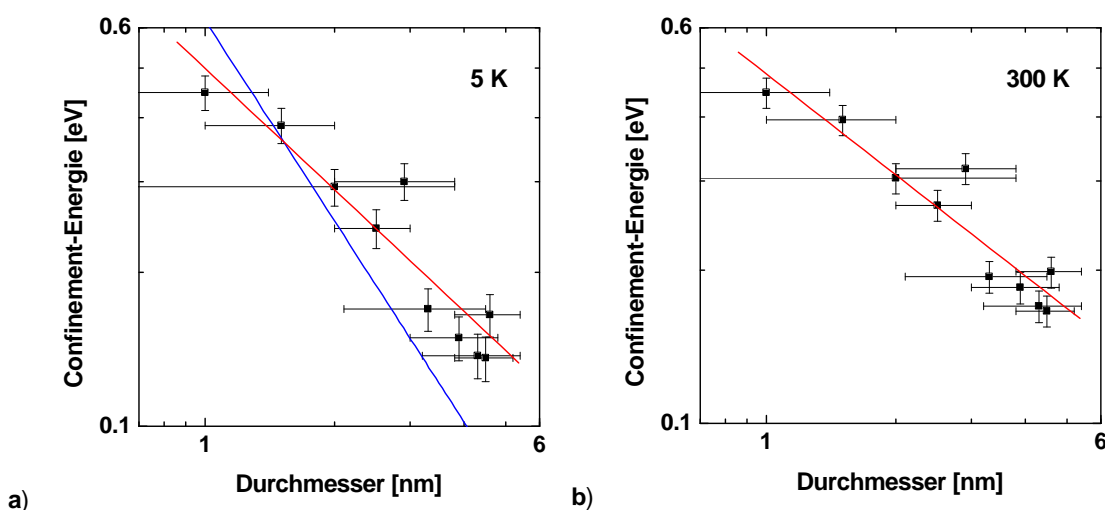


Abbildung 4.8: Größenabhängigkeit der Confinement-Energie der Si Nanokristalle für a) 5 K und b) 300 K. Die Größe der Kristallite wurde über Röntgendiffraktometrie-Messungen bestimmt und die Confinement-Energie ist die energetische Verschiebung relativ zur Si-Bandlücke bei der jeweiligen Temperatur. Die rote durchgezogene Linie ist ein D^{-X} -Anpassung mit einem X -Wert von a) 0.8 ± 0.1 und b) 0.64 ± 0.07 . Die blaue, durchgezogene Linie in a) steht für einen X -Wert von 2.

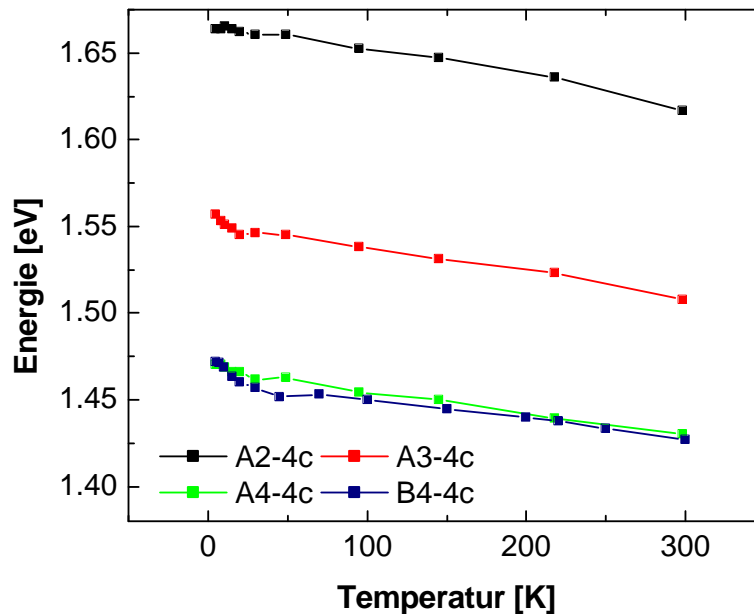


Abbildung 4.9: Temperaturabhängigkeit der PL-Emissionsenergie für ausgewählte Proben der Serie A und für die Probe B4-4c. Die erste Zahl im Probenamen vor dem Bindestrich bezeichnet die ursprüngliche SiO-Schichtdicke. Probenserie A steht für Übergitterstrukturen mit 30 Perioden und die B4-4c für eine Probe mit 45 Perioden (siehe Tabelle 2.2)

„hopping“-Mechanismus führt bei höheren Temperaturen zu einer Thermalisierung der Exzitonen, d.h. die Exzitonen diffundieren in den energetisch niedrigsten Zustand. Somit tragen vor allem die größeren Kristallite zum PL-Signal bei. Der erhöhte Exponent X bei einer Temperatur von 5 K verglichen mit 300 K spricht für die zweite Erklärungsvariante. Bei tiefen Temperaturen wird der „trap-controlled hopping“-Mechanismus immer mehr von den Exzitonenfallen, und weniger von der Exzitonenmigration dominiert wird (siehe Abschnitt 4.2.2), was zu einer Erniedrigung des beschriebenen Effektes der Thermalisierung führt. Der verglichen zur Theorie immer noch sehr geringe Exponent X bei 5 K Meßtemperatur spricht für eine Kombination beider Erklärungsmöglichkeiten. Das ist umso wahrscheinlicher, da eine verringerte Barriere um die Kristallite herum auch eine erhöhte „hopping“-Wahrscheinlichkeit zur Folge hat (siehe Gleichung 4.20).

4.4.2 Temperaturabhängigkeit der PL-Emissionsenergie

Die Temperaturabhängigkeit der PL-Emissionsenergie von nanokristallinem Si sollte für exzitoniche Rekombinationen im wesentlichen der Temperaturabhängigkeit der Si-Bandlücke erhöht um die Confinement-Energie entsprechen [148]. Abbildung 4.9 zeigt das Temperaturverhalten der Emissionsenergien für ausgewählte Proben der Serie A und Probe B4-4c. Die Emissionsenergie steigt für fallende Temperaturen zwischen 300 K und 5 K um 40-50 meV (je nach Probe). Der Volumenkristallwert für Si liegt bei 50 meV [142]. Beim Volumenkristall ist jedoch ein lineares Ansteigen der Bandlückenenergie nur zwischen 300 K und 100 K zu beobachten. Danach kommt es zu einer Sättigung und die Bandlückenenergie übersteigt den Wert von 50 K nicht mehr. Abbildung 4.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Probe B4-4c

in etwas feineren Temperaturschritten. Die rote, durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit einer Funktion nach Cardona [111] der das Temperaturverhalten der Bandlückenenergie E_{gap} von Halbleitern mit folgender Formel beschreibt:

$$E_{\text{gap}}(T) = E_{\text{gap}}(0) - A \left(\frac{2}{e^{\frac{\hbar\Omega}{k_B T}} - 1} + 1 \right). \quad (4.23)$$

A ist eine temperaturunabhängige Konstante und $\hbar\Omega$ ist die mittlere Phononenenergie. $E_{\text{gap}}(0)$ steht für den Energiewert, den man erhält wenn man den lineare Teil der temperaturabhängigen Kurve (150-300 K) gegen 0 K extrapoliert. Dieser Wert ist nicht zu verwechseln mit dem realen Energiewert der Bandlücke bei 0 K, der durch Extrapolation des Tieftemperaturteils der Kurve ermittelt wird (für Si 1,17 eV [142]). Für die Temperaturabhängigkeit der Si Bandlücke wird für $E_{\text{gap}}(0)$ der Wert 1.233 eV, für A der Wert 0.064 eV und eine mittlere phononische Energie $\hbar\Omega$ von 32 meV angegeben [142]. Für die Anpassung in Abbildung 4.10 wurde die Temperaturabhängigkeit der Emissionsenergie der Probe B4-4c zwischen 50 und 300 K mit derselben Funktion angepaßt. In diesem Fall erhält man ein $E_{\text{gap}}(0)$ von $(1,471 \pm 0,004)$ eV, ein A von $(0,019 \pm 0,005)$ eV und ein $\hbar\Omega$ von (24 ± 4) meV. Die Werte weichen nicht sehr stark von den Werten des Si-Volumenkristalls ab. Die mittlere phononische Energie liegt etwas unter dem Volumenkristallwert, was ein Einfluß des Confinement-Effekts auf die Phononenenergie darstellen könnte. Der A -Wert ist etwa um einen Faktor 3 kleiner als der Si Wert. Die Meßwerte stimmen sehr gut mit der Anpassungsfunktion überein, weichen aber für Temperaturen unter 50 K sehr stark von dem erwarteten Verhalten ab. Der Tieftemperaturteil der Funktion wird durch die Elektron-Phonon-Kopplung dominiert, welche zu einer Erniedrigung der Bandlückenenergie führt. Eine zum Si-Volumenkristall veränderte Elektron-Phonon-Kopplung in Si-Nanokristallen ist jedoch nicht bekannt. Außerdem ist erst ein Sättigungsverhalten der

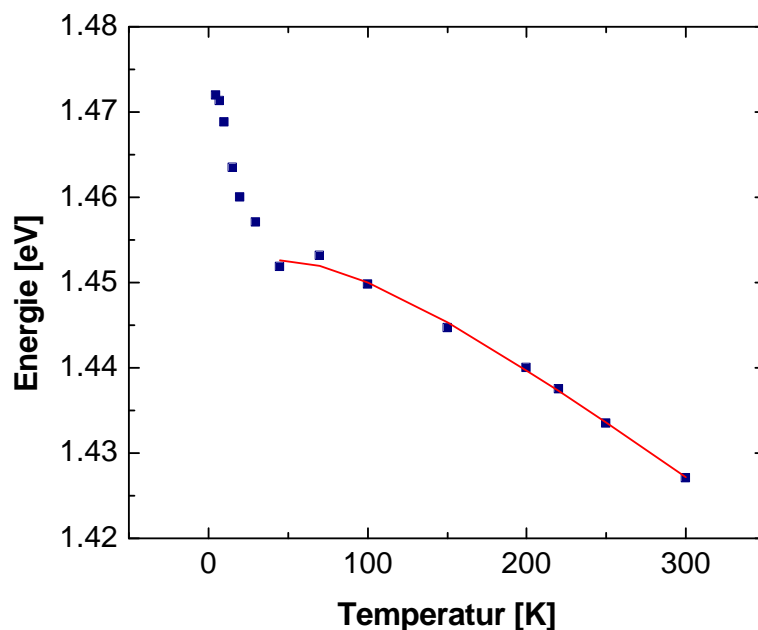


Abbildung 4.10: Temperaturabhängigkeit der PL-Emissionsenergie der Probe B4-4c. Die rote, durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung mit einer Funktion nach Cardona mit den im Text näher erläuterten Parametern.

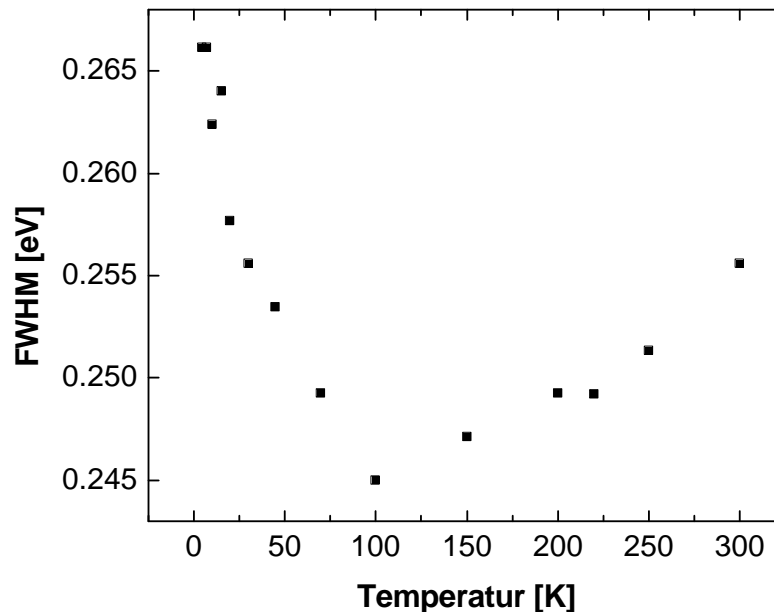


Abbildung 4.11: Temperaturabhängigkeit des FWHM der Probe B4-4c.

Kurve bei 100 K zu beobachten, welches dann unter 50 K von einem deutlichen Energieanstieg abgelöst wird.

Dieses Temperaturverhalten des PL-Signals wird erwartet, wenn man von einer Exzitonenmigration zwischen den Kristalliten ausgeht (siehe Abschnitt 4.2.2). Bei höheren Temperaturen ist das PL-Signal von der Migration der Exzitonen dominiert, was zu einer Thermalisierung der Exzitonen führt. Die Exzitonen diffundieren zu den Kristalliten mit der kleinsten Bandaufweitung. Das PL-Signal wird somit durch die größeren Kristallite dominiert. Bei sehr tiefen Temperaturen wirken kleine Bandlückenfluktuationen als Exzitonen-Fallen. Die Diffusion verliert an Einfluß und immer mehr kleinere Kristallite, mit einer größeren Bandlücke, tragen zum PL-Signal bei. Das PL-Signal verschiebt sich folglich für tiefere Temperaturen immer mehr zu höheren Energien. Diese Erklärung wird auch durch die Veränderung in der Halbwertsbreite (FWHM) der PL Spektren mit der Temperatur unterstützt (siehe Abbildung 4.11). Zwischen 300 K und 100 K nimmt die Halbwertsbreite ab, um dann unterhalb von 100 K wieder auf einem höheren Wert, als ursprünglich bei Raumtemperatur anzusteigen. In dem Bild der Exzitonenmigration und -thermalisierung heißt das, daß die thermische Energie bei Raumtemperatur eine erhöhte Exzitonenmigrationswahrscheinlichkeit auch in Kristalle mit einer etwas höheren Bandlücke ermöglicht (siehe Gleichung 4.20) und so auch kleinere Kristallite zu dem PL-Signal beitragen können. Bei 100 K hat die Halbwertsbreite ihr Minimum, die Exzitonen thermalisieren und rekombinieren vorrangig in den größeren Kristalliten. Unterhalb von 100 K wirken immer mehr Kristallite als Exzitonenfallen, wodurch immer mehr kleinere Kristallite zum PL-Signal beitragen und somit die Halbwertsbreite immer mehr steigt. Daß bei hohen Temperaturen eine breitere Größenverteilung der Kristallite zum PL-Signal beiträgt als bei 100 K, erklärt auch den im Vergleich zum Volumenkristall verminderten A -Wert in Gleichung 4.23. Da bei Raumtemperatur eine Verteilung mit einem effektiv kleineren Kristallitdurchmesser das PL-Signal generiert als bei einer Meßtemperatur von 100 K, kommt es zu einem flacheren Anstieg des PL-Maximums in diesem Temperaturbereich verglichen mit dem Temperaturverhalten der

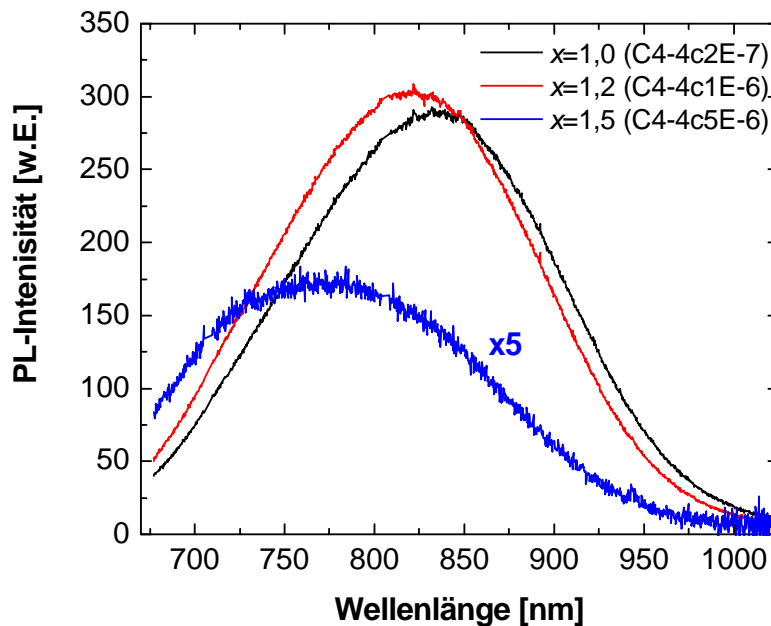


Abbildung 4.12: PL-Spektren der Probenserie C. Die Wellenlänge des PL-Maximums ist für C4-4c2E-7 828 nm, für C4-4c2E-6 816 nm und für C4-4c2E-5 775 nm. Die Spektren wurden auf die Anzahl der nach der Temperung übriggebliebenen Perioden normiert.

Si-Bandlücke des Volumenkristalls.

4.4.3 Abhängigkeit des PL-Signals von der Kristallitdichte

Abbildung 4.12 zeigt die PL-Spektren für kristallisierte $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter mit SiO_x -Ausgangsschichtdicken von 4 nm und unterschiedlichen x -Werten (Probenserie C). Für Probe C4-4c2E-7 und C4-4c1E-6 die aus Schichten mit einem x -Wert von 1 und 1,2 bestehen, kommt es bei fast gleicher PL-Intensität zu einer leichten Blauverschiebung der PL-Bande von 828 nm zu 816 nm. Probe C4-4c5E-6 ($x=1,5$) hat eine wesentlich geringere PL-Intensität und ist noch weiter blauverschoben (775 nm), verglichen mit den anderen Proben der Serie. Für wachsendes x in den kristallisierten $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergittern ist eine Verschiebung des Lumineszenzsignals zu höheren Energien beobachtbar. Dieser Effekt deutet entweder auf einen kleineren mittleren Kristallitdurchmesser oder eine Unterbindung der Thermalisierung der Exzitonen hin. Da die Größenkontrolle auch bei diesen Stöchiometrien noch durch die SiO_x -Schichtdicke von 4 nm dominiert wird, ist die Erklärung der Blauverschiebung aufgrund der unterdrückten Exzitonenmigration die wahrscheinlichere. Der Abstand der Kristallite steht im Exponenten der Gleichungen 4.20 und 4.19, welche die Migrationswahrscheinlichkeit eines Exzitons zwischen zwei Kristalliten beschreibt. Eine kleinere Kristallitdichte, die in den TEM-Messungen ebenfalls nachweisbar war (siehe Abschnitt 3.2) ergibt eine größere Entfernung zwischen zwei Kristalliten, was eine reduzierte Migrationswahrscheinlichkeit zur Folge hat. Die daraus folgende Verminderung der Thermalisierung der Exzitonen, drückt sich in einer Blauverschiebung des PL-Signals bei gleicher Größenverteilung, aber abnehmender Kristallitdichte, aus.

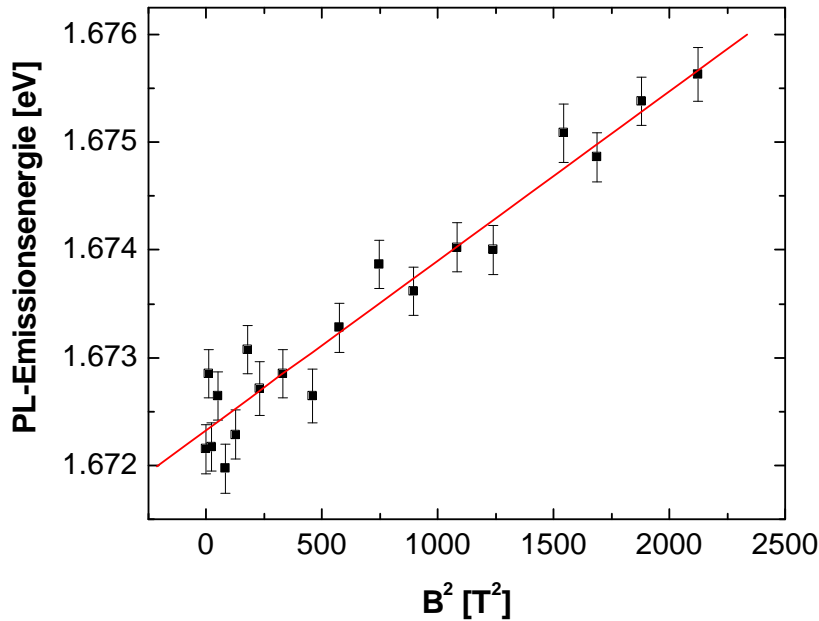


Abbildung 4.13: Abhängigkeit der Energie des PL-Maximums von B^2 . Die rote Linie entspricht einer $E = E_0 + a \times B^2$ Funktion mit $E_0 = 1.6723 \pm 0.0001$ eV und $a = (1.6 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ eV/T².

4.4.4 PL-Emissionsenergie unter Einfluß eines externen Magnetfeldes

Die PL-Messungen in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld wurden bei 77 K durchgeführt. Die Anregung erfolgte durch einen Ar-Ionenlaser mit UV-Optik mit den Linien der Wellenlängen zwischen 351-365 nm. Die Anregungsleistung auf der Probe betrug 20 mW und das Signal wurde auf ein Spektrometer mit einer Spaltbreite von 700 μm fokussiert. Es wurde ein gepulstes Magnetfeld von bis zu 46 Tesla Stärke verwendet. Die Probe war unter einem Winkel von 45° zum Magnetfeld orientiert.

In Abbildung 4.13 ist die Abhängigkeit der Energie des PL-Maximums der Probe A3-4c von B^2 gezeigt, sowie eine Anpassung mit der Funktion $E = E_0 + a \times B^2$, mit $E_0 = (1.6723 \pm 0.0001)$ eV und $a = (1.6 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ eV/T². E_0 entspricht dabei der Bandlücke der gemessenen Kristallite ohne äußerem Magnetfeld und $a \times B^2$ steht für die diamagnetische Verschiebung E_{diamag} , wie sie in Gleichung 4.14 eingeführt wurde (siehe Abschnitt 4.2.2). Durch Einsetzen der Si-Werte für transversale und longitudinale Elektronenmasse ($m_l = 0,98m_e$ und $m_t = 0,19m_e$) in Gleichung 4.13, sowie unter Verwendung der Lochmasse $m_h = 0,54m_e$ erhält man aus Gleichung 4.12 eine effektive Exzitonenmasse von $0,20m_e$, was eingesetzt in Gleichung 4.14 einen effektiven Exzitonenradius von 3,8 nm ergibt. Dieser Durchmesser von 7,6 nm übersteigt den mit Röntgendiffraktometrie gemessenen mittleren Kristallitdurchmesser von $1,5 \pm 0,5$ nm um einen Faktor 5. Aufgrund der Thermalisierung der Exzitonen wird das PL-Signal bei einer Meßtemperatur von 77 K, wie schon in den Abschnitten 4.4.1 und 4.4.2 erwähnt, durch die größten Kristallite dominiert. Eine Verschmierung der Wellenfunktionen in die oxidische Matrix aufgrund einer effektiv verringerten Bandlücke des Oxides könnte zusätzlich eine Vergrößerung des Exzitonenradius erklären. Außerdem stellt, wie schon in Abschnitten 4.4.1 und 4.2 diskutiert, die effektive Massenabschätzung nur eine sehr grobe Näherung für dieses System dar.

Der in Abschnitt 4.2.2 beschriebene Wechsel zu einer linearen Abhängigkeit der Verschiebungsenergie vom magnetischen Feld konnte nicht beobachtet werden. Geht man jedoch von dem Argument aus, daß magnetische Länge und Exzitonenradius von der selben Größenordnung sein müssen um diesen Effekt zu beobachten, so tritt dieser Wechsel für einen Exzitonenradius von 3.8 nm bei einem magnetischen Feld von etwa 46 Tesla ein. Diese Feldstärke stand für diese Experimente nur als maximale Feldstärke zur Verfügung, so daß eine lineare B-Feldabhängigkeit der PL-Emissionsenergie erst außerhalb des gemessenen Bereichs zu erwarten ist. Der Umstand jedoch, daß eine quadratische B-Feldabhängigkeit der PL-Emissionsenergie an nanokristallinem Si bis zu Feldstärken von 46 Tesla gemessen wurde, unterstützt das Modell einer exzitonischen Rekombination als Ursprung der Lumineszenz und weist eine erhöhte exzitonische Bindungsenergie gegenüber dem Si-Volumenkristall nach.

Die Abhängigkeit der Emissionsenergie der PL-Bande der Si-Nanokristalle von der Kristallitgröße, der Meßtemperatur, der Kristalldichte sowie einem äußeren Magnetfeld läßt sich durch eine exzitonische Rekombination in den Si-Nanokristallen erklären. Die einzelnen Effekte weisen auf eine effektiv niedrigere Bandlücke, des umgebenden Oxides als z.B. thermisches SiO₂ hin und eine dadurch verstärkte Exzitonenmigration zwischen den Si-Nanokristallen. Ein direkter Nachweis des exzitonischen Ursprungs dieser PL-Bande ist der Nachweis der Beteiligung von Si-Phononen am PL-Signal, wie es schon für poröses Si gezeigt wurde [133].

4.5 Phononische Beteiligung am PL-Signal

Si ist ein indirekter Halbleiter. Das Maximum des Valenzbandes liegt im Mittelpunkt der Brillouin-Zone, am $\Gamma_{25'}$ -Punkt, das Leitungsband hat jedoch seine Minima an den $\Delta_{1,C} = (0, 86 \ 0 \ 0) \frac{\pi}{a}$ Punkten. Eine Elektronen-Loch-Rekombination ist nur dann möglich, wenn durch eine Phononenabsorption bzw. -emission der Gesamtimpuls erhalten bleibt. In Si kommen als mögliche Phononen das optisch transversale (TO), das optisch longitudinale (LO), das akustisch transversale (TA) und das akustisch longitudinale (LA) Phonon am Δ -Punkt der Brillouin-Zone in Frage. In Tabelle 4.1 sind die Energien der Phononen und die relativen Intensitäten der Elektron-Loch-Rekombination unter Beteiligung eines solchen Phonons (I_{rel}) zusammengefaßt. Die Übergangswahrscheinlichkeit unter Beteiligung eines LA-Phonons wird als die kleinste angegeben [156], man findet jedoch keine konkreten Werte in der Literatur. Das PL-Signal von Si ist normalerweise von der TO-Phononenlinie dominiert, gefolgt von der TA-Phononenlinie. Bei tiefen Temperaturen kann man TO und LO Linie trennen.

4.5.1 Phononenassistierte und direkte Übergänge in Si-Nanokristallen

Im Fall von nanokristallinem Si kommt es, aufgrund der auftretenden Größenverteilung und damit der Verteilung von unterschiedlichen Bandlücken, zu einem relativ breiten PL-Signal. Die einzelnen Phononenanteile sind bei einer Anregung im UV nicht erkennbar. Deshalb wurde im Fall von porösen Si eine resonante Anregung angewandt, um aus der Größenverteilung

Phonon	TO(Δ_5)	LO(Δ_2)	TA(Δ_1)	LA(Δ_5)
Energie [meV]	57.8	54.5	18.4	46,3
I_{rel}	1	0.15	0.03	-

Tabelle 4.1: Energie, der für eine phononbeteiligte Elektron-Loch-Rekombination möglichen Phononen und ihre relativen Intensitäten im Si-Volumenkristall [134, 156, 142].

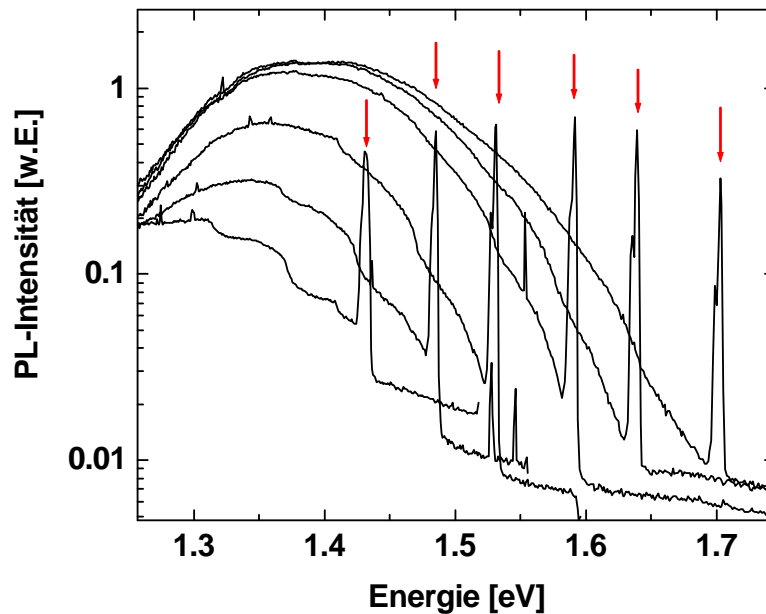


Abbildung 4.14: Serie von resonant angeregten PL-Spektren der Proben B4-4c gemessen bei 4,5 K. Die roten Pfeile kennzeichnen die Anregungsenergien der einzelnen Spektren.

nur noch die Kristalle mit einer niederenergetischen Bandlücke anzuregen [35, 133, 7]. Diese größenselektive Spektroskopie ermöglicht es den Beitrag einzelner Phononen zum gesamten PL-Signal aufzulösen. Ein großes Problem bei diesem Experiment stellt der über 5 Größenordnungen kleinere Absorptionsquerschnitt der Si-Nanokristalle bei einer Anregung durch IR-Licht, verglichen mit einer Anregung durch UV-Licht, dar. Diese Art der Spektroskopie erfordert eine große Anzahl von Kristalliten mit einer fast identischen Größe. Wie schon in Abschnitt 4.1 erwähnt, sind solche Messungen an mehreren 100 μm dicken porösen Si-Schichten möglich, jedoch für dünne SiO_x -Schichten aufgrund der fehlenden Größenkontrolle und der damit verbundenen geringen Dichte von Kristalliten einer Größe nur schwer durchführbar. Die hier vorgestellte größenkontrollierte Herstellung der Si-Nanokristalle machte solche Messung auch für sehr dünne Schichten möglich. Die Anregung wurde in diesem Fall mit einem Titan-Saphir-Laser realisiert. Die Detektion erfolgte wie auch bei der konventionellen PL mittels einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten CCD-Kamera. Da es sich bei Anregung und Detektion um den selben Energiebereich handelt, wurde das Herausfiltern der Laserlinie über ein Chopperrad realisiert, das bei der Anregung den Spalt des Spektrometers abschattete und bei der Detektion den Laser. Somit war eine weitgehend vollständige Unterdrückung der Anregungslinie im PL-Spektrum möglich. Alle Messungen mit resonanter Anregung wurden bei einer Temperatur von 4,5 K durchgeführt. In Abbildung 4.14 ist eine Serie von resonant angeregten PL-Spektren der Probe B4-4c dargestellt. Für kleiner werdende Anregungsenergie wird die angeregte Größenverteilung immer schmäler und eine stufenartige Struktur wird in der hochenergetischen Flanke des Spektrums immer deutlicher. Diese entstehende Struktur ist eine Überlagerung verschiedener Effekte: der Dichte der Kristallite einer bestimmten Größe, sowie der Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Photons durch ein Kristallit dieser Größe. Die Dichte der Kristallite nimmt zu kleineren Energien immer mehr ab, gleichzeitig nimmt die Photonenabsorptionswahrscheinlichkeit bei resonanter Anregung mit größer werden-

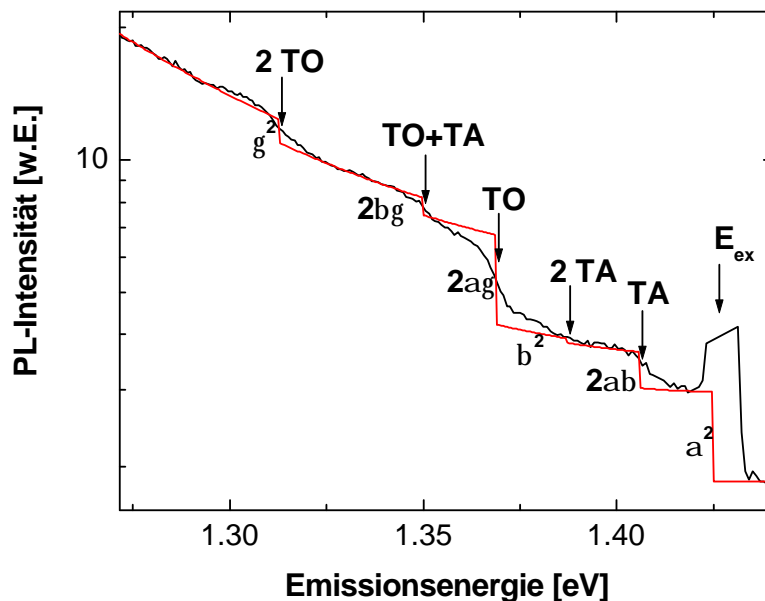


Abbildung 4.15: Resonant angeregtes PL-Spektrum der Probe B6-4c. Die Anregungsenergie beträgt 1,428 eV. Die rote Linie stellt den im Text näher erläuterte Anpassungsfunktion dar. Die Meßtemperatur beträgt 4,5 K.

der Differenz zwischen Bandlücke des Kristallits und Anregungsenergie immer mehr zu. Da das mit UV-Licht angeregte PL-Spektrum die Größenverteilung der Nanokristalle widerspiegelt, kann man den Einfluß der unterschiedlichen Dichte der Kristallite mittels einer Division des resonant angeregten Spektrums durch ein mit UV-Licht angeregtes Spektrum eliminieren. Der energetische Abstand der einzelnen Stufen in der resultierenden Funktion entspricht in den Grenzen der experimentellen Ungenauigkeiten den Energien von TO- (58 meV) und TA-Phonon (18 meV), oder von zwei TO- oder TA-Phononen oder der Summe von TO- und TA-Phononenenergie (siehe Abbildung 4.15). Der Unterschied der TO- und LO-Phononenenergie kann in dieser Art von Spektrum nicht aufgelöst werden. Hinzu kommt ein additiver Term ΔE_x , um den die Stufen insgesamt gegenüber der Anregungsenergie verschoben sind und der in Abschnitt 4.2.2 als Austauschwechselwirkungsaufspaltung eingeführt wurde. Durch die dort näher beschriebene Wechselwirkung von Elektron und Loch aufgrund ihres Spins kommt es zu einer Singulett-Triplett-Aufspaltung. Der Triplett-Zustand hat eine kleinere Energie ist jedoch semi-verboden. Normalerweise ist die Lumineszenz durch den Singulettzustand dominiert. Für tiefe Temperaturen kommt es jedoch zu einem immer größeren Beitrag durch den Triplettzustand (siehe Gleichung 4.16). Bei der verwendeten Meßtemperatur von 4,5 K ist die Elektron-Loch-Rekombination durch den Triplettzustand dominiert, während die Absorption durch den Singulett-Zustand viel wahrscheinlicher ist. Dadurch kann man diese gemessene energetische Verschiebung als Austauschwechselwirkungsaufspaltung interpretieren [35]. Sie liegt bei den vorgestellten Anpassungen zwischen 3 und 5 meV. Auf ihre Abhängigkeit von der Anregungsenergie wird in Abschnitt 4.6.3 näher eingegangen.

Vernachlässigt man die Bandlückenabhängigkeit der Photonenabsorption kann man die Höhe der einzelnen Stufen in dieser Funktion als Maß für die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Prozesse interpretieren. Zur ersten Stufe in dem Spektrum tragen bei der Photonenabsorption sowie

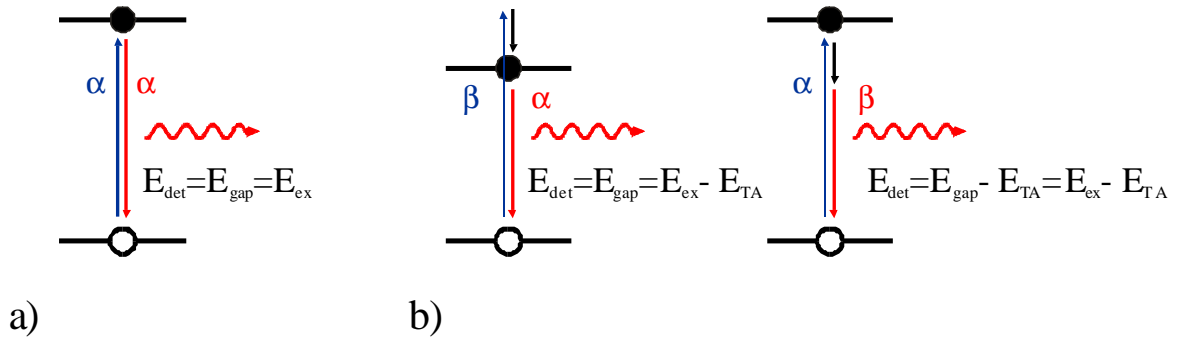


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der Absorption und Emission für die resonant angeregte PL a) ohne Phononenbeteiligung und b) mittels TA-Phononenemission. Das Phonon kann dabei entweder auf dem Absorptionszweig oder auf dem Emissionszweig emittiert werden. α gibt dabei die Übergangswahrscheinlichkeit ohne Phononenemission und β mit TA-Phononenemission an. Die Gesamtwahrscheinlichkeit im Fall a) ist α^2 und im Fall b) $\beta\alpha + \alpha\beta$, also $2\alpha\beta$. Die Photonenenergie (E_{det}) entspricht dabei entweder der Anregungsenergie (E_{ex}) im Fall a) oder die um die Phononenenergie (E_{TA}) verkleinerte Anregungsenergie im Fall b), was zu der im Text beschriebenen Ausbildung der Stufen im resonant angeregten PL-Spektrum führt. Die Austauschwechselwirkungsenergie ΔE_x ist in dieser Abbildung nicht berücksichtigt worden.

der -emission nur Nullphononprozesse bei (siehe Abbildung 4.16a), da nicht die nötige Energie zur Phononenemission zur Verfügung steht. Phononenabsorption kann aufgrund der Meßtemperatur von 4,5 K vernachlässigt werden. Bezeichnet man die Wahrscheinlichkeit für einen Nullphononübergang mit α entspricht die Höhe der ersten Stufen α^2 . Überschreitet die Differenz zwischen Anregungs- und Emissionsenergie die Energie des TA-Phonons, bildet sich im resonanten Spektrum eine zweite Stufe aus. Zusätzlich zu den Nullphononübergängen sind jetzt auch Übergänge mit der Emission eines TA-Phonons möglich. Diese Emission kann auf dem Absorptionszweig oder dem Emissionszweig des Prozesses geschehen (siehe Abbildung 4.16b), so daß die Höhe der Stufe nun $\alpha\beta + \beta\alpha$ entspricht mit β als Übergangswahrscheinlichkeit eines TA-phononenemittierenden Prozesses. In ähnlicher Weise läßt sich die Höhe jeder Stufe abschätzen und man erhält die in Abbildung 4.15 bezeichneten Stufenhöhen, wobei γ für die Übergangswahrscheinlichkeit mit TO-Phononenemission steht. Paßt man mit dieser Prozedur das resonant angeregte PL-Spektrum an (rote Linie in Abbildung 4.15), erhält man das Verhältnis aus den Übergangswahrscheinlichkeiten von Nullphononprozessen zu Prozessen mit Phononenemission. Bei dieser Anpassung wurden nur Einphononprozesse berücksichtigt. Der Zuwachs aufgrund der höheren Absorptionswahrscheinlichkeit für Kristallite mit kleinerer Bandlückenenergie geht als exponentiell ansteigender Untergrund in die Anpassungsfunktion mit ein. Das Verhältnis von β zu γ weicht von dem Verhältnis der relativen Intensitäten gemessen am Si-Volumenkristall (siehe Tabelle 4.1) stark ab ($\approx 0,25 \pm 0,5$). Dieser Wert stimmt jedoch mit den für poröses Si ermittelte Werte relativ gut überein [133] und ist durch Confinement-Effekte der Wellenfunktion der Phononen und besonders der Elektron-Phonon-Kopplung zurückzuführen. Das Verhältnis zwischen α und β bzw. γ ist in Abbildung 4.17 als Funktion der Confinement-Energie (E_C) dargestellt. Die Confinement-Energie ist in diesem Fall die Differenz zwischen der Anregungsenergie und der Si Bandlücke bei 4,5 K (1,17 eV). Paßt man das Verhältnis α/γ mit einer $(E_C)^Y$ Abhängigkeit an, erhält man einen Y -Wert von 1.3 ± 0.2 (durchgezogene Linie in Abbildung 4.17). Für das Verhältnis α/β nimmt Y einen Wert von 1.0 ± 0.3 an. Geht man davon aus, daß die phononenassistierten Übergangswahrscheinlichkeiten β und α proportional zum inversen Volumen, also D^{-3} sind [133], mit D als Kristalldurchmesser, und zieht man

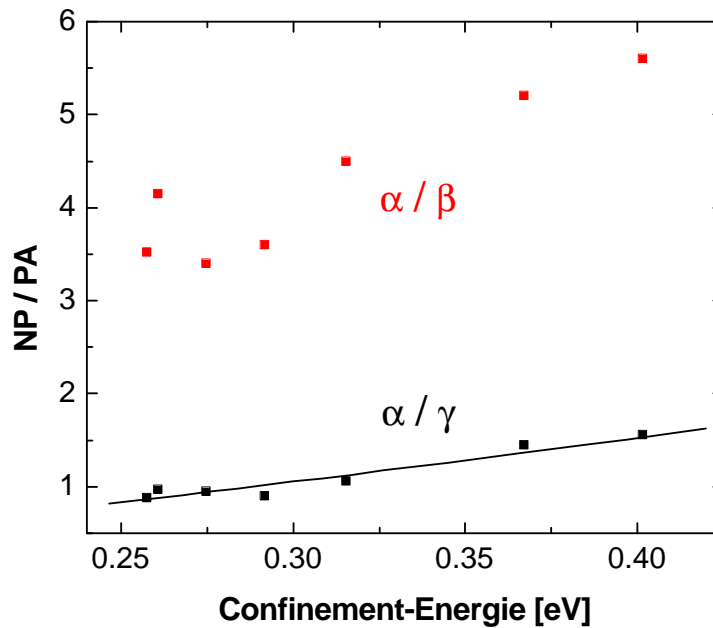


Abbildung 4.17: Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeit eines Nullphonon-Übergangs zur Übergangswahrscheinlichkeit mit TO Phononbeteiligung (schwarz) und TA Phononbeteiligung (rot), als Funktion der Confinement-Energie. Die durchgezogene Linie zeigt eine $E_C^{1.3 \pm 0.2}$ -Abhängigkeit.

die $E_C \propto D^{-(0.8 \pm 0.1)}$ Abhängigkeit bei 4,5 K aus Abschnitt 4.4.1 hinzu, so erhält man, daß die Nullphononübergangswahrscheinlichkeit α proportional zu $D^{-(5.1 \pm 0.5)}$ ist. In theoretischen Arbeiten wird eine Abhängigkeit $\alpha \propto D^{-6}$ angegeben [134], die experimentell für poröses Si [133] nachgewiesen werden konnte.

Der kleinere Exponent in der α - D -Abhängigkeit bei gleichzeitig größeren Absolutwerten des α/β bzw. des α/γ Verhältnisses (vergl. mit [133]) kann, wie auch der kleinere Exponent in der E_C - D -Abhängigkeit in Abschnitt 4.4.1, durch einen größeren Anteil der Wellenfunktionen in der oxidischen Matrix erklärt werden. In der oxidischen Matrix erfolgt, aufgrund der amorphen Struktur dieses Materials, eine Rekombination ohne Phononenbeteiligung. Das erklärt den größeren Absolutwert des Verhältnisses der NP- zu PA-Prozesse, sowie die kleinere Kristallitgrößenabhängigkeit von α . Grund für die 'verschmierte' Wellenfunktion kann eine, verglichen zu reinem, defektfreiem SiO_2 , niedrigere Bandlücke des zwischen den Si-Nanokristallen befindlichen Oxides sein (siehe Abschnitt 4.2.1).

4.5.2 Einfluß der Kristallitgröße auf die Phononenergie

In den im Abschnitt 4.5.1 beschriebenen Simulationen wurde der Einfluß der Si-Kristallitgröße auf die Phononenenergie vernachlässigt. Eine Möglichkeit die Phononenenergie direkt zu messen und solche Einflüsse zu untersuchen ist die Ramanspektroskopie. An nanokristallinen Si wurde eine Energieverschiebung der Phononlinie am $\Gamma_{25'}$ -Punkt der Brillouin-Zone im Ramanpektrum von dem $520,5 \text{ cm}^{-1}$ Si-Volumenkristallwert zu einer Energie von bis zu 512 cm^{-1} gemessen [157, 158, 159, 160, 161]. Dieser Effekt findet ähnlich wie das PL-Signal des nanokristallinen Si unterschiedliche Erklärungen. Während in [158] vorrangig Oberflächeneffekte für diese Energieverschiebung verantwortlich gemacht werden, wird in [162] diese Verschiebung

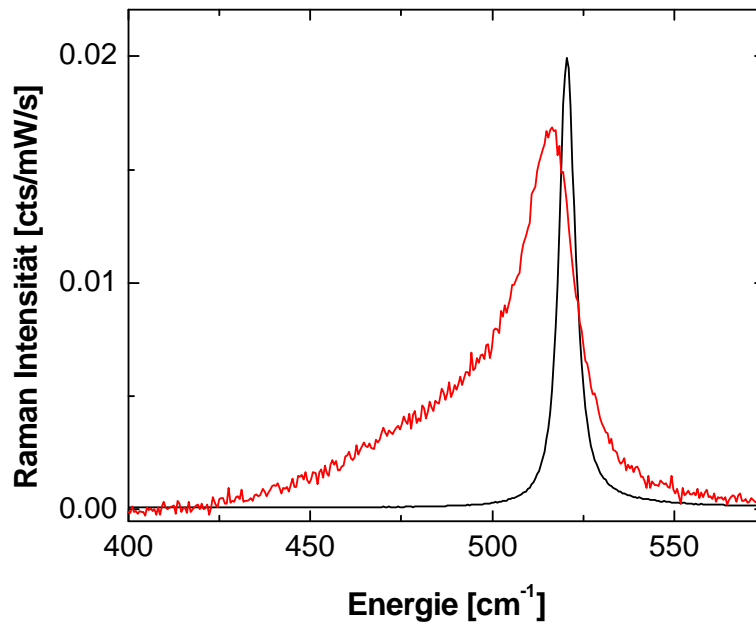


Abbildung 4.18: Ramanspektrum der Probe Q4-4c45 (rot) und zum Vergleich das Ramanspektrum von Si (schwarz) gemessen unter den selben Bedingungen. Vom Spektrum der Probe Q4-4c45 wurde das Ramanspektrum für Quartz als Untergrundspektrum abgezogen.

durch Confinement-Effekte erklärt und ein Zusammenhang zwischen Kristallitgröße, Energieverschiebung und Signalform angegeben. Die Vielzahl von Einflüssen auf das Ramansignal, wie Verspannungen, Oberflächenzustände und Form des Kristallits erschweren jedoch die Analyse und die Formulierung eines allgemeinen Zusammenhangs zwischen Signalform und Kristallitgröße [161]. Abbildung 4.18 zeigt das Ramanspektrum der Probe Q4-4c45 im Vergleich zu dem von kristallinem Si, aufgenommen unter den selben Bedingungen. Die Energie im Maximum ist für Si 520.5 cm^{-1} und für die Probe Q4-4c45 516 cm^{-1} . Da sich bei Schichten auf Si-Substrat das Substrat-Signal und das Signal des nanokristallinen Si überdecken, konnten nur die Proben der Serie Q, d.h. Schichten auf Quarzsubstrat, gemessen werden. Die Energie des Signalmaximums variierte zwischen 516 cm^{-1} und 518.5 cm^{-1} , allerdings konnte keine direkte Abhängigkeit von der Kristallitgröße in den Proben festgestellt werden. Die gemessenen Energien des Ramansignals sind um 0,2-0,5 meV gegenüber dem Signal des Si-Volumenkristalls verschoben. Eine Energieabweichung der Phononenergie in dieser Größenordnung ist in der Auswertung der resonant angeregten PL in den Grenzen der Ungenauigkeiten vernachlässigbar.

4.6 Die Zeitabhängigkeit des PL-Signals

Eine Diffusion der photogenerierten Ladungsträger, welche der Ursprung der schon mehrfach erwähnten Thermalisierung der Exzitonen ist, und eine Aufspaltung der exzitonenischen Energieniveaus in Triplett und Singulett-Zustände läßt sich durch das Temperaturverhalten der PL-Abfallzeiten nachweisen [151, 147, 35, 148]. Die zu diesem Zweck durchgeführten temperatur- und zeitaufgelösten PL-Messungen erfolgten mittels Anregung durch einen gepulsten N_2 -Laser mit einer Pulslänge von 0,5 ns bei einer Energie von 3,68 eV. Als Detektor wurde ein Photomul-

tiplier PMT928 der Firma Hamamatsu verwendet. Zum Auslesen der zeitabhängigen Spektren kam das digitale Oszilloskop Tektronix TDS520A zum Einsatz. Die Zeitaufösung dieses Systems liegt bei 10 ns.

4.6.1 Die Temperaturabhängigkeit der PL-Abfallzeiten

Das zeitaufgelöste Spektrum der kristallisierten Proben besteht aus zwei Banden. Eine sehr schnelle Bande bei etwa 580 nm (2,2 eV), die der PL-Bande I in Kapitel 3 entspricht, und das PL-Signal im NIR. Das hochenergetische PL-Signal macht nur bis zu 3% des Signals aus, die Lebensdauer liegt unter der Auflösungsgrenze des Systems und das Signal ist mittels statischer PL nicht detektierbar. Es kann durch noch nicht abgesättigte strahlende Defektzustände erklärt und soll in diesem Abschnitt nicht näher betrachtet werden (vergl. Kapitel 3).

Die Zeitabhängigkeit des PL-Signals im NIR wird im allgemeinen mit einer in der Fachliteratur als gedehnte Exponentialfunktion (engl.: „stretched-exponential fit“) bezeichneten Funktion angepaßt, die durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$I(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right]. \quad (4.24)$$

$I(t)$ beschreibt die PL-Intensität zur Zeit t und I_0 zur Zeit $t = 0$. Die Form der Zeitabhängigkeit des PL-Signals wird durch die Abfallzeit τ und den Dispersionsfaktor β festgelegt. Nimmt man für den Lumineszenzmechanismus eine einfache Elektron-Loch-Rekombination im Si-Kristallit an, würde man einen einfachen exponentiellen Abfall des PL-Signals erwarten, dessen Abfallzeit durch die Lebensdauern der strahlenden und nichtstrahlenden Rekombinationen, wie in Gleichung 3.9 beschrieben ist, festgelegt wird. Die Fragen, warum die zeitabhängigen PL-Signale der Si-Nanokristalle mit gedehnten Exponentialfunktionen angepaßt werden können

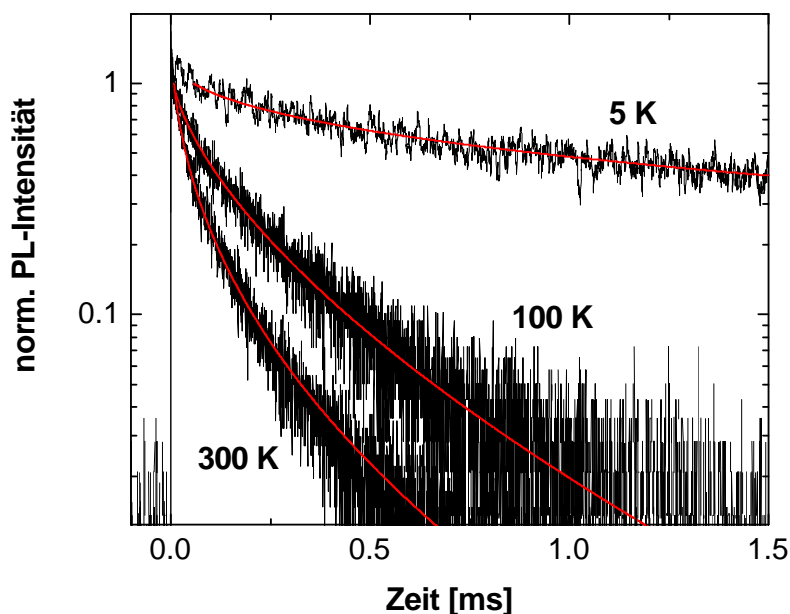


Abbildung 4.19: Vergleich der zeitabhängigen PL-Spektren der Probe B4-4c bei 5 K, 100 K und 300 K Meßtemperatur. Die durchgezogenen roten Linien stellen den im Text näher erläuterten Anpassung dar.

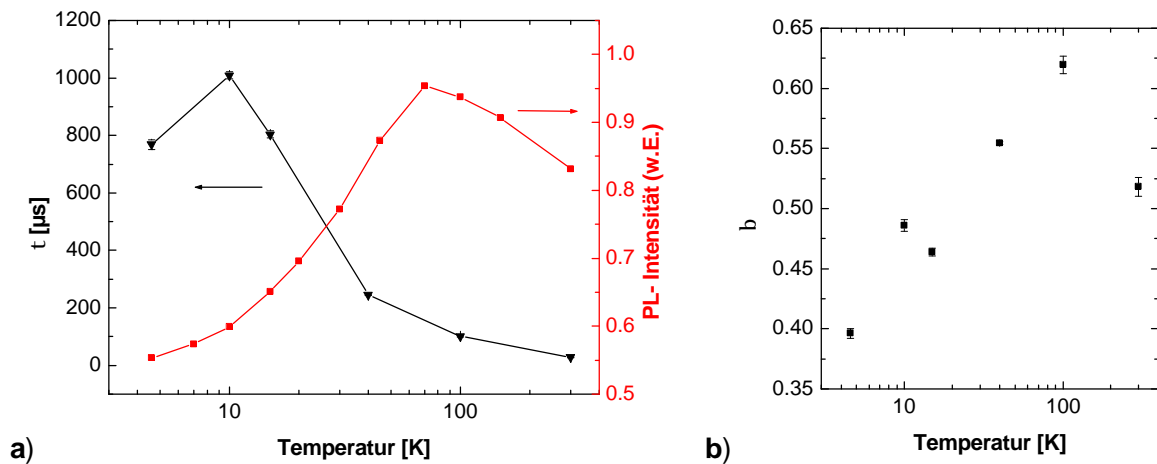


Abbildung 4.20: Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität und der PL-Lebensdauer bei 800 nm der Probe B4-4c (a) und der dazugehörigen β -Werte (b).

und welche Bedeutung der Dispersionsfaktor β hat, werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Als mögliche Erklärung wird für verschiedene Kristallitgrößen eine unterschiedliche Wahrscheinlichkeit angenommen, mit der lokalisierte Exzitonen zu nichtstrahlenden Defekten wandern [163]. Möglich ist auch, daß Si-Nanokristalle mit variierenden Formen zum Lumineszenzsignal der gleichen Energie beitragen [147]. In Arbeiten von Pavesi [138, 137] wird vorgeschlagen, daß im Fall von porösem Si durch ein System von miteinander verbundenen Si-Kristalliten ein Wandern der Exzitonen möglich ist. Damit verbunden wäre eine höhere Wahrscheinlichkeit der Rekombination des Exzitons an einem nichtstrahlenden Defekt und eine verglichene mit einem einzelnen Kristallit verspätete Rekombination. Dieses Modell führte zur Einführung des „trap-controlled hopping“-Mechanismus, auf den bereits in diesem Kapitel eingegangen wurde (siehe Abschnitt 4.2.2). Dieser Mechanismus kombiniert mit einer Größenverteilung der Si-Nanokristalle, also einer Verteilung von möglichen Lebensdauern, erklärt ein gedehnt-exponentielles Zeitverhalten des PL-Signals und konnte für poröses Si und Si⁺ implantierte SiO₂ Proben experimentell nachgewiesen werden [164]. Dabei wurden Dispersionsfaktoren für poröses Si zwischen 0,4 und 0,6 und für nanokristallines Si in einer SiO₂-Matrix größer als 0,7 gemessen.

Abbildung 4.19 zeigt das zeitabhängige PL-Signal der Probe B4-4c bei einer Wellenlänge von 800 nm für unterschiedliche Temperaturen. Die roten durchgezogenen Linien zeigen die beschriebenen gedehnt exponentiellen Anpassungen und demonstrieren ihre Anwendbarkeit für den gesamten untersuchten Temperaturbereich. In Abbildung 4.20a) sind die Werte für die Abfallzeiten bei unterschiedlichen Temperaturen dieser Probe zusammen mit den Temperaturverhalten der PL-Intensität aufgetragen. In Abbildung 4.20b) sind die zu den Abfallzeiten dazugehörigen β -Werte ebenfalls über der Temperatur dargestellt. Die PL-Intensität steigt mit abnehmender Temperatur zwischen 300 und 70 K und fällt dann wieder für Temperaturen unter 70 K ab bis zu einer Meßtemperatur von 5 K. Dabei ist die bei 5 K gemessene Intensität geringer als die bei 300 K. Die Abfallzeit steigt mit fallender Temperatur von 300 bis 10 K und sättigt für tiefere Temperaturen. Dabei nimmt die Lebensdauer bei Raumtemperatur einen Wert von 30 μs und bei 10 K von 1 ms an. Das Temperaturverhalten des β -Wertes ist ähnlich dem der Intensität der PL Bande. Der β -Wert wächst zwischen 300 und 100 K und fällt dann für fallende Temperaturen wieder ab. Über den gesamten Temperaturbereich nimmt er Werte zwischen 0,4 und 0,63 an.

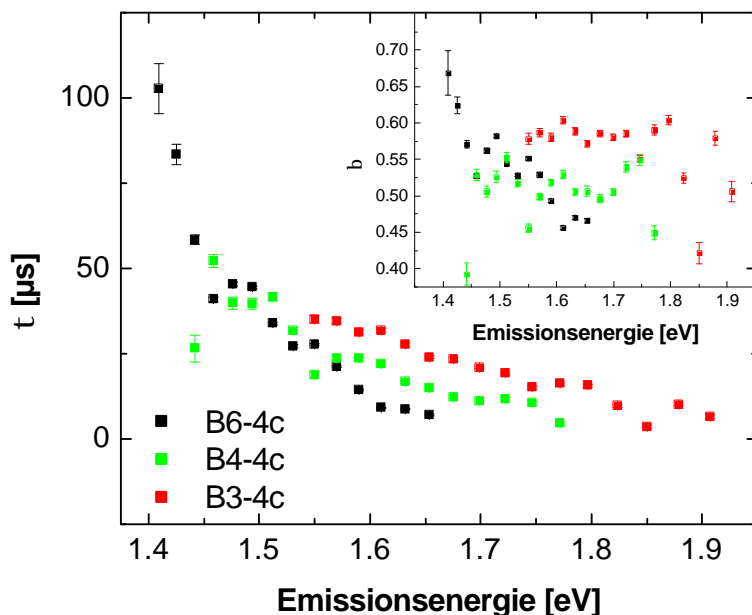


Abbildung 4.21: Emissionsenergieabhängigkeit der Abfallzeiten der Probenserie B gemessen bei 300 K. Die Lebensdauern wurden durch Anpassen der zeitabhängigen PL-Spektren nach Gleichung 4.24 ermittelt. Im Inset sind die entsprechenden β -Werte dargestellt.

Im folgenden erfolgt eine detaillierte Beschreibung der Anpassung der experimentellen Daten gemessen an der Probenserie B bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Wertung und Interpretation der Daten durch den „trap-controlled hopping“-Mechanismus und die exzitonische Triplett-Singulett-Aufspaltung erfolgt in den Abschnitten 4.6.2 und 4.6.3.

Das zeitliche Verhalten des PL-Signals bei 300 K

Abbildung 4.21 zeigt die Abfallzeiten der kristallisierten Proben der Serie B in Abhängigkeit von der Emissionsenergie. Die Abfallzeiten wurden durch Anpassen des zeitabhängigen PL-Signals mittels der Gleichung 4.24 ermittelt. Im Inset des Graphen sind die entsprechenden β -Werte ebenfalls über der Emissionsenergie dargestellt. Die Abfallzeit nimmt mit zunehmender Emissionsenergie für alle Proben ab. Bei höheren Emissionsenergien ist sie bei gleicher Emissionsenergie für verschiedene Proben leicht unterschiedlich. Die Proben mit den größten mittleren Kristallitdurchmesser zeigen bei gleicher Emissionsenergie die kleinsten Abfallzeiten. Die Lumineszenzmaxima der Proben liegen je nach Temperatur bei etwa 1,6 eV für Probe B3-4c, bei 1,4 eV für die Probe B4-4c und bei etwa 1,3 eV für die Probe B6-4 (siehe Abschnitt 4.4.1). Eine Emissionsenergieabhängigkeit des β -Wertes ist nicht zu erkennen. Nur bei Probe B6-4c, bei der die detektierten Energien im hochenergetischen Teil des PL-Spektrums liegen, nimmt β mit steigender Emissionsenergie ab.

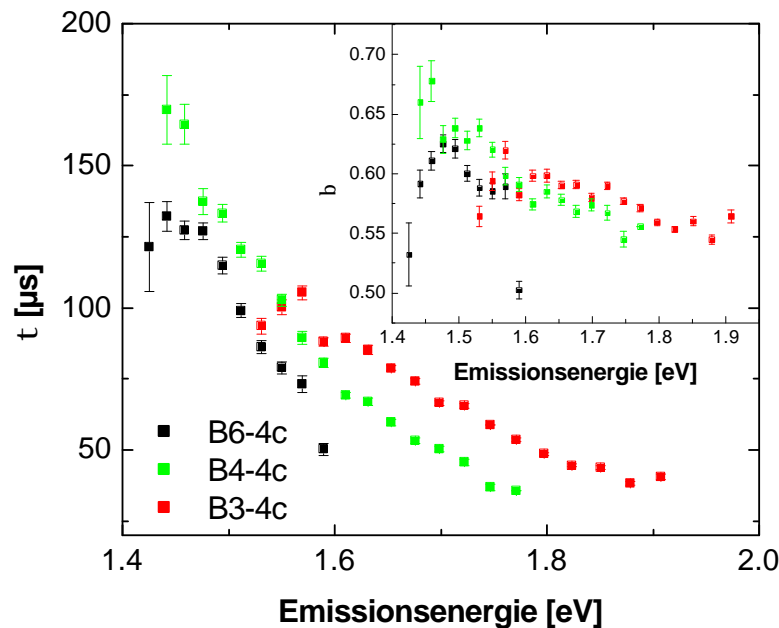


Abbildung 4.22: Emissionsenergieabhängigkeit der Abfallzeiten der Probenserie B gemessen bei 100 K. Die Lebensdauern wurden durch Anpassen der zeitabhängigen PL-Spektren nach Gleichung 4.24 ermittelt. Im Inset sind die entsprechenden β -Werte dargestellt.

Das zeitliche Verhalten des PL-Signals bei 100 K

Bei einer Meßtemperatur von 100 K ist das prinzipielle Zeitverhalten der PL-Spektren vergleichbar zu dem bei 300 K Meßtemperatur (Abbildung. 4.22). Wieder nimmt die Lebensdauer mit zunehmender Emissionsenergie ab. Der bei 300 K diskutierte Größeneffekt von kleineren Lebensdauern bei gleicher Emissionsenergie für Proben mit größeren mittleren Kristallitdurchmesser wird deutlicher und setzt schon bei geringeren Emissionsenergien ein. β nimmt mit zunehmender Emissionsenergie ab. Dieser Effekt tritt besonders deutlich an der Probe B4-4c auf.

Das zeitliche Verhalten des PL-Signals bei 5 K

In Abbildung 4.23 ist die Emissionsenergieabhängigkeit der Lebensdauer für eine Meßtemperatur von 5 K dargestellt. Auch bei dieser Temperatur fällt die Abfallzeit mit steigender Emissionsenergie für alle Proben. Der Effekt, daß Proben mit größerem mittleren Kristallitdurchmesser bei gleicher Emissionsenergie eine kleinere Abfallzeit aufweisen, ist für Probe B3-4c im Vergleich zu den anderen Proben besonders deutlich. Für diese Probe nimmt der β -Wert bis zu einer Emissionsenergie von 1,8 eV zu und bleibt dann bei einem Wert von 0,47 konstant. Für die anderen Proben ist keine Emissionsenergieabhängigkeit von β beobachtbar.

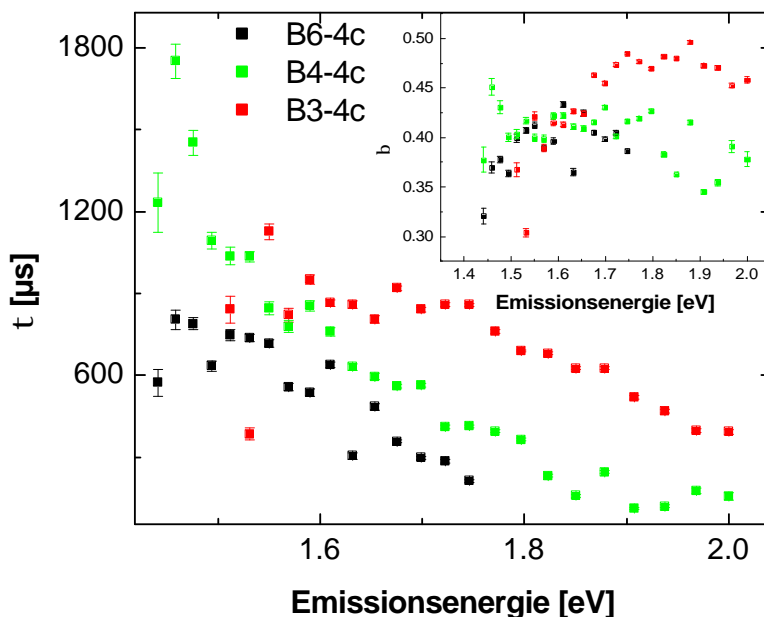


Abbildung 4.23: Emissionsenergieabhängigkeit der Abfallzeiten der Probenserie B gemessen bei 5 K. Die Lebensdauern wurden durch Anpassen der zeitabhängigen PL-Spektren durch Gleichung 4.24 ermittelt. Im Inset sind die entsprechenden β -Werte dargestellt.

4.6.2 Der „trap-controlled hopping“-Mechanismus

Die beschriebene Energie- und Temperaturabhängigkeit der Abfallzeit und des β -Wertes des PL-Signals, läßt sich weder durch unterschiedliche Beteiligung von nichtstrahlenden Defekten für unterschiedliche Kristallitgrößen [163], noch durch eine Varianz in der Kristallitform [147] erklären. Ein ähnliches Energie-Temperatur-Verhalten von Abfallzeit und Dispersionsfaktor wie in Abschnitt 4.6.1 beschrieben, führte in [137, 138, 164] zu der Entwicklung des „trap-controlled hopping“-Mechanismus (siehe Abschnitt 4.2.2). Dabei erklärt man das von einer einfachexponentielle Funktion abweichende Zeitverhalten des PL-Signals durch die Diffusion von photogenerierten Ladungsträgern [138]. In Si-Nanokristallen kämen Elektronen, Löcher oder Exzitonen für eine solche Diffusion in Frage. Monte-Carlo-Simulationen für poröses Si konnten ein gedehnt exponentielles Zeitverhalten des PL-Signals nur für die Diffusion von Exzitonen modellieren [151], was als ein indirekter Nachweis der erhöhte Bindungsenergie des Exzitons im nanokristallinen Si verstanden werden kann. Das, im Vergleich zu isolierten Kristallen veränderte, Zerfallsgesetz 4.18 in Abschnitt 4.2.2 zeigt, daß die Abfallzeit nicht mehr nur noch durch strahlende und nichtstrahlende Lebensdauer festgelegt ist. Als neuer Term taucht in diesen Gleichungen die Exzitonenmigration auf. Nanokristalle mit kleiner Bandlückenaufweitung, umgeben von einer hohen Barriere und/oder Nanokristallen mit großer Bandlückenaufweitung, fungieren in diesem Mechanismus als temporäre Exzitonenfallen. Das beeinflusst die Beweglichkeit der Exzitonen und bewirkt somit eine Energie- und Temperaturabhängigkeit des β -Wertes. Unter diesen Voraussetzungen steht ein β -Wert in Gleichung 4.24 von 1 entweder für vollständig isolierte Nanokristalle, die keine Exzitonenmigration aufweisen, oder für eine uneingeschränkte Exzitonenmigration zwischen Nanokristallen der selben Lebensdauer. Ein β -Wert ungleich 1 steht für das Auftreten von Exzitondiffusion kombiniert mit temporären

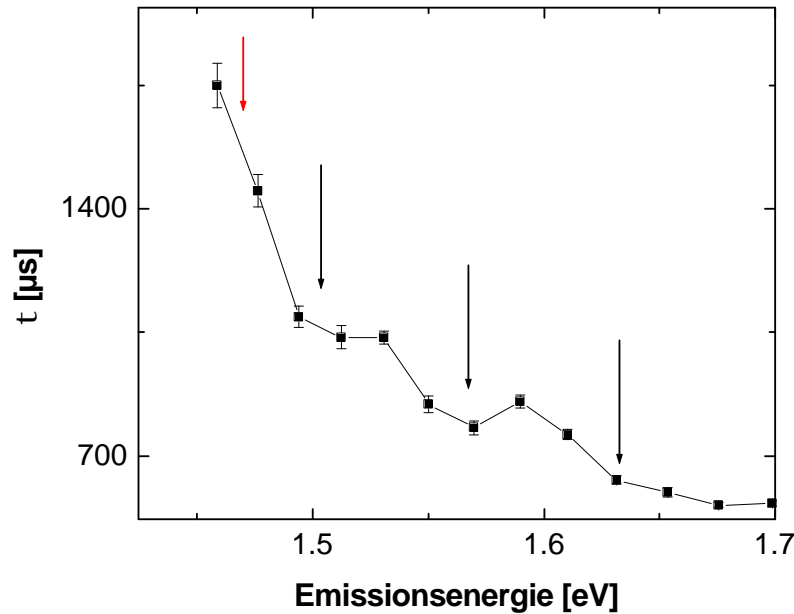


Abbildung 4.24: Emissionsenergieabhängigkeit der Abfallzeiten der Probe B4-4c gemessen bei 5 K. Der rote Pfeil zeigt die Position des PL-Maximums bei 5 K. Die schwarzen Pfeile haben einen Abstand von 64 meV.

Exzitonenfallen in einer Verteilung von Kristalliten mit unterschiedlichen Lebensdauern. Aus der Temperaturabhängigkeit speziell von Gleichung 4.20, die eine Dominanz der temporären Exzitonenfallen für tiefe Temperaturen und der Exzitonenmigration für höhere voraussagt (siehe Abschnitt 4.2.2), kann man die beschriebenen Effekte bei den drei unterschiedlichen Temperaturen wie folgt einordnen:

- Bei Raumtemperatur (300 K) spielen die beschriebenen temporären Fallen kaum eine Rolle. Das zeigt sich im weitestgehend energieunabhängigen β -Wert. Da in diesem Temperaturbereich noch ein starker Einfluß der nichtstrahlenden Rekombinationskanäle vorhanden ist, wie man auch am Temperaturverhalten der PL-Intensität sieht (siehe Abbildung 4.20a), nimmt β Werte zwischen 0,5 bis 0,6 an.
- Bei einer Temperatur von 100 K werden die nichtstrahlenden Defekte eingefroren. Die Intensität, die Lebensdauer und der β -Wert steigen an (vergl. Abbildung 4.20). Da nun ΔE_{ij} und $k_B T$ von ähnlicher Größe sind, wirken vor allem die größeren Kristallite als Exzitonenfallen. Das bedeutet, daß die Exzitonen im Mittel von den kleineren zu den größeren Kristallen wandern, was die Energieabhängigkeit des β -Wertes (vergl. Abbildung 4.22) erklärt. Der Effekt der Abfallzeitsverminderung durch die Exzitonendiffusion ist für Kristallite stärker deren Größe mehr unter der durchschnittliche Kristallitgröße liegt. Das äußert sich in unterschiedlichen Lebensdauern bei gleicher Emissionsenergie für die unterschiedlichen Proben.
- Für Temperaturen unter 100 K wird der Effekt der temporären Exzitonenfallen immer stärker, was sich in einem fallenden β -Wert äußert (vergl. Abbildung 4.20). Bei 5 K ist $\Delta E_{ij} \gg k_B T$, der Effekt der temporären Fallen tritt für alle Kristallitgrößen gleich auf und somit wird β wieder energieunabhängig bei Werten von 0,35 bis 0,45.

Insgesamt sind die hier gezeigten β -Werte verglichen mit Si-Nanokristallen in einer SiO_2 -Matrix und selbst mit porösem Si viel geringer. Ein Grund dafür liegt in der hohen Dichte von Kristalliten mit geringem Größenunterschied, was eine Verkleinerung von ΔE_{ij} und von r_{ij} in den Gleichungen 4.19 und 4.20 zur Folge hat. Für benachbarte Kristallite der selben Größe ist ein „hopping“ des Exzitons wahrscheinlicher als für andere, da dann ΔE_{ij} Null wird. In Abbildung 4.24 ist noch einmal die Energieabhängigkeit der Abfallzeiten der Probe B4-4c bei 5 K Meßtemperatur dargestellt. Die schwarzen Pfeile zeigen auf Verminderungen der Abfallzeiten im energetischen Abstand von 64 meV, was der Energie der optischen Phononen am Γ Punkt entspricht. Der rote Pfeil zeigt die energetische Position des PL-Maximums. Im Maximum der Größenverteilung ist die Wahrscheinlichkeit von benachbarten Kristalliten der gleichen Größe am größten. Hat ein Exziton genau eine um 64 meV größere Energie als der Energiezustand im Nachbarkristallit, kann er unter Aussendung eines Phonons mit dem Impuls Null (Γ -Punkt in der Brillouin-Zone) in den Nachbarkristallit diffundieren, was die Verringerung der Lebensdauer um 64 meV verschoben zum ersten Minimum in der Abbildung 4.24 erklärt. Dieses Diffundieren unter Abgabe von Energie erklärt auch den Energieunterschied zwischen dem PL-Maximum und dem ersten Minimum in der Abfallzeit. Kristallite mit einer höherenergetischen Bandaufweitung geben ihre Exzitonen an Kristallite mit einer niederenergetischen Aufweitung ab. Somit verschiebt sich das gesamte Signal zu niedrigen Energien.

Eine effektiv flachere Barriere zwischen den Kristalliten, z.B. hervorgerufen durch ein substöchiometrisches Oxid, würde eine Diffusion der Exzitonen begünstigen. Die Höhe der Barriere geht als Faktor in den Exponenten der e -Funktionen in den Gleichungen 4.19 und 4.20 mit ein. Die sehr geringen β -Werte in diesen Proben legen eine erhöhte Diffusion der Exzitonen durch eine Kombination aus sehr hohen Kristallitdichten und einer flacheren Potentialbarriere zwischen den Kristalliten nahe.

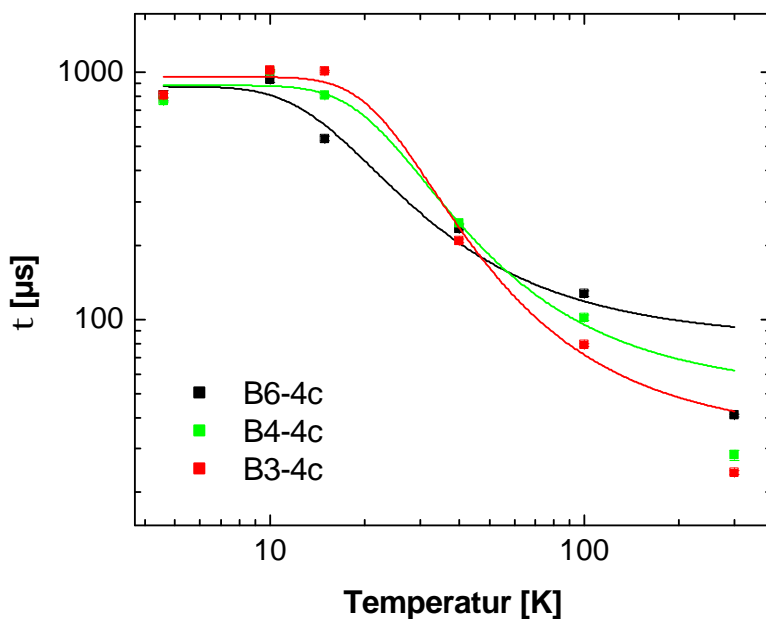


Abbildung 4.25: Temperaturabhängigkeit der PL-Abfallzeiten der Proben B6-4c gemessen bei 850 nm und B4-4c bei 800 nm. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen entsprechend Gleichung 4.16 für den Temperaturbereich von 5 bis 100 K.

Probe	$E_{\text{det}}[\text{eV}]$	$\tau_{\text{sing}}[\mu\text{s}]$	$\tau_{\text{trip}}[\mu\text{s}]$	$\Delta E_x[\text{meV}]$
B6-4c	1,46	20 ± 10	900 ± 100	4 ± 1
B4-4c	1,55	13 ± 10	850 ± 90	7 ± 4
B3-4c	1,65	9 ± 5	960 ± 70	9 ± 4

Tabelle 4.2: Parameter der Anpassung für die Werte in Abbildung 4.25 mit Gleichung 4.16.

4.6.3 Triplett-Singulett-Aufspaltung

Das Temperaturverhalten der Abfallzeit läßt sich als Überlagerung des Temperaturverhaltens von strahlender und nichtstrahlender Lebensdauer sowie des Einflusses der Exzitonenmigration beschreiben. Nimmt man an, daß unterhalb von 100 K der Einfluß der Exzitonenmigration sowie der nichtstrahlenden Rekombinationen stark zurück geht, [137] kann man das Temperaturverhalten der PL-Abfallzeit unterhalb von 100 K als von der strahlenden Lebensdauer τ_r dominiert betrachten. Geht man von einem exzitonischen Charakter dieses PL-Signals aus, erwartet man eine verstärkte Singulett-Triplett-Aufspaltung der Exzitonenenergie aufgrund des Spin $\frac{1}{2}$ von Elektron und Loch und ihrer räumlichen Nähe (siehe Abschnitt 4.2). Unter diesen Voraussetzungen kann man die Temperaturabhängigkeit der strahlenden Lebensdauer als thermisches Gleichgewicht zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand des Exzitons interpretieren [35, 148]. In Abbildung 4.25 ist die Temperaturabhängigkeit der PL-Abfallzeit der Proben der Serie B gemessen bei unterschiedlichen Wellenlängen dargestellt. Die Abfallzeiten wurden für den Temperaturbereich zwischen 5 und 100 K mit der Gleichung 4.16 angepaßt. Für 300 K sind nichtstrahlende Rekombination und Exzitonendiffusion nicht mehr zu vernachlässigen und führen zu einer gegenüber der Anpassung verminderten Abfallzeit. Die

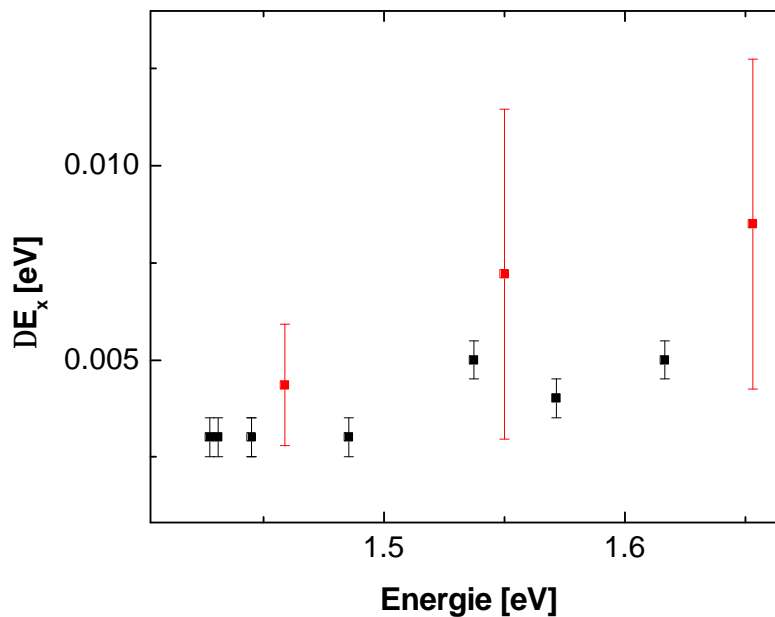


Abbildung 4.26: Abhängigkeit von ΔE_x von der Exzitonenenergie ermittelt durch den in Abschnitt 4.5 beschriebenen Offset der resonant angeregten PL (schwarz) sowie durch die Temperaturabhängigkeit der PL-Abfallzeit (rot).

Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Die sehr hohen Fehler für die Anpaßparameter lassen sich durch die wenigen Meßpunkte erklären. Die Ergebnisse der Anpassung stimmen sehr gut mit Werten aus der Literatur überein, in der man für ΔE_x Werte zwischen 5 und 20 meV, für τ_{trip} zwischen 1 und 15 ms und für τ_{sing} 1-15 μs , je nach Emissionsenergie findet [35, 137, 138, 7]. Die Werte für ΔE_x sind gegenüber den Si-Bulk-Werten (< 0.15 meV [165]) stark vergrößert. Die Größenabhängigkeit geht in Gleichung 4.17 mit ein und führte zu einer Abschätzung von ΔE_x von 13,9 meV für einen 3 nm großen Kristallit [35]. Theoretische Rechnungen [147] ergaben eine leicht geringere Energieabhängigkeit von ΔE_x verglichen mit experimentellen Werten. In dieser Veröffentlichung werden diese Abweichungen mit der Stokesverschiebung der exzitonischen Zustände aufgrund von Gitterverspannungen erklärt.

In Abbildung 4.26 sind die Werte für ΔE_x , die durch die Temperaturabhängigkeit der PL-Abfallzeit ermittelt wurden zusammen mit den Werten, die als Offset in der Anpassung der resonanten PL in Abschnitt 4.5 mit eingingen, dargestellt. Da im Offset-Verfahren die kleinstmögliche Aufspaltungsenergie gemessen und beim Anpassen der Temperaturabhängigkeit der PL-Abfallzeit über die gesamte Größenverteilung gemittelt wird, sind die Werte im Falle des Offset-Verfahrens etwas kleiner. Die absoluten Werte beider Verfahren stimmen sehr gut mit den erwähnten Literaturwerten überein. Das Ansteigen von ΔE_x sowie das fallende τ_{sing} für größer werdende Emissionsenergien erfüllt die Erwartungen des Quanten-Confinement-Modells (siehe Abschnitt 4.2).

4.7 Der Mechanismus des PL-Signals der Si-Nanokristalle

In diesem Kapitel wurden die Si-Nanokristalle optisch charakterisiert. Einzelne Effekte lassen sich auch durch zum Quanten-Confinement-Modell alternative Modelle erklären. Das einzige Modell, welches jedoch mit den beobachteten Effekte in ihrer Gesamtheit konsistent ist, ist ein Modell, welches von einer Rekombination von im Ort eingeschränkten Exzitonen als Ursprung der beobachteten Lumineszenz ausgeht - dem Quanten-Confinement-Modell. Das Auftreten der impulserhaltenden Phononen in den resonant angeregten PL-Spektren (siehe Abschnitt 4.5) läßt sich nur durch eine Band-zu-Band Rekombinationen von Elektronen und Löchern im nanokristallinen Si verstehen. Aber auch viele andere Ergebnisse, die den exzitonischen Ursprung der Lumineszenz unterstreichen, lassen in der Summe keinen anderen Schluß zu. Die erstmalig an nanokristallinem Si nachgewiesene quadratische B-Feld-Abhängigkeit bis zu einem B-Feld von 46 Tesla (siehe Abschnitt 4.4.4) und ebenso die gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Modellierung einer Triplett-Singulett-Aufspaltung der exzitonischen Zustände (siehe Abschnitt 4.5 und 4.6.3) weisen im Raum eingeschränkten Exzitonen als Ursprung des Lumineszenzsignals nach. Dabei steigen die PL-Emissionsenergie (Abschnitt 4.4.1), die Wechselwirkungsaufspaltung (Abschnitt 4.6.3), der Anteil der direkten Elektron-Loch-Übergänge (Abschnitt 4.5.1) sowie die Übergangswahrscheinlichkeit (Abschnitt 4.6.1) mit kleiner werdendem Kristallitdurchmesser, wie es von der Theorie vorausgesagt wurde (siehe Abschnitt 4.2). Auffallend ist jedoch, daß für fast alle dieser Effekte eine geringere Größenabhängigkeit als für vergleichbare Systeme beobachtet wurde bzw. der aus den Effekten abgeschätzte Exzitonendurchmesser die durch Röntgendiffraktometrie-Messungen bestimmten Kristallitdurchmesser stark überschreitet. Zwei Erklärungen wurden in den verschiedenen Abschnitten diskutiert:

- Defektzustände in der Bandlücke der SiO_2 -Matrix, die z.B. durch ein substöchiometrisches Oxid hervorgerufen werden, führen zu einer **effektiven Verminderung der Potentialbarrierenhöhe**, welche den Quantentopf einschließt. Eine verminderte Poten-

tialhöhe würde eine kleinere Größenabhängigkeit der Bandlückenverschiebung und ein Verschmieren der Wellenfunktion in die oxidische Matrix zur Folge haben (siehe Abschnitt 4.2). Die somit vergrößerte Wellenfunktion würde den größeren exzitonischen Radius, der mittels der Magnetfeldabhängigkeit des PL-Signals abgeschätzt wurde (Abschnitt 4.4.4) und die geringere Größenabhängigkeit der PL-Emissionsenergie (Abschnitt 4.4.1), sowie der Nullphononübergangswahrscheinlichkeit (Abschnitt 4.5) erklären. Der hohe Absolutanteil der direkten Übergangswahrscheinlichkeit im Verhältnis zu phononenassistierten Prozessen weist ebenfalls auf eine Verschmierung der Wellenfunktion von Elektron und Loch in die oxidischen Matrix hin, da im SiO_2 aufgrund seiner amorphen Struktur eine Elektron-Loch-Rekombination ohne Phononbeteiligung wahrscheinlicher ist.

- Die **Migration von Exzitonen** zwischen den einzelnen Kristalliten (siehe Abschnitt 4.2.2), führt besonders bei Temperaturen über 100 K zu einer durch diese Diffusion bedingte Thermalisierung der Exzitonen. Das bedeutet, daß die Exzitonen vorrangig in die Kristallite mit kleinerer Bandlücke diffundieren und man somit in diesem Temperaturbereich nur die größeren Kristallite optisch nachweist. Durch die temperaturabhängigen Lebensdauer-messungen konnte eine gute Übereinstimmung mit dem 'trap-controlled hopping'-Mechanismus [151], der eine Exzitonenmigration zur Grundlage hat, gezeigt werden. Dieser Mechanismus geht von einem kleiner werdenden Einfluß der Migration für tiefe Temperaturen aus. Bei fallender Temperatur wirken immer mehr Kristallite aufgrund der Energieunterschiede der Bandlücke zu ihren Nachbarn als Exzitonenfallen. Exzitonenmigration tritt nur noch zwischen benachbarten Kristalliten mit der selben Bandlücke oder unter Abgabe der Energie eines Phonons mit dem k -Wert Null (siehe Abschnitt 4.6.1) auf. Es kommt aufgrund der Exzitonenmigration zu zwei Effekten: im Temperaturbereich von 100-300 K findet eine Thermalisierung der Exzitonen statt und die optische Spektroskopie detektiert vorrangig die größeren Kristallite der Größenverteilung. Für Temperaturen unter 100 K wird die Thermalisierung immer geringer, aber ein 'hopping' unter Phononenemission führt zu einer leichten Rotverschiebung des Signals, verglichen zum Erwartungswert. Das stimmt mit der Beobachtung einer kleineren Größenabhängigkeit des PL-Maximums bei einer Temperatur von 300 K verglichen zur Größenabhängigkeit bei 5 K überein (siehe Abschnitt 4.4.1).

Eine Kombination aus beiden Argumenten kann qualitativ alle beschriebenen Effekte erklären. Zusätzlich bedingen sich beide Erklärungen auch gegenseitig. Die Barrierenhöhe geht über γ in den Exponenten der e -Funktion zur Berechnung der „hopping“-Wahrscheinlichkeit mit ein (siehe Gleichung 4.20 und 4.19 in Abschnitt 4.2.2). Ein flaches Potential begünstigt somit die Exzitonenmigration, was die extrem geringen Dispersionsfaktoren in Abschnitt 4.6.1 erklärt.

Das PL-Signal der Si-Nanokristalle ist durch das Quanten-Confinement-Modell beschreibbar. Die einzelnen größenabhängigen Eigenschaften weisen auf eine verminderte Bandlücke des Oxides um die Kristallite hin, welche zusammen mit der sehr hohen Dichte und Monodispersität der Si-Nanokristalle eine sehr starke Exzitonenmigration zwischen den einzelnen Kristalliten hervorruft.

5. Er-Dotierung der Si-Nanokristallite

5.1 Das Er-Si-System

5.1.1 Erbium

Erbium ist ein Element der Seltenen Erden aus der Gruppe der Lanthanide. In einen Festkörper eingebettet tritt Erbium meist als Er^{3+} -Ion mit einer $[\text{Xe}]-4f^{11}$ -Konfiguration auf. Strahlende Übergänge sind zwischen den meisten Energieniveaus eines freien Er^{3+} -Ions wegen Paritätsverletzung verboten [17]. Liegt ein Er^{3+} -Ion in einer Matrix vor, kann das Matrixmaterial in die Er-4f-Niveaus eine ungerade Parität mischen und so werden diese Übergänge leicht erlaubt. Weiterhin tritt aufgrund der umgebenden Matrix eine Starkaufspaltung der Energieniveaus des Er^{3+} -Ions auf. Das führt zu einer Verbreiterung der optischen Übergänge. In Abbildung 5.1 ist das Energieniveauschema eines Er^{3+} -Ions unter Einfluß des Starkeffektes dargestellt. Der Absorptionsquerschnitt der einzelnen Energieniveaus liegt in der Größenordnung von 10^{-21} cm^2 . Die strahlende Lebensdauer kann, je nach Matrix, Werte im Bereich von Millisekunden annehmen. Ein in eines seiner höheren Energieniveaus angeregtes Er^{3+} -Ion relaxiert schnell, nichtstrahlend in niedrigere Energieniveaus. Diese Abregung erfolgt über Multiphononemissionen. Die Verweildauer in einem höheren Energieniveau liegt dabei zwischen 1 ns und 100 μs . Eine Ausnahme bildet der ${}^4\text{I}_{13/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ -Übergang. Aufgrund seiner großen Energie (0.8 eV) sind hier Multiphononemissionen unwahrscheinlich. Das führt zu einem effizient

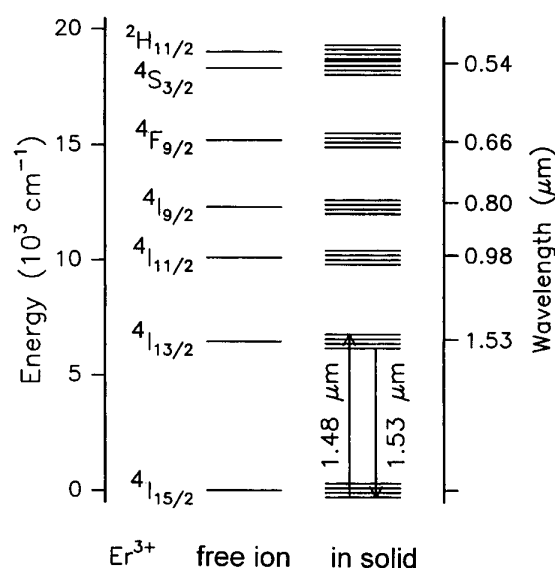


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Er^{3+} -Energieniveaus eines freien Ions und unter Einfluß der Starkaufspaltung in einem Festkörper [22]. Die Notation der Energieniveaus erfolgt nach Russel-Saunders.

strahlenden Übergang mit einer Lebensdauer von bis zu 20 ms (je nach Matrixmaterial). Das abgestrahlte Licht besitzt eine Wellenlänge von 1,54 μm .

Durch diese Eigenschaften wurde Erbium für Anwendungen in der Telekommunikation interessant, da die 1,54 μm -Emission des Er^{3+} -Ions mit einem Absorptionsminimum der Glasfaserkabel übereinstimmt (zur Zeit 0.2 dB/km). Selbst bei diesen geringen Abschwächungen muß das Signal in gleichmäßigen Intervallen verstärkt werden. Hier kommen Erbium dotierte Glasfasern (engl.: **erbium doped fiber amplifiers** EDFA) als optische Verstärker zum Einsatz [21]. Für eine integrierte Optik ist eine Kombination der technologischen Möglichkeiten der Si-basierenden Mikroelektronik mit optisch aktiven Materialien wünschenswert. Verschiedene Si-basierende Matrizen für Er wurden diskutiert und getestet: kristallines Si, amorphes Si und nanokristallines Si in SiO_2 . Eine gute Zusammenfassung der Herstellung und Charakterisierung dieser Systeme findet man in [22]. In Er-dotiertem kristallinem Si wird ein photogeneriertes Exziton an einem, meist Er-induzierten, Defektniveau gefangen. Das Exziton rekombiniert und regt das Er^{3+} -Ion mittels eines Auger-Prozesses an. Für höhere Temperaturen wird eine Dissoziation des Exzitons immer wahrscheinlicher. Das Er-Lumineszenzsignal fällt mit steigender Temperatur um etwa 3 Größenordnungen zwischen 5 K und Raumtemperatur [17]. Durch zusätzliche O-Implantation von Er dotiertem CZ-Si läßt sich die Raumtemperaturlumineszenz erhöhen [22]. Das PL-Signal von Er dotiertem amorphen Si:H ist wesentlich temperaturunabhängiger [166, 167, 22]. Allerdings sind die berichteten Lebensdauern der Er-Lumineszenz im Bereich von Mikrosekunden [23], was auf einen erhöhten Anteil von nichtstrahlenden Rekombinationskanälen schließen läßt. Die Temperaturabhängigkeit des PL-Signals, der große Anteil an nichtstrahlenden Rekombinationskanälen sowie der kleine Absorptionsquerschnitt der Erbiumniveaus wirken begrenzend für den Einsatz von Er in einer Si-basierenden, integrierten Optik.

5.1.2 Er-dotierte Si-Nanokristalle

Die Erhöhung des Absorptionsquerschnitts von Er ist durch den Einsatz eines Absorbermaterials möglich, welches seine Energie zum Er transferiert. Ytterbium ist ein Beispiel für eine erfolgreiche Anwendung dieses Prinzips [168]. Er-dotiertes kristallines Si zeigt, aufgrund des Temperaturverhaltens von lokalisierten Exzitonen, nur eine sehr schwache Er-Lumineszenz bei Raumtemperatur. Im Fall von Er dotierten Si-Nanokristallen in SiO_2 wurde ein fast temperaturunabhängiges Er-PL-Signal beobachtet. Der Verstärkungsfaktor der Er-Lumineszenz im Vergleich zu Er-dotierten SiO_2 -Schichten beträgt 10-100 bei einer Anregungswellenlänge λ_{ex} von 488 nm [18, 19, 20]. Ähnlich dem CZ-Si wird hier davon ausgegangen, daß lokalisierte Exzitonen ihre Energie zum Er transferieren. Dabei führt die durch den Confinement-Effekt erhöhte, exzitonische Bindungsenergie zu einem temperaturunabhängigen PL-Signal. Der sehr geringe Absorptionsquerschnitt von Er^{3+} im SiO_2 wird durch den wesentlich höheren der Si-Nanokristalle ersetzt. Bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von 488 nm wurde ein Absorptionsquerschnitt von $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ abgeschätzt [169]. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem berichteten Absorptionsquerschnitt für nanokristallines Si bei gleicher Anregungswellenlänge überein [154]. Für den Transfer wurden Transfereffizienzen bis zu 55% ermittelt [17]. Der Energietransfer zwischen Si-Nanokristallen und Er^{3+} -Ionen konnte mittels PLE [170] und einem zeitlichen Offset der Er^{3+} -Lumineszenz verglichen mit der Si-Lumineszenz [171] nachgewiesen werden. Trotz der Herstellung einer auf nanokristallinen Si und Er basierenden LED mit einem Wirkungsgrad von 10% [3] ist der Transferprozeß selbst noch nicht vollständig aufgeklärt. Der Überlapp des Lumineszenzsignals der Si-Nanokristalle im Bereich von 1,3-1,9 eV mit den ^4I - und ^4F -Niveaus des Er^{3+} -Ions, legt einen resonanten Energietransfer zwischen Si-Nanokristallen und den Er^{3+} -Ionen nahe. Während in [17] keine Veränderung der Lebensdauer

	RET	Reabsorption	Komplexbildung	Kollisionen
Donor-Lebensdauer	sinkt	unverändert	unverändert	sinkt
Donor-PL-Spektrum	unverändert	verändert	unverändert	unverändert
Akzeptor-PL-Spektrum	unverändert	unverändert	verändert	unverändert

Tabelle 5.1: Einfluß der verschiedenen resonanten Energietransferprozesse auf Donor- und Akzeptor-PL-Signal (nach [174]).

der Si-Lumineszenz durch die Er-Dotierung beobachtet wird, wird in [169] und [172] von einer kontinuierlichen Verringerung der Si-Lebensdauer mit steigender Er-Konzentration berichtet. Auch die maximale, durch einen Si-Nanokristall pumpbare Er^{3+} -Ionenanzahl, wird kontrovers diskutiert. In [17] wird diese Anzahl auf eins beschränkt. In [173] wird das Verhältnis aus Si-Nanokristall-Lebensdauer und Er-Lebensdauer als Maß für die pumpbare Er^{3+} -Ionenanzahl angegeben. Watanabe et al. konnten zeigen, daß zumindest ein Teil des Energietransfers resonant verläuft [172]. Dabei zeigte er Auslöschungen des Si-PL-Signals bei Energien die mit den Er-Energieniveaus übereinstimmen. Er gibt Transferzeiten von 11-115 μs an, wobei die Transferzeit mit der Kristallitgröße steigt.

Als resonante Energietransferprozesse kommen in solchen und ähnlichen Systemen wenigstens vier unterschiedliche Prozesse in Frage: der resonante Energietransfer (RET), auch Förstertransfer genannt, Reabsorption, Komplexbildung und Energieübertrag durch Kollisionen [174]. In diesem Zusammenhang werden Moleküle, Teilchen, Ionen usw., die bei einem Energietransfer die Energie abgeben mit Donor bzw. aufnehmen mit Akzeptor bezeichnet. Diese Bezeichnung ist nicht mit der in der Halbleitertechnologie üblichen Terminologie zu verwechseln. Von Reabsorption spricht man, wenn der Donor ein Photon emittiert, welches vom Akzeptor wieder absorbiert wird. Energietransfer durch Komplexbildung beschreibt die Bildung eines angeregten Zustandes aus Donor und Akzeptor. In diesem Fall wird ein molekularer Kontakt zwischen beiden vorausgesetzt. Von einem Energietransfer auf Grund von Kollisionen spricht man, wenn der Donor einen Teil seiner Energie an den Akzeptor bei einem Zusammenstoß abgibt. Dieser Prozeß setzt eine Beweglichkeit von Donor und Akzeptor voraus und tritt demzufolge nur in Gasen oder Flüssigkeiten auf. In Tabelle 5.1 sind die Einflüsse dieser unterschiedlichen Prozesse auf Akzeptor- und Donorlumineszenz zusammengefaßt. Der Energieübertrag von nanokristallinem Si zu Er^{3+} -Ionen wird im allgemeinen dem Försterprozeß als möglicher Transfermechanismus zugeordnet. Die häufig beobachtbare Verringerung der Si-Lumineszenzabfallzeit und die nur geringen Änderungen im Spektrum des Si- und Er-Lumineszenzsignals unterstützen diese Annahme.

5.1.3 Der Försterprozeß

Grundprinzip und Voraussetzungen

Der Försterprozeß beruht auf einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen einem angeregtem Donor und einem Akzeptor. Die Theorie zu diesem Prozeß wurde von Förster 1947 entwickelt [175] und ist in [174] übersichtlich zusammengefaßt. Förster geht bei der klassischen Herleitung der Theorie [176] von dem elektrischen Feld aus, welches durch einen oszillierenden Dipol (dem Donor) aufgebaut wird. Entwickelt man dieses Feld nach r , der Entfernung vom Donor, so kann man nach dem r^{-3} -Term die Entwicklung abbrechen. Dieser Term steht für den Förster-Transfer. Bei kleinen r dominiert der Försterterm das elektrische Feld, während sie bei großem r von dem Term mit der r^{-1} -Abhängigkeit bestimmt wird. 'Groß' und 'klein' orientiert

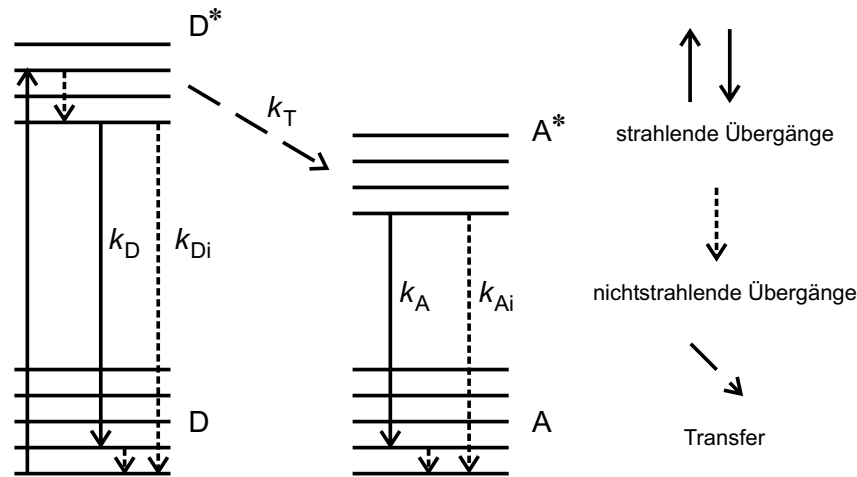


Abbildung 5.2: Vereinfachtes Energieniveauschema eines resonanten Energietransfers [174]. D bezeichnet den Donor und A den Akzeptor. Angeregte Zustände sind mit einem Stern gekennzeichnet. k_D , k_{Di} , k_T , k_A und k_{Ai} stehen für die Zerfallsraten der einzelnen Zustände. k_D , k_{Di} für die Übergänge im Donor, k_A , k_{Ai} im Akzeptor und k_T für die des Transfers. Die mit i bezeichneten Zerfallsraten stehen für nichtstrahlende Übergänge.

sich hierbei an einem Abstand b :

$$b = \frac{\lambda}{2\pi n}, \quad (5.1)$$

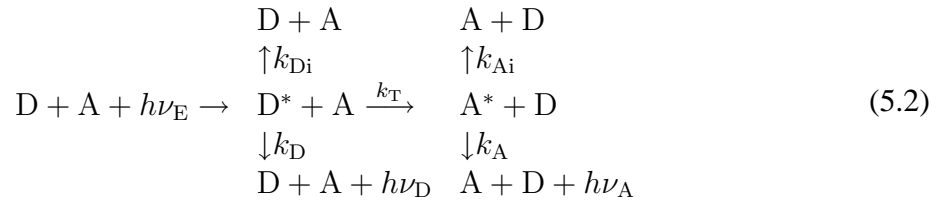
wobei λ für die Wellenlänge der Donor-Lumineszenz steht und n für den Brechungsindex des umgebenden Materials. Für ein λ von 600-1000 nm und ein Brechungsindex von 1,4-1,6, wie für das beschriebene System angenommen werden kann, ergibt sich ein b unter 100 nm. Der kugelförmige Bereich mit einem Radius von $0,1 \times b$, also in diesem Fall etwa 10 nm, um den Donor herum wird als Nahfeldzone oder auch Försterzone bezeichnet. Akzeptoren, die in diesem Bereich liegen, kommen als Partner für den Förstertransfer in Frage. Die Voraussetzungen für das Auftreten eines Förstertransfers sind in [174] folgendermaßen zusammengefaßt:

- Donor und Akzeptor haben starke elektronische Übergänge im UV bis NIR.
- Es existiert eine Überlappung zwischen dem Donoremissions- und dem Akzeptorabsorptionsspektrum.
- Die Donor-Akzeptorentfernung übersteigt nicht die Försterzone.
- Die Emission des Donors hat eine nicht zu kleine Quanteneffizienz.

Transfereffizienz und Försterradius

In Abbildung 5.2 ist ein vereinfachtes Energieniveauschema eines Förstertransfers zwischen einem Donor und einem Akzeptor dargestellt. In diesem Schema wird der resonante Charakter des Transfers vernachlässigt, das Schema eignet sich jedoch gut zur Darstellung der Kinetik dieses Prozesses. Der Donor wird durch die Anregungsenergie $h\nu_E$ in einen angeregten Zustand gebracht. Er hat nun die Möglichkeit, strahlend unter Emission eines Photons der Energie $h\nu_D$ oder nichtstrahlend wieder in seinen Grundzustand überzugehen. Im Fall der Präsenz eines Akzeptors in der beschriebenen Försterzone des Donors, kann er als dritte Möglichkeit seine Energie auf den Akzeptor übertragen. Der angeregte Akzeptor kann ebenfalls strahlend, unter

Aussendung der Energie $h\nu_A$, bzw. nichtstrahlend in seinen Grundzustand zurückkehren:



k_D , k_{Di} , k_T , k_A und k_{Ai} entsprechen den Zerfallsraten der Übergänge, wie sie in Abbildung 5.2 eingeführt wurden. Den Prozentsatz der absorbierten Photonen, der ohne Strahlung vom Donor zum Akzeptor übertragen wird, nennt man die Transfereffizienz E_T :

$$E_T = \frac{k_T}{k_T + k_D + k_{Di}}. \quad (5.3)$$

Die Transfereffizienz läßt sich somit durch die Lebensdauer des Donors, ohne Präsenz des Akzeptors (τ_D) und mit Präsenz des Akzeptors (τ_{DA}) ermitteln:

$$E_T = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}, \quad (5.4)$$

mit:

$$\tau_{DA} = \frac{1}{k_T + k_D + k_{Di}} \quad \text{und} \quad \tau_D = \frac{1}{k_D + k_{Di}}. \quad (5.5)$$

Eine weitere wichtige Größe, die durch Förster eingeführt wurde, ist der Försterabstand R_0 . Dieser Abstand ist als der Abstand definiert, an dem die Transferwahrscheinlichkeit für den Donor genauso groß ist wie die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller anderen möglichen Übergänge. Es gilt also $k_T = k_D + k_{Di}$. Da das Försterfeld mit r^{-3} skaliert und die durch einen Dipol absorbierte Leistung mit E^2 , erhält man eine r^{-6} -Abhängigkeit für die durch den Akzeptor absorbierte Leistung. Damit läßt sich Gleichung 5.3 auch wie folgt ausdrücken:

$$E_T = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}. \quad (5.6)$$

R_0 kann man auch als diejenige Akzeptor-Donor-Entfernung definieren, in welchem die Transfereffizienz 50% beträgt. Förster leitete für R_0 folgenden Ausdruck her:

$$R_0^6 \propto \frac{\kappa^2 Q_D J}{n^4}, \quad (5.7)$$

wobei in κ die Orientierung von Donor- und Akzeptordipol zueinander eingeht, Q_D für die Quanteneffizienz des Donors steht und J für das Überlappungsintegral zwischen Donoremissions- und Akzeptorabsorptionsspektrum. n bezeichnet den Brechungsindex des umgebenden Materials. Das bedeutet, daß bei festem n und κ die Transfereffizienz mit steigender Quantenausbeute des Donors und zunehmender Überlappung von Donoremission und Akzeptorabsorption steigt.

Einfluß der Donordiffusion

Eine laterale Diffusion des Donors kann zur Vergrößerung von E_T führen. Ein Maß für diese Vergrößerung ist Z [174]:

$$Z = \frac{D\tau_D}{\langle r \rangle}. \quad (5.8)$$

Dabei steht D für die Summe aller lateralen Diffusionskoeffizienten und $\langle r \rangle$ für den mittleren Donor-Akzeptor-Abstand. Der Einfluß von Z auf die E_T -Vergrößerung läßt sich in drei unterschiedliche Bereiche einteilen:

Probe	SiO-Dicke	D	Er-Dosis	T_A	t_{T_A}
B4-4cEr1E14	4 nm	2,5 nm	$1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	900°C	5-264 min
B4-4cEr5E14	4 nm	2,5 nm	$5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	900°C	5-264 min
B4-4cEr2E15	4 nm	2,5 nm	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	900°C	5-264 min
B4-4cEr1E16	4 nm	2,5 nm	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	900°C	5-264 min
B4-4cEr5E16	4 nm	2,5 nm	$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	900°C	5-264 min
A2-4cEr2E15	2 nm	-	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	900°C	64 min
A3-4cEr2E15	3 nm	1,5 nm	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	900°C	64 min
A4-4cEr2E15	4 nm	2,9 nm	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	900°C	64 min
A5-4cEr2E15	5 nm	4,6 nm	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	900°C	64 min
A6-4cEr2E15	6 nm	4,5 nm	$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	900°C	64 min

Tabelle 5.2: Übersicht über die Er-implantierten Proben. D steht für den Si-Kristallitdurchmesser, ermittelt durch Röntgendiffraktometrie-Messungen (siehe Abschnitt 3.3).

1. $Z \ll 1$ steht für ein statisches System und zeigt keinen Einfluß der Diffusion auf E_T .
2. $Z \approx 1$, steht für ein Bereich, in dem E_T empfindlich auf die Diffusion des Donors wird.
3. $Z \gg 1$ ist der Grenzfall einer sehr schnellen Diffusion („rapid diffusion limit“). Für diesen Fall nimmt E_T seinen maximalen Wert an und wird somit unabhängig von der Diffusionskonstante.

5.2 Probenherstellung

Zur Untersuchung des Energietransfers von nanokristallinem Si zu den Er^{3+} -Ionen in Abhängigkeit von der Implantationsdosis wurde die Probe B4-4c, welches die auskristallisierte Probe mit 45 Perioden von jeweils 4 nm dicken SiO und SiO₂-Schichten ist, mit unterschiedlichen Er-Dosen zwischen $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ und $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantiert. Die Implantation erfolgte an einem 500 keV Beschleuniger der Firma High Voltage. Die Implantationsenergie betrug 300 keV. Simulationen mit dem Programm TRIM, basierend auf Algorithmen aus [177] und der Theorie zum Transport vom hochenergetischen Ionen in Materie [178], ergeben für diese Energie eine Gaußverteilung der implantierten Ionen in einer Tiefe von 100 nm und einem FWHM von 45 nm in SiO₂. Nach der Implantation wurden die Proben bei einer Temperatur von 900°C unter Ar-Atmosphäre ausgeheilt. Die Temperdauer wurde dabei zwischen 4 und 256 min variiert. Zum Vergleich wurde eine 200 nm dicke SiO₂-Schicht analog implantiert und ausgeheilt.

Um eine Abhängigkeit des Transfermechanismus von der Kristallitgröße zu untersuchen, wurden die kristallisierten Proben der Serie A, deren ursprüngliche SiO-Schichtdicken 2-6 nm betragen, mit einer Er-Dosis von $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ implantiert. Die restlichen Implantationsbedingungen entsprechen den der Implantationen der Probe B4-4c. Diese Probenserie wurde ebenfalls bei einer Temperatur von 900°C unter Ar-Atmosphäre ausgeheilt. Die Ausheilzeit betrug 64 min.

In Tabelle 5.2 sind noch einmal die Proben und ihre Herstellungsbedingungen zusammengefaßt. Die Probenamen entsprechen den in Tabelle 2.2 eingeführten Probenamen mit einem angehängten 'Er' für Erbium und der entsprechenden Implantationsdosis in Ionen/cm².

5.3 Optische Charakterisierung

Die optische Charakterisierung der Er dotierten Si-Nanokristalle in SiO₂-Matrix beschränkt sich auf PL- und zeitabhängige PL-Messungen. Die Meßbedingungen für die Messungen im Sichtbaren bzw. NIR sind in den Abschnitten 3.5 und 4.6 beschrieben. Als Detektor für die PL-Messungen der Er³⁺-Lumineszenz wurden für die statischen Messungen ein Ge-Detektor EI-L der Firma Edinburgh Instruments und für die zeitabhängigen Messungen ein InGaAs-Detektor verwendet. Die Zeitaufösung für dieses System betrug 1 μ s.

5.3.1 PL-Abhängigkeit von Implantationsdosis und Temperdauer

In Abbildung 5.3 sind die Si- und die Er-Spektren für unterschiedliche Implantationsdosen dargestellt. Die Temperdauer betrug in diesem Fall 4 Minuten. Das Er-Signal besteht aus einem Hauptmaximum bei einer Wellenlänge von 1535 nm und einem Nebenmaximum bei einer Wellenlänge von 1551 nm. Dieses Spektrum ist für den $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ -Übergang der Er³⁺-Ionen in SiO₂ charakteristisch [22]. Die Breite des Signals ist mit der in Abschnitt 5.1 erläuterten Stark-Aufspaltung erklärbar. Die erwähnte Haupt- und Nebenmaxima sind die einzigen aufgelösten Starkstrukturen. Deutlich ist die Abnahme des Si-PL-Signals und die Zunahme des Er-Signals mit steigender Er-Dosis zu sehen. Dabei steigt das Er-Signal für Dosen über $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ nicht mehr an, während das Si-Signal weiter sinkt. Das Si-Signal zeigt leichte Schwankungen in der Maximumsposition, wobei aber ein genereller Trend nicht beobachtbar ist. In Abbildung 5.4 sind die Abhängigkeit der PL-Intensität von Er³⁺- und Si-Signal von der Implantationsdosis noch einmal zusammengefaßt. Dabei sieht man, daß das Er³⁺-PL-Signal in der Gegenwart von Si-Nanokristallen gegenüber dem Signal in einer vergleichbaren SiO₂-Schicht

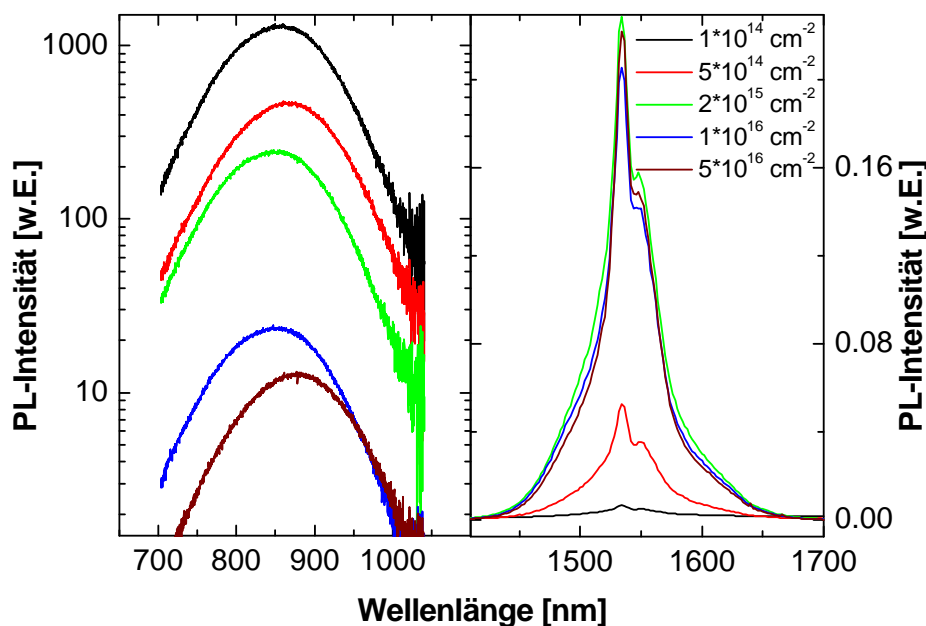


Abbildung 5.3: Abhängigkeit des Si- und des Er-PL-Signals von der Er-Implantationsdosis (angegeben in der Legende) für die Probenserie B4-4cEr. Die Temperzeit betrug 4 min.

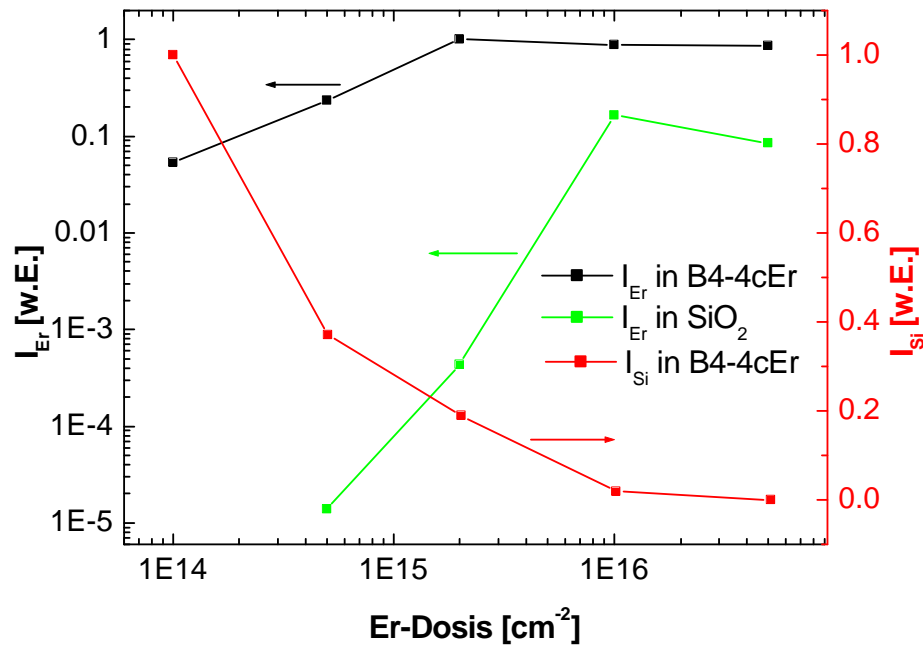


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der integrierten Si-PL-Intensität und der Er-PL-Intensität bei $1,54 \mu\text{m}$ von der Implantationsdosis. Die Temperdauer beträgt 4 min.

um bis zu 4 Größenordnungen verstärkt ist. Dieser Verstärkungsfaktor geht jedoch für steigende Er-Dosen bis auf einen Faktor 10 zurück. Das Er-Lumineszenzsignal sättigt in Gegenwart der Si-Nanokristalle bei einer Er-Dosis von $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Im SiO_2 sättigt das Er-PL-Signal bei einer Dosis von $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Die Si-PL-Intensität fällt kontinuierlich mit der Er-Dosis.

Das gegenläufige Intensitätsverhalten der Er- und Si-Lumineszenz ist ein Zeichen für das Auftreten eines Energietransfers zwischen den Si-Nanokristallen und den Er^{3+} -Ionen. Die sehr hohen Verstärkungsfaktoren, besonders für kleinere Dosen, weisen auf einen sehr effizienten Energietransfer hin. Das Pumpen mit einer Wellenlänge von 325 nm trägt ebenfalls zu diesen hohen Verstärkungsfaktoren bei, da für hohe Anregungsenergien der Absorptionsquerschnitt der Si-Nanokristalle steigt [7].

Die Er-Dosis von $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, bei der eine Sättigung des Er^{3+} -PL-Signals auftritt, entspricht einem mittleren Er/Si-Nanokristall Verhältnis von 40, geht man von einer Si-Nanokristalldichte von $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ aus. Bei dieser Abschätzung wurde ein durch die Temperung unverändertes Implantationsprofil vorausgesetzt. Das selbe maximale Si/Er Verhältnis wird in [19] angegeben. In dieser Arbeit wird im Gegensatz zu der von Kik [17], nicht davon ausgegangen, daß ein Si-Nanokristall durch ein Er^{3+} -Ion ausgelöscht wird, sondern nach seiner Lebensdauer von $\approx 0,1 \text{ ms}$ wieder zur Anregung eines weiteren Er^{3+} -Ions zur Verfügung steht. Die maximale Anzahl der durch einen Si-Nanokristall pumpbaren Er^{3+} -Ionen wäre dann durch das Verhältnis aus Er^{3+} - und Si-PL-Lebensdauer gegeben. Ein Si-Nanokristall mit einem sehr effizienten Energietransfer ist bei hohen Er-Dosen jedoch schon nach abgelaufener Transferzeit für eine erneute Anregung bereit. Si-PL-Lebensdauer und Transferzeit sind aber in der gleichen Größenordnung [172], so daß sich dieser Unterschied in der Argumentation nicht auf den absoluten Zahlenwert auswirkt.

Kik begründet die Begrenzung auf ein pumpbares Er-Ion pro Si-Nanokristall mit zwei Prozessen: die Augerrekombination und die paarinduzierte Auslöschung. Bei dem Augerpro-

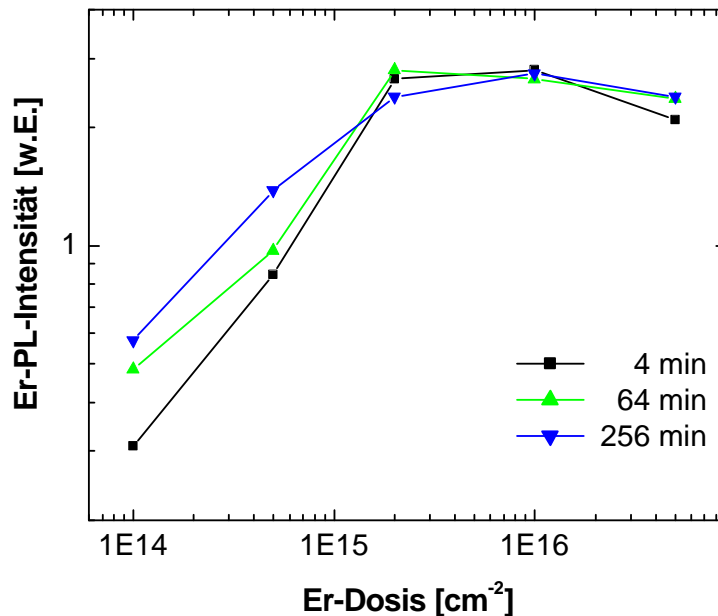


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Er-PL-Intensität bei 1,54 μm von der Implantationsdosis für unterschiedliche Temperzeiten (angegeben in der Legende).

zeß kommt es zu einem Rücktransfer der Energie vom Er zu einem schon angeregten Si-Nanokristall. Das angeregte Elektron kann durch diese Energie entweichen. Bei einer paarinduzierten Auslöschung wird die Energie eines angeregten Er^{3+} -Ions an ein anderes, angeregtes Er^{3+} -Ion abgegeben. Das dort befindliche Elektron kann nun in ein höheres Energieniveau angeregt werden. In beiden Fällen kommt es zur Auslöschung der Er^{3+} -Lumineszenz für die beteiligten Er^{3+} -Ionen. Das, trotz gesättigter Er^{3+} -Lumineszenz, weiter sinkende Si-PL-Signal (siehe Abbildung 5.4) kann sowohl durch den Augerprozeß, als auch durch erhöhte Strahlenschäden durch die höheren Er-Dosen erklärt werden. Eine Beschränkung auf nur ein pumpbares Er^{3+} -Ion pro Si-Nanokristall ist jedoch in dem hier beschriebenen System, zumindest aufgrund der berechneten Konzentrationsverhältnisse, nicht nachweisbar.

In Abbildung 5.5 ist die Dosisabhängigkeit der Er^{3+} -PL-Intensität für unterschiedliche Temperzeiten dargestellt. Bei den kleineren Dosen ist der Strahlenschaden noch dominierend und längere Temperzeiten aktivieren mehr Er^{3+} -Ionen und zeigen eine höhere Intensität. Bei höheren Dosen ist diese Tendenz nicht mehr beobachtbar. Die bei höheren Dosen auftretende, von der Temperdauer unabhängige PL-Intensität kann durch eine Übersättigung der Si-Nanokristalle mit Er^{3+} -Ionen erklärt werden. Eine weitere mögliche Erklärung wäre ein selbst für lange Temperzeiten irreparabler Strahlenschaden bei hohen Implantationsdosen.

5.3.2 Einfluß auf die Si-PL-Lebensdauer

Das Auftreten eines resonanten Energietransfers äußert sich in einer Verkleinerung der Lebensdauer des Donors, wie es in Abschnitt 5.1.3 beschrieben ist. In Abbildung 5.6 ist der zeitliche Abfall des Si-PL-Signals bei 800 nm der undotierten Probe B4-4c im Vergleich zur selben Probe mit Er-Dotierung dargestellt. Die Er-Dosis beträgt $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (Probe B4-4cEr1E14) und $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (Probe B4-4cEr2E15). Die Messungen erfolgten bei einer

Meßtemperatur von 100 K. Deutlich ist die Abnahme der Lebensdauer, mit zunehmender Er-Dosis zu erkennen. Diese Abnahme ist entweder durch den durch die Implantation entstandenen Strahlenschaden oder durch den Energietransfer des Si zu den Er^{3+} -Ionen erklärbar. Vernachlässigt man die Lebensdauerverkürzung durch Strahlenschäden, läßt sich aus der Lebensdauerverkürzung die Transferzeit τ_T des Energietransfers berechnen. Die Transferzeit ist definiert als $\tau_T = 1/k_T$, wobei k_T für die Zerfallsrate des Transferübergangs steht (siehe Abbildung 5.2). Unter Berücksichtigung von Gleichung 5.5 erhält man für τ_T :

$$\tau_T = \frac{\tau_{\text{Si}}\tau_{\text{Si-Er}}}{\tau_{\text{Si}} - \tau_{\text{Si-Er}}}, \quad (5.9)$$

mit τ_{Si} als Lebensdauer des Si-PL-Signals ohne Er-Dotierung und $\tau_{\text{Si-Er}}$ mit Er-Dotierung. In Abbildung 5.7 ist τ_T über der Emissionsenergie für die Proben B4-4cEr1E14 und B4-4cEr2E15 dargestellt. Die für diese Berechnung notwendigen Lebensdauern wurden durch Anpassen der zeitlichen Abfälle der Signale für die unterschiedlichen Proben mit einer gedehnten Exponentialfunktion ermittelt (siehe Gleichung 4.24). Die dabei benutzten β -Werte variieren sehr stark zwischen 0,3 und 0,7 und weichen somit von den β -Werten der undotierten Probe ab (siehe Abschnitt 4.6). Das erschwert eine Interpretation dieser Messungen, da es hier zu einer Überlagerung von verschiedenen Prozessen kommt: 1. der Einfluß des Strahlenschadens und der damit entstandenen zusätzlichen nichtstrahlenden Kanäle, 2. der Energietransfer des Si zum Erbium und 3. der Einfluß der Anwesenheit dieses Energietransfers auf die beschriebene Exzitonendiffusion (siehe Abschnitt 4.6). Die Werte für τ_T liegen je nach Emissionsenergie und Probe zwischen 1 und 200 μs . Diese Werte stimmen sehr gut mit den Werten aus [172] überein. Durch die Vernachlässigung der genannten Prozesse, kann jedoch das berechnete τ_T nur als ein relatives Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit des Transferprozesses verstanden werden. Die in Abbildung 5.7 gezeigte Abnahme von τ_T mit ansteigender Emissionsenergie ist ein Zeichen für eine zunehmende Übergangswahrscheinlichkeit des Energietransfers und ließe

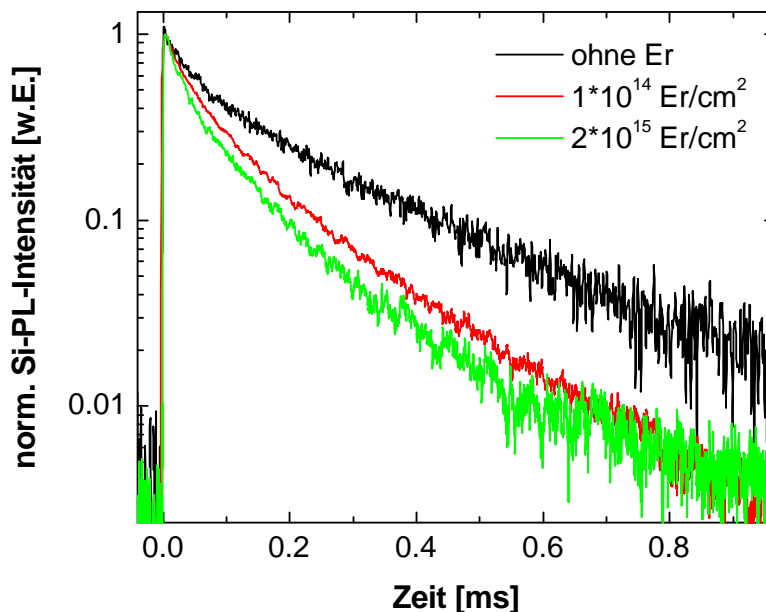


Abbildung 5.6: Lebensdauerverkleinerung durch die Er-Präsenz, gemessen an den Proben B4-4c. Die Dosen sind im Graph näher bezeichnet. Die Ausheildauer beträgt 4 min, die Meßtemperatur 100 K.

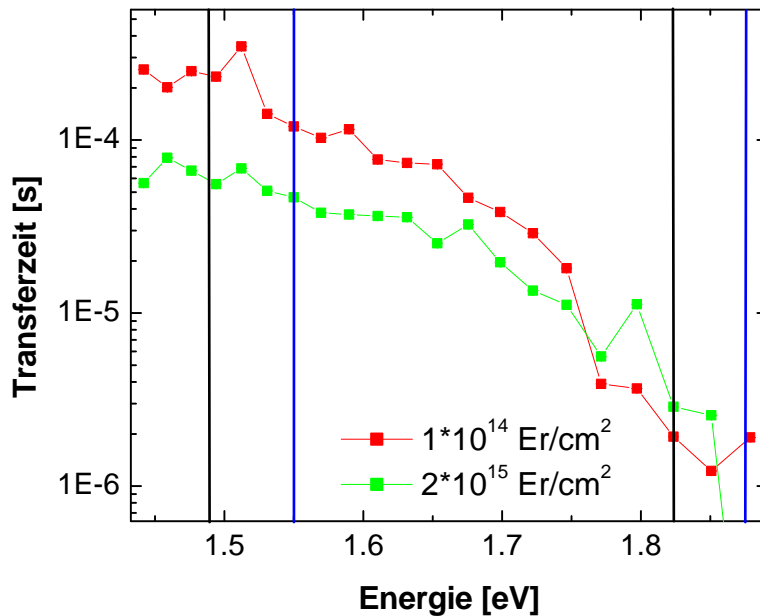


Abbildung 5.7: Transferzeiten nach Gleichung 5.9 ohne Berücksichtigung der durch die Implantation entstehenden zusätzlichen nichtstrahlenden Kanäle, gemessen an den Proben B4-4c. Die Er-Dosen sind im Graph näher erläutert. Die Ausheilzeit beträgt 4 min, die Meßtemperatur 100 K. Die blauen, senkrechten Linien markieren die Energien der Er^{3+} -Niveaus. Die schwarzen Linien sind um 58 meV, also der Energie eines Si-TO(Δ)-Phonons, zu tieferen Energien verschoben.

sich nicht durch Strahlenschäden erklären. Höhere Energien werden von kleineren Kristalliten emittiert. Die Oszillatorstärke eines Exzitons in einem Kristallit steigt mit fallendem Kristallitdurchmesser und damit auch seine Quanteneffizienz. Der Försterradius sinkt mit fallender Donor-Quanteneffizienz (siehe Gleichung 5.7). Eine höhere Übergangswahrscheinlichkeit mit kleiner werdendem Kristallitdurchmesser ist somit in Übereinstimmung mit der Förstertheorie. Zusätzlich sieht man besonders bei der Probe mit der kleineren Erbiumdosis, also auch mit einem geringeren Einfluß durch Strahlenschäden, eine Struktur im sonst kontinuierlichen Abfall der Transferzeit mit steigender Emissionsenergie. In [172] wird von Minima im PL-Signal der Er-dotierten Si-Nanokristalle bei den Energien der Er^{3+} -Niveaus vermindert um 58 meV berichtet. Die Autoren schlossen aus diesen Messungen, das zumindest ein Teil des Energietransfers von den Si-Kristalliten zum Er resonant erfolgt. Die Elektron-Loch-Rekombination, die für das Si-PL-Signal verantwortlich ist, findet in den dort beschriebenen Proben vorrangig unter Phononbeteiligung statt. Geht man von einem resonanten Energietransfer zwischen Si-Kristall und Er^{3+} -Ion aus, so ist eine Auslöschung des Si-PL-Signals bei den Er^{3+} -Niveaus verringert um die TO(Δ)-Phononenenergie von 58 meV zu erwarten, da der Energietransfer im Gegensatz zur Elektron-Loch-Rekombination ohne Phononenbeteiligung verläuft. In den hier vorgestellten Proben waren solche Minima im statischen PL-Signal nicht meßbar. Das Lumineszenzsignal wird aufgrund des Implantationsprofils von den Si-Nanokristallen dominiert, die kein Er^{3+} -Ion pumpen. Die Transferzeit ist jedoch viel empfindlicher für solche Phänomene. In der Abbildungen 5.7 sind die Er-Niveaus $^4I_{9/2}$ und $^4F_{9/2}$ durch blaue, senkrechte Linien gekennzeichnet. Die schwarzen Linien sind zu den blauen um 58 meV zu kleineren Energien verschoben. In Abbildung 5.7 ist eine Verringerung der Transferzeit, an den blauen Linien und zum Teil auch an den schwarzen Linien zu sehen. In den hier vorgestellten Proben ist die Rekombinations-

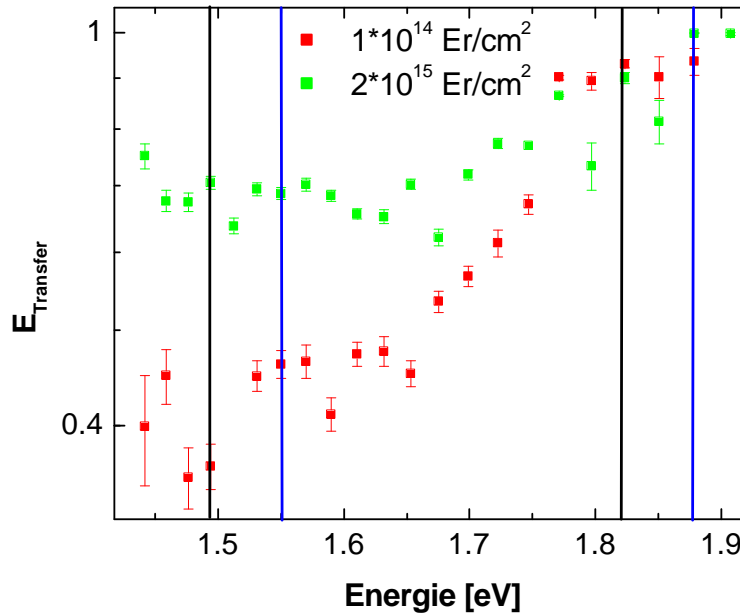


Abbildung 5.8: Transfereffizienz des Energietransfers zwischen Si und Er nach Gleichung 5.4, gemessen an den Proben B4-4c mit den oben genannten Er-Dosen und einer Ausheilzeit von 4 min. Die Meßtemperatur betrug 100 K.

wahrscheinlichkeit von Exzitonen ohne Phononbeteiligung in der selben Größenordnung wie die Übergangswahrscheinlichkeit mit Phononbeteiligung (siehe Abschnitt 4.5). Tritt also ein resonanter Energietransfer zwischen Si-Nanokristallen und Er^{3+} -Energieniveaus auf, so beeinflusst das Si-Nanokristalle, die aufgrund einer direkte Rekombination als auch durch eine mit Phononbeteiligung stattfindenden Rekombination ein PL-Signal generieren. Das bewirkt eine Verringerung der Transferzeit bei der Energie der Er^{3+} -Niveaus als auch bei einer um die Energie des $\text{TO}(\Gamma)$ -Phonons verminderten Energie. Daraus und aus der Meßtemperatur von 100 K und der damit verbundenen endlichen Phononstreuwahrscheinlichkeit kommt es zu einer breiten Erniedrigung der Transferzeit in diesem Energiebereichen zwischen den schwarzen und blauen Linien. Weiterhin ist ein resonanter Energietransfer unter Emission bzw. Absorption von Phononen denkbar. Aufgrund der Vielzahl der beteiligten Prozesse, der geringen Anzahl der Proben und der wenigen Meßpunkte sind diese Messungen nur als Hinweise auf den Charakter des Transferprozesses zu deuten. Die gezeigten Ergebnisse sind jedoch in qualitativer Übereinstimmung mit der Förstertheorie.

Aus der Lebensdauerverkürzung der Er-dotierten Proben gegenüber den undotierten Proben läßt sich weiterhin mittels Gleichung 5.4 die Effizienz des Energietransfers E_T abschätzen. Diese Abschätzung vernachlässigt ebenfalls den Einfluß der nichtstrahlenden Rekombinationszentren aufgrund der Ionenimplantation und die veränderten exzitonenischen Diffusionseigenschaften zwischen den Si-Nanokristallen. Somit sind die angegebenen Werte nur als obere Grenze der Transfereffizienzen zu verstehen. In Abbildung 5.8 ist E_T für unterschiedliche Emissionsenergien der Proben B4-4cEr1E14 und B4-4cEr2E15 dargestellt. Auch in dieser Abbildung sind die Er^{3+} -Niveaus mit blauen, senkrechten Linien gekennzeichnet und die schwarzen Linien sind zu den blauen um 58 meV zu tieferen Energien verschoben. Für beide Proben steigt E_T mit der Emissionsenergie an. Das kann ähnlich wie die fallende Transferzeit mit der steigen-

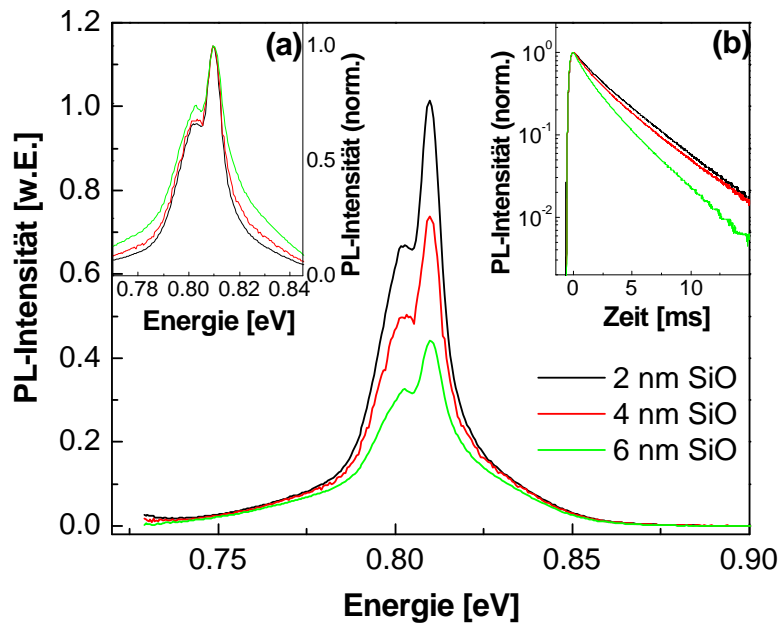


Abbildung 5.9: Er^{3+} -Lumineszenzsignal für die Proben mit einer ursprünglichen SiO_2 -Schichtdicke von 2 nm (A2-4cEr2E15), 4 nm (A4-4cEr2E15) und 6 nm (A6-4cEr2E15). Die Er-Dosis beträgt für alle Proben $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ und die Ausheildauer 64 min. Die Insets zeigen alle Spektren noch einmal normalisiert (a), sowie den zeitlichen Abfall des Lumineszenzsignals für die unterschiedlichen Proben (b).

den Oszillatorstärke eines Exzitons für kleinere Kristallitgrößen erklärt werden. In der Nähe des Er^{3+} -Niveau $^4F_{9/2}$ bei 1,851 eV nimmt die Transfereffizienz plateauartig einen Wert 0.9-1 an. Der Umstand, daß dieser sehr hohe Wert für beide Proben unabhängig von ihrer Implantationsdosis erreicht wird, deutet darauf hin, daß in diesem Fall der berechnete E_T -Wert vom Transferprozeß dominiert wird. Diese hohen Transfereffizienzen bei einem Überlapp von dem $\text{Er}^4F_{9/2}$ -Niveau und der Si-Emissionsenergie weisen auf einen sehr effizienten Försterprozeß als Ursache des Energietransfers hin.

5.3.3 Abhängigkeit von der Kristallitgröße

Um die Abhängigkeit des Transferprozesses von der Si-Kristallitgröße zu ermitteln, wurde ein Set von Proben mit unterschiedlichen Kristallitgrößen (Probenserie A) mit der gleichen Er-Dosis ($2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) dotiert und dann für 64 min bei 900°C ausgeheilt (siehe Tabelle 5.2). In Abbildung 5.9 sind die Ergebnisse des Er-PL-Signals bei $1,54 \mu\text{m}$ zusammengefaßt. Das Er-Signal nimmt mit abnehmender SiO_2 -Schichtdicke, also für kleinere Kristalle, zu. Gleichzeitig kommt es zu einem Anwachsen der Halbwertsbreite von 17 meV auf 23 meV mit steigender SiO_2 -Schichtdicke. Dabei variieren die ursprünglichen SiO_2 -Schichtdicken zwischen 2 und 6 nm (siehe Tabelle 2.2). Die erhöhte Halbwertsbreite deutet auf eine erhöhte Starkaufspaltung des Er^{3+} -Ions aufgrund der Fluktuationen der dielektrischen Funktion in den Schichten hin. Die Lebensdauer der Er^{3+} -Lumineszenz nimmt mit zunehmender Si-Kristallitgröße ab. Der zeitliche Verlauf des PL-Signals ist nahe an einem exponentiellen Abfall (β -Werte der 'stretched'

exponentiellen Anpassung liegen zwischen 0,8 und 0,9). Die Lebensdauer beträgt für die 6 nm dicke SiO-Schichten 1,6 ms und für die Proben mit den 2 nm dicken SiO-Schichten 2,9 ms. Die Verkürzung der Lebensdauer mit zunehmender Si-Kristallitgröße läßt sich durch das Anwachsen als auch durch die Fluktuationen der dielektrischen Funktion in den Schichten erklären.

In [17] wird die Effizienz des Energietransfers durch das Verhältnis aus der Er-Lumineszenzintensität I_{Er} und der Differenz aus der Si-PL-Intensität mit ($I_{\text{Si-Er}}$) und ohne Er-Dotierung (I_{Si}) berechnet:

$$E_{\text{T}} \approx \frac{I_{\text{Er}}}{I_{\text{Si}} - I_{\text{Si-Er}}}. \quad (5.10)$$

Dabei werden weder die durch die Er-Dotierung zusätzlich erzeugten nichtstrahlenden Rekombinationskanäle, noch die interne Quanteneffizienz des Er^{3+} -Übergangs in Gleichung 5.10 berücksichtigt. In Abbildung 5.10 sind die nach Gleichung 5.10 berechneten Werte für die Transfereffizienz für Proben mit unterschiedlichen Kristallgrößen als Funktion ihrer Emissionsenergie des PL-Maximums dargestellt. Die blauen senkrechten Linien in dieser Abbildung geben die energetische Position des ${}^4I_{11/2}$ und des ${}^4I_{9/2}$ - Er^{3+} -Energieniveaus an. Die Fehlerbalken in x-Richtung stehen für die Halbwertsbreiten der PL-Signale. Deutlich ist eine Erhöhung, der Transfereffizienz mit steigendem Überlapp von dem Si-PL-Signal mit einzelnen Er^{3+} -Energieniveaus zu erkennen. Trifft ein energetischer Überlapp mit einer erhöhten Übergangswahrscheinlichkeit der Exzitonen im Si-Kristallit zusammen, ist eine besonders hohe Transfereffizienz zu erwarten. Das ist bei der Probe mit der höchsten Emissionsenergie der Fall. An dieser Probe ist eine Energietransfereffizienz von ≈ 1 beobachtbar. Diese auf diese Weise ermittelten sehr hohen Transfereffizienzen lassen sich jedoch auch durch die Unterbindung von nichtstrahlenden Kanälen der Si-Lumineszenz durch den Energietransfer zum Er^{3+} erklären. Da solche nichtstrahlenden Kanäle sehr schnell sind, würde aber auch das auf einen sehr effizienten Transferprozeß hindeuten. Das stimmt relativ gut mit den hohen Effizienzen, die in Abschnitt 5.3.2 aus der Lebensdauerverkürzung der Si-Lumineszenz ermittelt wurden, überein. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 5.3.2 ermittelten Werten wird hier jedoch über die gesamte Probe gemittelt. Beide unabhängige Verfahren ergeben jedoch sehr hohe Werte für die Transfereffizienz. Eine maximale Transfereffizienz tritt bei einem maximalen Überlapp von Si-Emission und einem Er^{3+} -Energieniveau, sowie bei einer maximalen Oszillatorstärke der Exzitonen in den Si-Kristalliten ein. Zum Vergleich: in [17] betragen die maximalen Transfereffizienzen ermittelt nach Gleichung 5.10 10% und mittels der Anregungsraten von Si- und Er^{3+} -Lumineszenz 55%.

5.4 Eigenschaften des Si-Er-Energietransfers

Die in diesem Kapitel vorgestellten Daten weisen einen sehr effizienten Energietransfer zwischen Si-Nanokristallen und Er^{3+} -Ionen nach. Die emissionsenergieabhängige Verringerung der Lebensdauer des Si-PL-Signals mit steigender Er-Dosis unterstützt eine Erklärung des Transferprozesses durch den Förstertransfer. Durch die hohe Dichte der Si-Nanokristalle ($\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) kann man davon ausgehen, daß sich genügend Er^{3+} -Ionen in der Försterzone um die Si-Nanokristalle befinden. Dabei deuten die Daten darauf hin, daß die Transfereffizienz vom Überlapp der Si-Emissionsenergie und den absorbierenden Er^{3+} -Energieniveaus beeinflusst wird. Die wichtigsten Schlußfolgerungen aus den experimentellen Daten sind hier noch einmal zusammengefaßt:

- Der Einfluß des **Überlapps von Si-Emissionsenergie und absorbierende Er^{3+} -Energieniveaus** ist in Abbildung 5.10 an der Zunahme der Transfereffizienz mit zunehmenden

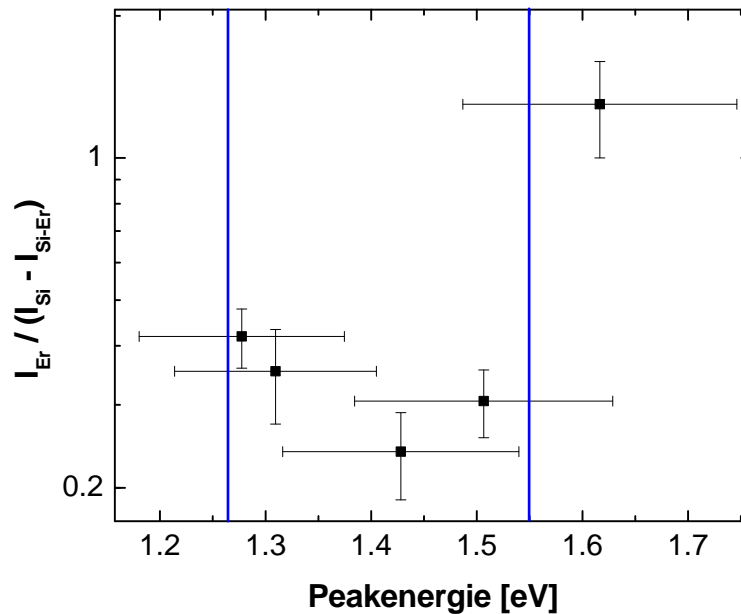


Abbildung 5.10: Transfereffizienz des Energietransfers zwischen Si und Er, abgeschätzt nach Gleichung 5.10, gemessen an den kristallisierten Proben der Serie A, implantiert mit einer Er-Dosis von $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Die Temperzeit betrug 64 min.

Überlapp des Donoremissionsspektrums und der Akzeptorabsorptionsniveaus verdeutlicht. Die Transferzeiterniedrigungen bei den Energien der Er^{3+} -Energieniveaus (siehe Abbildung 5.7) weisen ebenfalls auf einen resonanten Energietransfer hin.

- Die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit des Transferprozesses von der **Quanteneffizienz des Donors** zeigt sich in der Abnahme der Transferzeit (Abbildung 5.7) und der Zunahme der Transfereffizienz (Abbildung 5.8) mit zunehmender Emissionsenergie. Zunehmende Emissionsenergien stehen für kleinere Si-Nanokristalle und somit einer erhöhten Oszillatorstärke des Exzitons. Die steigende Transfereffizienz mit der steigenden Donorquanteneffizienz ist in Übereinstimmung mit der Förstertheorie (siehe Gleichung 5.7).
- Die in Abbildung 5.8 und 5.10 gezeigten, **sehr hohen Transfereffizienzen** weisen ebenfalls auf einen resonanten Energietransfer hin. Sie lassen sich durch die sehr hohe Dichte der Si-Nanokristalle mit einer zu den Er^{3+} -Energieniveaus äquivalenten Emissionsenergie erklären. Außerdem hat, wie in Abschnitt 5.1.3 beschrieben, die Donordiffusion einen Einfluß auf die Transfereffizienz. Man kann die in Kapitel 4 beschriebene Diffusion der Exzitonen zwischen den einzelnen Si-Nanokristallen als Donordiffusion im Sinne der Förstertheorie auffassen. Der in Abschnitt 5.1.3 eingeführten Z -Wert ist in erster Näherung das Verhältnis aus der Zeit die ein Donor braucht, um eine mittlere Entfernung zwischen Donor und Akzeptor zu diffundieren und der Donor PL-Lebensdauer. Da die exzitonische Diffusion einen erheblichen Einfluß auf die Lebensdauermessungen der Si-Nanokristalle hat (siehe Abschnitt 4.6) ist die mittlere Aufenthaltszeit eines Exzitons in einem Kristallit aufgrund der Diffusion kleiner als die Lebensdauer des exzitonischen PL-Signals in einem Si-Nanokristall. Setzt man nun Donor-Akzeptor-Entfernung mit der Donor-Donor-Entfernung gleich, erhält man einen Z -Wert größer eins. Das führt zu einer

Erhöhung der Transfereffizienz und steht in Übereinstimmung mit den gemessenen sehr hohen Transfereffizienzen.

- Die **maximale Anzahl der pro Si-Nanokristall gepumpten Er^{3+} -Ionen** ist in [17] als eins bestimmt wurden. In dieser Arbeit wurde bei ähnlicher Auswertung ein Verhältnis von 40 ermittelt. Dieses Verhältnis kann jedoch nur grob abgeschätzt werden, da die Er-Konzentration aufgrund des Implantationsprofils in der Tiefe variiert und die Anzahl der nach der Implantation noch strahlenden Si-Nanokristalle nur schwer ermittelt werden kann. Das Verhältnis von 40 wird auch in [19] angegeben. In den beschriebenen Grenzen dieser Abschätzung stimmt das hier ermittelte Verhältnis sehr gut mit dem Verhältnis aus Er^{3+} PL-Lebensdauer und der Transferzeit zwischen Si-Nanokristallen und Er^{3+} überein.

Die in diesem Kapitel beschriebene Charakterisierung eines sehr effizienter Energietransfer von den Si-Nanokristallen zu den Er^{3+} -Ionen kann in Übereinstimmung mit einem Förstertransfer interpretiert werden. Es sind jedoch weitere Messungen und eine genauere Charakterisierung nötig, um eine höhere Präzision und Reproduzierbarkeit der experimentellen Daten zu gewährleisten.

Ausblick

Die ersten Messungen an den Er-dotierten Si-Nanokristallschichten in SiO_2 (siehe Kapitel 5) zeigen deutlich den Vorteil der Si-Kristallitgrößenkontrolle bei der Charakterisierung solcher oder ähnlicher Systeme. Eine weitere Untersuchung dieses Energietransfers, aber auch die Charakterisierung anderer Dotierungen von Si-Nanokristallen ließen sich mit diesem Verfahren sehr gut realisieren. Dabei könnte durch eine schon während der Verdampfung erfolgende Dotierung eine homogene Verteilung des Dotierungsmaterials über der Tiefe realisiert werden. Viele Confinement-Effekte die in Kapitel 4 untersucht wurden, wie z.B. das Verhalten des PL-Signals in einem externen Magnetfeld könnten bei einer detaillierten Charakterisierung der Größenabhängigkeit dieser Effekte ein tieferes Verständnis von Quanten-Confinement-Effekten in indirekten Halbleitern vermitteln. Die Realisierung von Messungen wie z.B. Interbandabsorptionen sind das erste Mal an solchen Systemen vorstellbar.

Zusätzlich zu der in Kapitel 5 angesprochenen Anwendung der auf diese Weise hergestellten hohen Dichten von gleich großen Si-Nanokristallen als Absorbermaterial für die Er^{3+} -Lumineszenz, ist ein Einsatz des hier vorgestellten Herstellungsverfahrens in unterschiedlichen Gebieten denkbar. Abbildung 5.11 zeigt eine mit dieser Methode hergestellte einzelne Schicht von Si-Kristallen. Die TEM-Dunkelfeldaufnahme (siehe Abbildung 5.11b) zeigt den kristallinen Charakter der Schicht. Durch die sehr gute Kontrolle der Si-Kristallitgröße und des Abstands vom Substrat wären solche Schichten ideal für die Herstellung von nichtflüchtigen Speichern (siehe Abschnitt 1.1.1). Einen Nachteil für diese Anwendung bildet die beschriebene Exzitonendiffusion, die den Vorteil von einzelnen getrennten Speicherorten gegenüber den herkömmlichen EEPROMs wieder zunichte macht. Eine detaillierte Charakterisierung der Dichtekontrolle der Si-Nanokristalle in den einzelnen Schichten und ihr Einfluß auf die Exzitonendiffusion wäre für eine Anwendung dieses Herstellungsverfahrens unabdingbar. Weiterhin kann ein auf diese Art hergestelltes, aufgedampftes Oxid nicht dem Anspruch an ein in der Mikroelektronik verwendetes Gateoxid gerecht werden. Es wäre deshalb interessant, die Idee der $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter auf anderen Herstellungsverfahren zu übertragen. In Abbildung 5.12 ist ein mittels LPCVD hergestelltes $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter dargestellt [179]. Die auskristallisierten Schichten zeigen

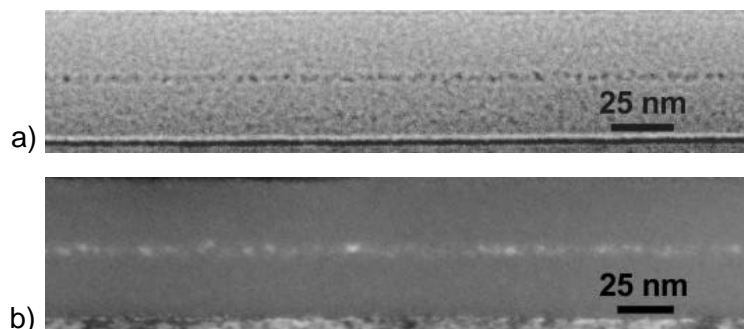


Abbildung 5.11: TEM-Abbildung einer Si-Nanokristall-Einzelschicht mittels Fresnel-Defokuskontrast (a) und mittels Dunkelfeldkontrast (b). Die Aufnahmebedingungen für die Dunkelfeldaufnahme (b) sind so gewählt, daß Si-Kristallite mit einer $\{220\}$ -Ebenenausrichtung hell erscheinen.

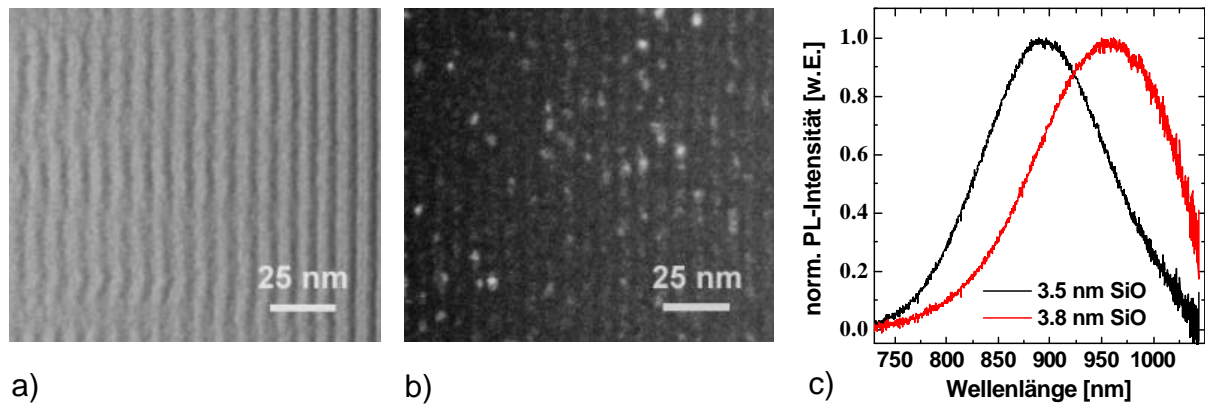


Abbildung 5.12: Mittels LPCVD hergestellte $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter. Abgebildet ist a) mittels Hellfeld im Defokus eine Probe vor der Temperung und b) eine Dunkelfeldaufnahme nach einer Temperung bei 1100°C sowie die PL-Spektren für 3,5 und 3,8 nm dicke SiO_x -Schichten (c). Der Dunkelfeldkontrast in b) ist so gewählt, daß Si-Kristallite mit einer $\{220\}$ -Ebenenausrichtung hell erscheinen.

deutlich das Auftreten von Si-Nanokristallen in den ursprünglichen SiO_x -Schichten. Das PL-Signal zeigt ähnlich zu dem Signal der aufgedampften Schichten eine Blauverschiebung mit abnehmender SiO_x -Schichtdicke. Das sind erste Versuche, die aber eine Adaption dieses Herstellungsverfahrens auf andere Abscheidemethoden illustriert. Dabei ermöglichen solche Methoden eine Massenfertigung der $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter, was eine industrielle Nutzung dieses Systems ermöglichen würde. Es wäre wünschenswert die mittels solche Herstellungsverfahren synthetisierten Kristallite näher zu charakterisieren und auf diese Weise auf Si-Nanokristalle basierende nichtflüchtige Speicher oder lichtemittierende Bauelemente zu entwickeln.

Der Reiz dieses Prinzips der $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter liegt vor allem in der Kontrolle der Si-Nanokristallgröße und -dichte. Dadurch werden viele interessante Experimente, die die Quanten-Confinement-Effekte des Systems, aber auch z.B. Transporteffekte näher beschreiben, erstmals praktisch durchführbar. Eine Kombination der $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitterstrukturen mit unterschiedlichen Abscheidemethoden und die große Flexibilität in der Herstellung von unterschiedlichen Kristallitgrößen und Dichten machen die Idee der $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergitter universell nutzbar.

Zusammenfassung

Bei der Herstellung und Charakterisierung von Si-Nanokristallen trat bisher das Problem einer unzureichenden Größenkontrolle der Si-Nanokristalle auf. Mit den konventionellen Herstellungsmethoden war es nicht möglich, eine scharfe Größenverteilung zu erreichen und die Dichte und die Größe der Kristalle unabhängig zu kontrollieren (siehe Kapitel 1). Das führte zu Einschränkungen in der Anwendung von Si-Nanokristallen sowie in den Möglichkeiten der Charakterisierung physikalischer Prozesse in diesem Material. Das in dieser Arbeit vorgestellte Herstellungsverfahren von Si-Nanokristallen auf der Grundlage von $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Übergittern ermöglicht erstmals eine größenkontrollierte Synthese von Si-Nanokristallen mit sehr hohen Dichten ($\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Am Ende der einzelnen Kapitel dieser Arbeit wurden bereits detaillierte Zusammenfassungen gegeben, so daß im folgenden nur die wichtigsten Aussagen der einzelnen Kapitel noch einmal zusammengefaßt werden.

Das beschriebene Herstellungsverfahren basiert auf der **Phasenseparation** von Nanometer dicken, durch SiO_2 -Schichten eingeschränkten SiO_x -Schichten. Die Temperaturabhängigkeit dieser Phasenseparation konnte in dieser Arbeit mittels einer Kombination aus FTIR, PL und TEM-Messungen charakterisiert werden (siehe Kapitel 3). Zwischen 300 und 900°C kommt es zu einer Umordnung der SiO_x - in eine SiO_2 -Struktur bei gleichzeitigem Wachstum von amorphen Si-Clustern. Die sich dabei bildenden NBOHC-Defekte an Si-Ringstrukturen, welche die Anfangspunkte der entstehenden amorphen Cluster sind, sind bei Temperaturen über 700°C nicht mehr stabil. Bei Temperaturen über 900°C kommt es zur Kristallisation der amorphen Si-Cluster. Die maximale Größe der Si-Nanokristalle wird durch die SiO -Schichtdicke vorgegeben. Eine Größenkontrolle der entstehenden Nanokristalle ist jedoch nur bis zu einer Schichtdicke von 5 nm realisierbar, da bei dickeren Schichten zwar der Beitrag von größeren Kristallen zur Größenverteilung steigt, sich jedoch ein mittlere Kristallitdurchmesser von etwa 4,5 nm einstellt. Die für diese Arbeit im Mittelpunkt des Interesses stehenden Quanten-Confinement-Effekte sind jedoch nur für Kristallite dieser Größenordnung zu erwarten.

Das **PL-Signal der Si-Nanokristalle** kann durch die Rekombination von im Raum eingeschränkten Exzitonen erklärt werden (siehe Kapitel 4). Verschiedene Effekte, wie das Aufweiten der Elektronischen Bandlücke (siehe Abschnitt 4.4.1), ein Anwachsen der Übergangswahrscheinlichkeit der Elektron-Loch-Paare (siehe Abschnitt 4.6) sowie der Wahrscheinlichkeit von direkten Elektron-Loch-Rekombinationen (siehe Abschnitt 4.5) und eine Zunahme der Aufspaltungsenergie des Exzitons (siehe Abschnitt 4.6.3) mit kleiner werdender Kristallitgröße steht in Übereinstimmung mit dem Quanten-Confinement-Modell. Erstmals konnte eine quadratische Abhängigkeit der Emissionsenergie von Si-Nanokristallen von einem äußeren Magnetfeld gezeigt und damit der exzitronische Ursprung der Lumineszenz sowie eine erhöhte Bindungsenergie des Elektron-Loch-Paares belegt werden (siehe Abschnitt 4.4.4). Die Größenabhängigkeit der verschiedenen Confinement-Effekte sowie das Temperaturverhalten des zeitaufgelösten PL-Signals führen zu der Schlußfolgerung, daß in diesem System zwischen den Kristalliten ein Oxid mit einer kleineren Bandlücke als der Bandlücke von thermischem SiO_2 vorliegt. Diese kleinere Barriere zwischen den Kristalliten und die sehr hohe Dichte der Nanokristalle ermöglicht eine Diffusion der Exzitonen zwischen den einzelnen Si-Nanokristallen.

Erste Messungen an **Er-dotierten Si-Nanokristallschichten** zeigen überraschend hohe Effizi-

enzen für den Energietransfer zwischen den Si-Nanokristallen und den im SiO₂ befindlichen Er³⁺-Ionen (siehe Kapitel 5). Der Transferprozeß selbst kann mit einem Förstertmechanismus beschrieben werden. Hohe Effizienzen bis zu Werten von ≈ 1 treten bei einem besonders guten Überlapp der Emissionsenergie der Si-Nanokristalle mit einem Er³⁺-Energieniveau und für besonders hohe Oszillatorstärken der Exzitonen in den Si-Nanokristallen, also für kleine Kristallite, auf. Die schnelle Diffusion der Exzitonen zwischen den Kristalliten wirkt möglicherweise verstärkend auf die Transfereffizienz.

Diese unterschiedlichen Messungen zeigen das große Potential, das in der größenkontrollierten Herstellung der Si-Nanokristalle liegt. Die große Flexibilität in der Kontrolle der Kristallitgröße, -dichte und -tiefe dieser Herstellungsmethode ermöglicht die Beantwortung bisher schwer zugänglicher akademischer Fragestellungen. Eine technologische Anwendung der durch dieses Herstellungssystem synthetisierten Si-Nanokristalle ist ebenfalls denkbar.

Literaturverzeichnis

- [1] *M. Green, J. Zhao, A. Wang, P. Reece, and M. Gal.* Efficient silicon light-emitting diodes. *Nature* **412**, 805–808 (2001).
- [2] *M. Grundmann.* *Nano-Optoelectronics, Concepts, Physics and Devices.* Springer-Verlag, Berlin (2002).
- [3] *STMicroelectronics.* <http://eu.st.com> (2002).
- [4] *Motorola.* www.motorola.com (2003).
- [5] *L. T. Canham.* Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046–1048 (1990).
- [6] *V. Lehmann and U. Gösele.* Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856–858 (1991).
- [7] *D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch.* Optical properties of Si nanocrystals. *phys. stat. sol. (b)* **215**, 871–932 (1999).
- [8] *G. Franzò, A. Irrera, E. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. D. Stefano, P. Fallica, and F. Priolo.* Electroluminescence of silicon nanocrystals in MOS structures. *Appl. Phys. A* **74**, 1–5 (2002).
- [9] *C.-X. Du, W.-X. Ni, K. Joelsson, F. Duteil, and G. Hansson.* Electroluminescence studies of Er and SiO co-doped Si layers prepared by molecular beam epitaxy. *Optical Materials* **14**, 259–265 (2000).
- [10] *L. S. Liao, X. M. Bao, N. S. Li, X. Q. Zheng, and N. B. Min.* Visible electroluminescence from Si⁺-implanted SiO₂ films thermally grown on crystalline Si. *Solid State Commun.* **97**, 1039–1042 (1996).
- [11] *T. Matsuda, M. Nishio, T. Ohzone, and H. Hori.* Electroluminescence of MOS capacitors with Si⁺-implanted SiO₂. *Solid-State Electr.* **41**, 887–893 (1997).
- [12] *M. Wang, X. Huang, J. Xu, W. Li, Z. Liu, and K. Chen.* Observation of the size-dependent blueshifted electroluminescence from nanocrystalline Si fabricated by KrF excimer laser annealing of hydrogenated amorphous silicon/amorphous-SiN_x:H superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 722–724 (1998).
- [13] *H.-Z. Song, X.-M. Bao, N.-S. Li, and J.-Y. Zhang.* Relation between electroluminescence and photoluminescence of Si⁺-implanted SiO₂. *J. Appl. Phys.* **82**, 4028–4032 (1997).
- [14] *T. Gebel.* *Nanocluster-rich SiO₂ layers produced by ion beam synthesis: electrical and optoelectronic properties.* Phd thesis, Forschungszentrum Rossendorf, Dresden (2002).
- [15] *P. Photopoulos and A. G. Nassiopoulou.* Room- and low-temperature voltage tunable electroluminescence from a single layer of silicon quantum dots in between two thin SiO₂ layers. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1816–1818 (2000).

- [16] *T. Gebel and S. Howitz.* Optoelektronisches Analysesystem für die Biotechnologie. Deutsche Patentanmeldung DE 101 30 567.0 (2001).
- [17] *P. Kik.* Energy transfer in erbium doped optical waveguides based on silicon. Phd-thesis, FOM-Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam (2000).
- [18] *C. E. Chryssou, A. J. Kenyon, T. S. Iwayama, C. W. Pitt, and D. E. Hole.* Evidence of energy coupling between Si nanocrystals and Er^{3+} in ion-implanted silica thin films. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2011–2013 (1999).
- [19] *G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo, and F. Iacona.* Er^{3+} ions – Si nanocrystals interactions and their effects on the luminescence properties. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2167–2169 (2000).
- [20] *M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi, and K. Yamamoto.* Photoluminescence from SiO_2 films containing Si nanocrystals and Er: Effects of nanocrystalline size on the photoluminescence efficiency of Er^{3+} . *J. of Appl. Phys.* **84**, 4525–4531 (1998).
- [21] *E. Desurvire.* *Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Principle and Applications.* John Wiley & Sons (1994).
- [22] *A. Polman.* Erbium implanted thin film photonic materials. *J. Appl. Phys.* **82**, 1–39 (1997).
- [23] *B. Kamenev, V. Timoshenko, E. Konstantinova, V. Kudoyarova, E. Terukov, and P. Kashkarov.* Time-resolved photoluminescence of erbium centers in amorphous hydrogenated silicon. *J. Non-Crystall. Sol.* **299-302**, 668–672 (2002).
- [24] *S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé, and K. Chan.* A silicon nanocrystals based memory. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1377–1379 (1996).
- [25] *S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, L. Shi, and H. Hanafi.* Single charge and confinement effects in nano-crystal memories. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1232–1234 (1996).
- [26] *H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Sakurai, K. Nagasawa, and Y. Ohki.* Visible photoluminescence from Si clusters in g-irradiated amorphous SiO_2 . *J. Appl. Phys.* **80**, 3513–3517 (1996).
- [27] *M. Zhu, Y. Han, R. B. Wehrspohn, C. Godet, R. Etemadi, and D. Ballutaud.* The origin of visible photoluminescence from silicon oxide thin films prepared by dual-plasma chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **83**, 5386–5393 (1998).
- [28] *F. Koch and V. Petrova-Koch.* Light from Si-nanoparticle systems - A comprehensive view. *J. Non-cryst. Solids* **198-200**, 840–846 (1996).
- [29] *Y. Kanemitsu.* Luminescence properties of nanometer-sized Si crystallites: core and surface states. *Phys. Rev. B* **49**, 16845–16848 (1994).
- [30] *Y. Kanemitsu.* Photoluminescence spectrum and dynamics in oxidized silicon nanocrystals: A nanoscopic disorder system. *Phys. Rev. B* **53**, 13515–13520 (1996).
- [31] *Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shirashi, and K. Takeda.* Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres: exciton confinement on a spherical shell. *Phys. Rev. B* **48**, 4883–4886 (1993).
- [32] *S. Finkbeiner, J. Weber, M. Rosenbauer, and M. Stutzmann.* Transient photoluminescence decay in porous silicon and siloxene. *J. Lumin.* **57**, 231–234 (1993).

- [33] *H. Fuchs, M. Stutzmann, M. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deak, and M. Cardona.* Porous silicon and siloxene: vibrational and structure properties. *Phys. Rev. B* **48**, 8172–8189 (1993).
- [34] *M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, and H. Fuchs.* Photoluminescence excitation spectroscopy of porous silicon and siloxene. *Phys. Rev. B* **47**, 4806–4809 (1993).
- [35] *P. Calcott, K. Nash, L. Canham, M. Kane, and D. Brumhead.* Identification of radiative transitions in highly porous silicon. *J. Phys.: Condens. Mater.* **5**, L91–L98 (1993).
- [36] *J. Valenta, R. Juhasz, and J. Linnros.* Photoluminescence spectroscopy of single silicon quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1070–1072 (2002).
- [37] *A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott.* The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.* **82**, 909–965 (1997).
- [38] *G. Ghislotti, B. Nielsen, P. Asoka-Kumar, K. Lynn, A. Gambhir, L. Di Mauro, and C. Bottani.* Effect of different preparation conditions on light emission from silicon implanted SiO₂ layers. *J. Appl. Phys.* **79**, 8660–8663 (1996).
- [39] *S. Guha, M. Pace, D. Dunn, and I. L. Singer.* Visible light emission from Si nanocrystals grown by ion implantation and subsequent annealing. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1207–1209 (1997).
- [40] *T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D. E. Hole, and P. D. Townsend.* Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation. *J. Appl. Phys.* **83**, 6018–6022 (1998).
- [41] *T. Shimizu-Iwayama, T. Yoichi, A. Kamiya, M. Takeda, S. Nakao, and K. Saitoh.* Novel approach for synthesizing of nanometer-sized Si crystals in SiO₂ by ion implantation and their optical characterization. *Nucl. Instr. and Meth. B* **112**, 214–218 (1996).
- [42] *M. Ehbrecht and F. Huisken.* Gas-phase characterization of silicon nanoclusters produced by laser pyrolysis of silane. *Phys. Rev. B* **59**, 2975–2985 (1999).
- [43] *W. S. Cheong, N. M. Hwang, and D. Y. Yoon.* Observation of nanometer silicon clusters in the hot-filament CVD process. *J. of Cryst. Growth* **204**, 52–61 (1999).
- [44] *A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, C. W. Pitt, and G. Rehm.* Luminescence efficiency measurements of silicon nanoclusters. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 523–525 (1998).
- [45] *L. He, T. Inokuma, Y. Kurata, and S. Hasegawa.* Vibrational properties of SiO and SiH in amorphous SiO_x:H films (0 < x < 2.0) prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Non-cryst. Solids* **185**, 249–261 (1995).
- [46] *Z. X. Ma, X. B. Liao, J. He, W. C. Cheng, G. Z. Yue, Y. Q. Wang, and G. L. Kong.* Annealing behaviors of photoluminescence from SiO_x:H. *J. Appl. Phys.* **83**, 7934–7939 (1998).
- [47] *S. Furukawa and T. Miyasato.* Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H. *Phys. Rev. B* **38**, 5726–5729 (1988).
- [48] *M. Zacharias, H. Freistedt, F. Stolze, T. Drusedau, M. Rosenbauer, and M. Stutzmann.* Properties of sputtered a-SiO_x:H alloys with a visible luminescence. *J. Non-cryst. Solids* **164-166**, 1089–1092 (1993).

- [49] *H. Seifarth, R. Grötzschel, A. Markwitz, W. Matz, P. Nitzsche, and L. Rebohle.* Preparation of SiO₂ films with embedded Si nanocrystals by reactive r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **330**, 202–205 (1998).
- [50] *M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, D. Kovalev, and F. Koch.* Photoluminescence from n- (p-) type impurity doped Si nanocrystals. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **638**, F9.2.1–6 (2001).
- [51] *U. Kahler.* *Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Silizium-nanopartikeln in SiO₂.* Der Andere Verlag, Osnabrück (2001).
- [52] *Y. Ha, S. Kim, D. Moon, J.-H. Jhe, and J. Shin.* Er³⁺ photoluminescence properties of erbium-doped Si/SiO₂ superlattices with subnanometer thin Si layers. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 287–289 (2001).
- [53] *L. Tsybeskov, G. Grom, M. Jungo, L. Montes, P. Fauchet, J. McCaffrey, J.-M. Barbeau, G. Sproule, and D. Lockwood.* Nanocrystalline silicon superlattices: building blocks for quantum devices. *Mat. Sci. and Eng. B* **69-70**, 303–308 (2000).
- [54] *V. Vinciguerra, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, and C. Spinella.* Quantum confinement and recombination dynamics in silicon nanocrystals embedded in Si/SiO₂ superlattices. *J. Appl. Phys.* **87**, 8165–8173 (2000).
- [55] *B. Sullivan, D. Lockwood, H. Labbe, and Z.-H. Lu.* Photoluminescence in amorphous Si/SiO₂ superlattices fabricated by magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3149–3151 (1996).
- [56] *M. Zacharias, J. Bläsing, P. Veit, L. Tsybeskov, K. Hirschman, and P. M. Fauchet.* Thermal crystallization of amorphous Si/SiO₂ superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2614–2616 (1999).
- [57] *M. Schmidt, J. Heitmann, R. Scholz, and M. Zacharias.* Bright luminescence from erbium doped nc-Si/SiO₂ superlattices. *J. of Non-Crystal. Sol.* **299-302**, 678–682 (2002).
- [58] *D. Lockwood, Z. Lu, and J.-M. Baribeau.* Quantum confined luminescence in Si/SiO₂ superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 539–541 (1996).
- [59] *G. G. Qin, S. Y. Ma, Y. Li-Ping, Z. C. Ma, and W. H. Zong.* Electroluminescence from amorphous Si/SiO₂ superlattices. *Solid State Commun.* **106**, 329–333 (1998).
- [60] *M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Bläsing.* Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 661–663 (2002).
- [61] *H. N. Potter.* Herstellung von Mal- und Anstrichfarben. *DRP* **182082** (1905).
- [62] *H. N. Potter.* Silicon Monoxide, Monox. *Trans. Electrochem. Soc.* **12**, 191–228 (1907).
- [63] *I. Elhofer.* *Reaktivität und Struktur von festem Siliciumoxid.* Dissertation, TU Wien, Naturwissenschaftliche Fakultät, Wien (2000).
- [64] *F. Stetter and M. Friz.* Siliciummonoxid - Herstellung, Eigenschaften und sein Einsatz in der Aufdampftechnik. *Chemiker-Zeitung* **97**, 138–145 (1973).
- [65] *H. Gombert.* US Patent No.: 4585646 (1986).
- [66] *F. Shunk.* *Constitution of Binary Alloys, Second Supplement.* McGraw Hill, New York (1969).

- [67] *H. R. Philipp*. Optical and bonding model for non-crystalline SiO_x and SiO_xN_y materials. *J. Non-cryst. Solids* **8-10**, 627–632 (1972).
- [68] *R. J. Temkin*. An analysis of the radial distribution function of SiO_x . *J. Non-cryst. Solids* **17**, 215–230 (1975).
- [69] *H. R. Philipp*. Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO_2 . *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1935–1945 (1971).
- [70] *C. Senemaud, M. T. C. Lima, J. A. Roger, and A. Cachard*. X-ray K absorption spectra of silicon in Si, SiO and SiO_2 . *Chem. Phys. Lett.* **26**, 431–433 (1974).
- [71] *B. Friede and M. Jansen*. Some comments on so-called 'silicon monoxide'. *J. Non-cryst. Solids* **204**, 202–203 (1996).
- [72] *B. Friede and R. Jansen*. In situ high-pressure and high-temperature studies of silicon suboxides via energy dispersive X-ray diffraction. *Z. anorg. allg. Chem.* **624**, 1159–1165 (1998).
- [73] *M. Friesen, M. Junker, A. Zumbusch, and H. Schnöckel*. Raman-Spectroscopy of Oligometric SiO Species isolated in Solid Metahn. *J. Chem. Phys.* **111**, 7881–7887 (1999).
- [74] *J. A. Yasaitis and R. Kaplow*. Structure of amorphous silicon monoxide. *J. Appl. Phys.* **43**, 995–1000 (1972).
- [75] *Z. Hajnal, P. Deák, T. Köhler, R. Kaschner, and T. Frauenheim*. Theoretical study of the luminescent substoichiometric silicon oxides (SiO_x). *J. Non-cryst. Solids* **108**, 93–97 (1998).
- [76] *A. Feldmann, Y. N. Sun, and E. N. Farabaugh*. Bonding structure of silicon oxide films. *J. Appl. Phys.* **63**, 2149–2151 (1988).
- [77] *Y. Sun, A. Feldman, and E. Farabaugh*. X-ray photoelectron spectroscopy of O 1s and Si 2p lines in films of SiO_x formed by electron beam evaporation. *Thin Solid Films* **157**, 351–360 (1988).
- [78] *R. Corriv and P. J. (Ed)*. *Tailor-made Silicon Oxygen Compounds: From Molecules to Materials*, chap. Production, Properties and Application of Silicon Monoxide. Vieweg (1996).
- [79] *X. Huang, K. Terashima, and K. Hoshikawa*. SiO Vapor Pressure in an SiO_2 Glass/Si Melt/SiO Gas Equilibrium System. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1153 (1999).
- [80] *Carlberg*. Calculated Solubilities of Oxygen in Liquid and Solid Silicon. *J. Electrochem Soc.: Solid State Science and Technology* **133**, 1940 (1986).
- [81] *H. Gleiter*. Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives. *Nanostructured Materials* **6**, 3–14 (1995).
- [82] *S. Hayashi, Y. Kanzawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, and K. Yamamoto*. Size-dependent near-infrared photoluminescence spectra of Si nanocrystals embedded in SiO_2 matrices. *Solid State Commun.* **102**, 533–537 (1997).
- [83] *M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto*. Excitation of intra-4 f shell luminescence of Yb^{+3} by energy transfer from Si nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3108–3110 (1998).
- [84] *L. Doolittle*. Algorithms for rapid simulations of Rutherford backscattering spectra. *Nucl. Instr. Meth. B* **9**, 344–351 (1985).
- [85] *G. Schatz and A. Weidinger*. *Nukleare Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher (1992).

- [86] *I. T. H. Chang, B. Cantor, P. A. Leigh, and P. A. Dobson.* Fabrication of Si/SiO₂ nanocomposite thin films. *Nanostructured Materials* **6**, 835–838 (1995).
- [87] *J. Finster, D. Schulze, and A. Meisel.* Characterization of amorphous SiO_x Layers with ESCA. *Surface Science* **162**, 671–679 (1985).
- [88] *F. Rochet, G. Dufour, H. Roulet, B. Pelloie, J. Perriere, E. Fogarassy, A. Slaoui, and M. Froment.* Modification of SiO through room-temperature plasma treatments, rapid thermal annealings, and laser irradiation in a nonoxidizing atmosphere. *Phys. Rev. B* **37**, 6468–6477 (1988).
- [89] *B. Hinds, F. Wang, D. Wolfe, C. Hinkle, and G. Lucovsky.* Investigation of postoxidation thermal treatments of Si/SiO₂ interface in relationship to the kinetics of amorphous Si suboxide decomposition. *J. Vac. Sci. Tech. B* **16**, 2171–2176 (1998).
- [90] *L. A. Nesbit.* Annealing characteristics of Si-rich SiO₂ films. *Appl. Phys. Lett.* **46**, 38–40 (1985).
- [91] *A. Harstein, J. Tsang, D. DiMaria, and D. Dong.* Observation of amorphous silicon regions in silicon-rich silicon dioxide films. *Appl. Phys. Lett.* **36**, 836–837 (1980).
- [92] *B. Hinds, F. Wang, D. Wolfe, C. Hinkle, and G. Lucovsky.* Study of SiO_x decomposition kinetics and formation of Si nanocrystals in an SiO₂ matrix. *J. Non-cryst. Solids* **227-230**, 507–512 (1998).
- [93] *D. Tsu, G. Lucovsky, and B. Davidson.* Effects of the nearest neighbors and the alloy matrix on SiH stretching vibrations in the amorphous SiO_r:H alloy system. *Phys. Rev. B* **40**, 1795–1805 (1989).
- [94] *J. Knights, R. Street, and G. Lucovsky.* Electronic and structural-properties of plasma-deposited a-Si-O-H - story of O₂. *J. Non-cryst. Solids* **35 & 36**, 279–284 (1980).
- [95] *M. Kaempfe, H. Hofmeister, S. Hopfe, G. Seifert, and H. Graener.* Morphological changes of silver nanoparticles in glass induced by ultrashort laser pulses. *J. Phys. Chem.* **104**, 11847–11852 (2000).
- [96] *D. Williams and C. Carter.* *Transmission Electron Microscopy.* Plenum Press, New York and London (1996).
- [97] *L. Yi, J. Heitmann, M. Schmidt, R. Scholz, and M. Zacharias.* Si rings, Si clusters, and Si nanocrystals – different states of ultrathin SiO_x layers. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4248–4250 (2002).
- [98] *H. Hofmeister, F. Huisken, and B. Kohn.* Lattice contraction in nanosized silicon particles produced by laser pyrolysis of silane. *European Physical Journal D* **9**, 137–140 (1999).
- [99] *G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, and V. Paillard.* Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as function of their size. *Phys. Rev. B* **62**, 15942 (2000).
- [100] *T. Tagami, Y. Wakayama, and S. Tanaka.* Influence of interfaces on crystal growth of Si in SiO₂/a-Si/SiO₂ layered structures. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L734–L736 (1997).
- [101] *H. Klug and L. Alexander.* *X-Ray Diffraction Procedures.* John Wiley & Sons, Inc., New York (1974).
- [102] *C. Brundle and S. Wilson.* *Encyclopedia of Materials Charakterization.* Butterworth-Heinemann, Boston (1992).

- [103] *G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, and W. Czubytyj.* Oxygen-bonding environments in glow-discharge deposited amorphous silicon-hydrogen alloy films. *Phys. Rev. B* **28**, 3225–3233 (1983).
- [104] *C. T. Kirk.* Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica. *Phys. Rev. B* **38**, 1255–1273 (1988).
- [105] *S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau, and R. Rizk.* Ellipsometric spectroscopy study of photoluminescent Si/SiO₂ systems obtained by magnetron co-sputtering. *J. Luminescence* **80**, 257–261 (1999).
- [106] *M. Zacharias, D. Dimova-Malinovska, and M. Stutzmann.* Properties of hydrogenated amorphous silicon suboxide alloys with visible room-temperature photoluminescence. *Philosophical Magazine B* **73**, 799–816 (1996).
- [107] *F. Galeener and A. Geissberger.* Vibrational dynamics in ³⁰Si-substituted vitreous SiO₂. *Phys. Rev. B.* **27**, 6199–6204 (1983).
- [108] *J. Stewart.* Optimization of parameters for semi-empirical methods, I-Method. *J. Comp. Chem.* **10**, 209–220 (1989).
- [109] *Spartan, Vers. 5.1.* Wavefunction Inc., Irvine, CA.
- [110] *J. Stewart.* Optimization of parameters for semi-empirical methods, II-Applications. *J. Comp. Chem.* **10**, 221–264 (1989).
- [111] *P. Yu and M. Cardona.* *Fundamentals of Semiconductors.* Springer, Berlin (1996).
- [112] *M. Kalceff and M. Phillips.* Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz. *Phys. Rev. B* **52**, 3122–3134 (1995).
- [113] *M. Zhu, Y. Han, C. Godet, and R. B. Wehrspohn.* Photoluminescence from hydrogenated amorphous silicon oxide thin films. *J. Non-cryst. Solids* **254**, 74–79 (1999).
- [114] *D. Griscom and E. Friebele.* Fundamental radiation-induced defect centers in synthetic fused silicas: Atomic chlorine, delocalized E' centers, and a triplet state. *Phys. Rev. B* **34**, 7524–7533 (1986).
- [115] *S. M. Prokes, W. E. Carlos, S. Veprek, and C. Ossadnik.* Defect studies in as-deposited and processed nanocrystalline Si/SiO₂ structures. *Phys. Rev. B* **58**, 15632–15635 (1998).
- [116] *J. Y. Jeong, S. Im, O. M. S., H. B. Kim, K. H. Chae, C. N. Whang, and J. H. Song.* Defect versus nanocrystal luminescence emitted from room temperature and hot-implanted SiO₂ layers. *J. Luminescence* **80**, 285–289 (1999).
- [117] *C. Itoh and K. T. dn N. Itoh.* Optical studies of self-trapped excitons in SiO₂. *J. Phys. C: Solid State Physics* **21**, 4693–4702 (1988).
- [118] *A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, C. W. Pitt, and G. Rehm.* The origin of photoluminescence from thin films of silicon rich silica. *J. Appl. Phys.* **79**, 9291–9300 (1996).
- [119] *R. B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, and I. Solomon.* Spacial versus quantum confinement in porous amorphous silicon nanostructures. *Euro. Phys. J. B* **8**, 179–193 (1999).
- [120] *K. Furukawa, Y. Liu, H. Nakashima, D. Gao, K. Uchino, K. Muraoka, and H. Tsuzuki.* Observation of Si cluster formation in SiO₂ films through annealing process using x-ray photoelectron spectroscopy and infrared techniques. *J. Appl. Phys.* **72**, 725–727 (1998).

- [121] *Y. Kanzawa, S. Hayashi, and K. Yamamoto.* Raman spectroscopy of Si-rich SiO₂ films: possibility of Si cluster formation. *J. Phys.: Condensed Matter* **8**, 4823–4835 (1996).
- [122] *G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo.* Electronic Structure of Amorphous Silicon Nanoclusters. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3161–3164 (1997).
- [123] *S. Ernst, M. Rosenbauer, U. Schwarz, P. Deak, K. Syassen, M. Stutzmann, and M. Cardona.* Effects of pressure on the optical absorption and photoluminescence of Wöhler siloxene. *Phys. Rev. B* **49**, 5362–5368 (1994).
- [124] *M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, H. Fuchs, S. Finkbeiner, J. Weber, and P. Deak.* Luminescence and optical properties of siloxene. *J. Lumin.* **57**, 321–330 (1993).
- [125] *M. Zacharias and P. Streitenberger.* Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces. *Phys. Rev. B* **62**, 8391–8396 (2000).
- [126] *R. Provoost.* *Magneto-photoluminescence of stacked quantum dots and stress analysis of melt-grown superconductors by Raman spectroscopy.* Phd thesis, KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN, Leuven (2000).
- [127] *A. Barenco and M. Dupertuis.* Quantum many-body states of excitons in a small quantum dot. *Phys. Rev. B* **52**, 2766–2778 (1995).
- [128] *D. J. Norris, A. L. Efros, M. Rosen, and M. G. Bawendi.* Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B* **53**, 16347–16354 (1996).
- [129] *S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi.* Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3873–3876 (1996).
- [130] *D. Gammon, E. S. Snow, B. V. Shanabrook, D. S. Katzer, and D. Park.* Fine Structure Splitting in the Optical Spectra of Single GaAs Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3005–3008 (1996).
- [131] *F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella.* Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **87**, 1295–1303 (2000).
- [132] *C. Buchal.* *Physik der Nanostruktur: B8 Optische Untersuchungen an Nanokristallen.* FZ-Jülich, Jülich (1998).
- [133] *D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkopff, and F. Koch.* Breakdown of the k-Conservation Rule in Si Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2803–2806 (1998).
- [134] *M. S. Hybertsen.* Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1514–1517 (1994).
- [135] *C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo.* Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B* **48**, 11024–11036 (1993).
- [136] *Y. Kayanuma.* Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Phys. Rev. B* **38**, 9797–9805 (1988).
- [137] *L. Pavesi.* Influence of dispersive exciton motion on the recombination dynamics in porous silicon. *J. Appl. Phys.* **80**, 216–225 (1996).
- [138] *L. Pavesi and M. Ceschini.* Stretched-exponential decay of the luminescence in porous silicon. *Phys. Rev. B* **48**, 17625–17628 (1993).
- [139] *F. Schwabl.* *Quantenmechanik.* Springer, Berlin (1992).

- [140] *W. Nolting. Grundkurs: Theoretische Physik*, Vol. 5. Verlag Zimmerman-Neufang, Ulmen (1993).
- [141] *J. Pankove. Optical Processes in Semiconductor*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1971).
- [142] *O. Madelung. Landolt-Börnstein*, Vol. 22a. Springer, Berlin (1987).
- [143] *A. Read, R. Needs, K. Nash, L. Canham, P. Calcott, and A. Qteish*. First-principles calculation of the electronic properties of Silicon quantum wires. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1232–1235 (1992).
- [144] *P. D. Wang, J. L. Merz, S. Fafard, R. Leon, D. Leonard, G. Medeiros-Ribeiro, M. Oestreich, P. M. Petroff, K. Uchida, N. Miura, H. Akiyama, and H. Sakaki*. Magnetoluminescence studies of $\text{In}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ self-assembled quantum dots in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ matrices. *Phys. Rev. B* **53**, 16458–16 461 (1996).
- [145] *R. Rinaldi, P. V. Giugno, R. Cingolani, H. Lipsanen, M. Sopanen, J. Tulkki, and J. Ahopelto*. Zeeman Effect in Parabolic Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 342–345 (1996).
- [146] *C. Henry, R. Faulkner, and K. Nassau*. Donor-Acceptor pair lines in Cadmium Sulfide. *Phys. Rev.* **183**, 798–806 (1969).
- [147] *E. Martin, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo*. Theory of excitonic exchange splitting and optical Stokes shift in silicon nanocrystallites: Application to porous silicon. *Phys. Rev. B* **50**, 18258–18267 (1994).
- [148] *M. L. Brongersma, P. G. Kik, A. Polman, K. S. Min, and H. A. Atwater*. Size-dependent electron-hole exchange interaction in Si nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 351–353 (2000).
- [149] *A. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. Norris, and M. Bawendi*. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B* **54**, 4843–4856 (1996).
- [150] *T. Takagahara*. Effects fo dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B* **47**, 4569–4584 (1993).
- [151] *H. Roman and L. Pavesi*. Monte Carlo simulations of the recombination dynamics in porous silicon. *Condens. Matter* **8**, 5161–5187 (1996).
- [152] *C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, E. Martin, I. Mihalcescu, J. Vial, R. Romestain, F. Muller, and A. Bsiesy*. Auger and Coulomb Charging Effects in Semiconductor Nanocrystallites. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2228–2231 (1995).
- [153] *I. Mihalcescu, J. Vial, A. Bsiesy, F. Muller, R. Romestain, E. Martin, C. Delerue, M. Lannoo, and G. Allan*. Saturation and voltage quenching of porous-silicon luminescence and the importance of the Auger effect. *Phys. Rev. B* **51**, 17605–17613 (1995).
- [154] *D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Künzner, and F. Koch*. Optical absorption cross sections of Si nanocrystals. *Phys. Rev. B* **61**, 4485–4487 (2000).
- [155] *N. A. Hill and K. B. Whaley*. Size dependence of excitons in silicon nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1130–1133 (1995).
- [156] *O. Glembocki and F. Pollak*. Relative intensities of indirect transitions: Electron-phonon and hole-phonon interaction matrix elements in Si (TO) and GaP (LA,TA). *Phys. Rev. B* **25**, 1193–1204 (1982).

- [157] *M. Ehbrecht, B. Kohn, F. Huisken, M. A. Laguna, and V. Paillard.* Photoluminescence and resonant Raman spectra of silicon films produced by size-selected cluster beam deposition. *Phys. Rev. B* **56**, 6958–6964 (1997).
- [158] *H. Xia, Y. He, L. Wang, W. Zhang, X. Liu, X. Zhang, and D. Feng.* Phonon mode study of Si nanocrystals using micro-Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **78**, 6705–6708 (1995).
- [159] *M. J. Konstantinovic, S. Bersier, X. Wang, M. Hayne, P. Lievens, R. E. Silverans, and V. V. Moshchalkov.* Raman scattering in cluster-deposited nanogranular silicon films. accepted for publication (2002).
- [160] *G. H. Li, K. Ding, Y. Chen, H. X. Han, and Z. P. Wang.* Photoluminescence and Raman scattering of silicon nanocrystals prepared by silicon ion implantation into SiO₂ films. *J. Appl. Phys.* **88**, 1439–1442 (2000).
- [161] *C. Ossadnik, S. Veprek, and I. Gregora.* Applicability of Raman scattering for the characterization of nanocrystalline silicon. *Thin Solid Films* **337**, 148–151 (1999).
- [162] *I. Campbell and P. Fauchet.* The effects of microcrystal size and shape on the one phonon raman spectra of crystalline semiconductor. *Sol. State Comm.* **58**, 739–741 (1986).
- [163] *I. Mihalcescu, J. C. Vial, and R. Romestain.* Absence of Carrier Hopping in Porous Silicon. *Phys. Rev. B* **80**, 3392–3395 (1998).
- [164] *J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas, and V. Grivickas.* Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO₂. *J. Appl. Phys.* **86**, 6128–6134 (1999).
- [165] *J.-C. Merle, M. Capizzi, P. Fiorini, and A. Frova.* Uniaxially stressed silicon: Fine structure of the exciton and deformation potentials. *Phys. Rev. B* **17**, 4821–4834 (1978).
- [166] *W. Fuhs, I. Ulber, G. Weiser, M. Bresler, O. Gusev, A. Kuznetsov, V. Kudoyarova, E. Terukov, and I. Yassievich.* Excitation and temperature quenching of Er-induced luminescence in a-Si:H(Er). *Phys. Rev. B* **56**, 9545–9551 (1997).
- [167] *H. Kühne, G. Weiser, E. I. Terukov, A. N. Kusnetsov, and V. K. Kudoyarova.* Resonant nonradiative energy transfer to erbium ions in amorphous hydrogenated silicon. *J. Appl. Phys.* **86**, 896–901 (1999).
- [168] *A. Kozanecki, B. Sealy, K. Homewood, S. Ledain, W. Jantsch, and D. Kuritsyn.* Sensitization of the 1.54 μm luminescence of Er³⁺ in SiO₂ films by Yb and Si-nanocrystals. *Mat. Sci. and Eng. B* **81**, 23–28 (2001).
- [169] *F. Priolo, G. Franzo, F. Iacona, D. Pacifici, and V. Vinciguerra.* Excitation and non-radiative de-excitation processes in Er-doped Si nanocrystals. *Mat. Sci. and Eng.* **B81**, 9–15 (2001).
- [170] *J. Shin, S. Seo, S. Kim, and S. Bishop.* Photoluminescence excitation spectroscopy of erbium-doped silicon rich silicon oxide. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1999–2001 (2000).
- [171] *K. Watanabe, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto.* Photoluminescence decay dynamics of SiO₂ films containing Si nanocrystals and Er. *J. of Luminescence* **87-89**, 426–428 (2000).
- [172] *K. Watanabe, M. Fujii, and S. Hayashi.* Resonant excitation of Er³⁺ by the energy transfer from Si nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **90**, 4761–4767 (2001).
- [173] *G. Franzo, V. Vinciguerra, and F. Priolo.* Room-temperature luminescence from rare-earth ions implanted into Si nanocrystals. *Phil. Mag. B* **80**, 719–728 (2000).

- [174] *B. W. V. D. Meer, G. Coker, and S.-Y. S. Chen. Resonance Energy Transfer - Theory and Data.* VCH publisher, Inc., New York (1994).
- [175] *T. Förster. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz.* Ann. d. Physik **6**, 55–75 (1948).
- [176] *T. Förster. Fluorescence organischer Verbindungen.* Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen (1951).
- [177] *J. Biersack and L. Hagemark. A Monte Carlo Computer Program for the Transport of Energetic IOns in amorphous targets.* Nucl. Instr. Meth. **174**, 257–269 (1980).
- [178] *J. Ziegler. The stopping range of ions in matter, Vol. 2-6.* Pergamon Press, New York (1977-1985).
- [179] *M. Zacharias, J. Heitmann, L. Yi, E. Wildanger, and R. Scholz. Silicon technology used for size-controlled silicon nanocrystals, 131–138. Towards the first silicon laser ed. by L. Pavesi.* Kluwer Academic Publisher, Netherlands (2003).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die dazu beigetragen haben, daß meine Dissertation die vorliegende Form angenommen hat. Bei Prof. U. Gösele bedanke ich mich für die Möglichkeit am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik zu promovieren, für die anregenden Diskussionen und seine aufgeschlossene und unkomplizierte Art mit während der Arbeit auftretenden Problemen umzugehen. Ich danke Dr. habil. M. Zacharias für die Betreuung meiner Arbeit und die Offenheit die Sie meinen Vorschlägen, Interpretationen und Aktivitäten entgegengebracht hat. Besonders möchte ich mich bei Dr. F. Müller und Dr. St. Senz bedanken. Die Vielzahl an fachlichen Diskussionen, das gründliche Korrekturlesen meiner Arbeit und die große Geduld beim Erörtern physikalischer Phänomene halfen mir sehr und nahmen mit Sicherheit einen großen Einfluß auf die Entwicklung dieser Arbeit.

Diese Arbeit und die Vielzahl an vorgestellten Messungen war nur durch eine sehr gute Zusammenarbeit in der Gruppe von Frau Dr. M. Zacharias möglich. Darum möchte ich Frau Dr. L.X. Yi, Herrn M. Schmidt, Herrn S. Richter, Dr. W. Talalaev sowie Herrn F. Kolb für die gute Zusammenarbeit und ihre Unterstützung danken. Besonders bedanke ich mich bei Frau Dr. L.X. Yi für die Durchführung der FTIR-Messungen zur Untersuchung des Phasenseparationsprozesses und für ihre Unterstützung bei der Probenherstellung (Schichten zählen kann so langweilig sein ...). Die Zusammenarbeit mit Herrn S. Richter und Dr. V. Talalaev besonders bei Problemen der optischen Charakterisierung verlief sehr angenehm und fruchtbar. Herrn F. Kolb danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die Diskussionen über SiO-Verdampfung. Ich danke Herrn M. Schmidt für die sehr enge Zusammenarbeit am Problem des Energietransfers zwischen Si-Nanokristallen und Er^{3+} -Ionen.

Die vielen interessanten TEM-Untersuchungen verdanke ich Herrn Dr. R. Scholz. Bei ihm möchte ich mich auch für die Geduld beim Erklären von TEM-Abbildungen und für das sehr aufmerksame Korrekturlesen von Manuskripten und Veröffentlichungen bedanken. Dr. H. Hofmeister danke ich für die Anfertigung der HRTEM-Aufnahmen und seine Unterstützung bei Problemen an der Verdampferanlage. Frau S. Hopfe, Frau B. Lausch und Frau S. Swatek sei für die Anfertigung einer Vielzahl von TEM-Querschnittsproben und ihr Verständnis bei oft sehr kurzfristigen Aufträgen gedankt. Herrn K.-P. Meyer danke ich für die Oxidation verschiedener Substrate, sowie für die optische Schichtdickenbestimmung. Herrn Dr. M. Reiche sei für die Abscheidung von $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ -Schichten mittels LPCVD gedankt. Dr. O. Lichtenberger danke ich für die semiempirischen, quantenmechanischen Berechnungen der Molekülschwingungen. Bei Dr. habil. D. Kovalev, TU München möchte ich mich für die Hilfe bei den resonant angeregten PL-Messungen und ihrer Interpretation bedanken. Die fachlichen Diskussionen mit ihm und mit Dr. M. Fujii, Kobe University, dem ich ebenfalls zu Dank verpflichtet bin, haben mir ein tieferes Verständnis der optischen Prozesse in Si-Nanokristallen vermittelt. Dr. F. Eichhorn, Forschungszentrum Rossendorf, danke ich für die Durchführung der Röntgendiffraktometrie-Messungen und Dr. J. v. Borany, ebenfalls vom Forschungszentrum Rossendorf, verdanke ich die Vermittlung dieses Kontakts und viele Diskussionen zur elektrischen Charakterisierung von Si-Nanokristallen. Bei Dr. M. Hayne und Dr. S. Berzier, Katholieke Universiteit Leuven, möchte ich mich für die Durchführung der PL-Messungen in einem äußeren Magnetfeld bedanken. Dr. V.Yu. Timoshenko, Lomonosov Moscow State University danke ich für die Lebensdauermessungen der Er^{3+} -Ionen, die Diskussionen über den Transferprozeß und seinen Enthusiasmus für dieses Thema. Ich danke Herrn G. Lenk, Universität Jena, für die Er-Implantation unserer Proben.

Prof. T. Butz und der gesamten Abteilung der Nuklearen Festkörperphysik, Universität Leipzig danke ich für die Möglichkeit RBS-Messungen durchzuführen. Ich möchte mich ganz herzlich für die Gastfreundschaft während dieser Zeit in seiner Gruppe bedanken. Dabei gilt mein be-

sondere Dank meinen zwei Zimmergenossen D. Spemann und Dr. T. Reinert.

Bei Dr. U. Kahler möchte ich mich für die Vorarbeit an SiO_x -Schichten sowie für das Einführen in die Schichtverdampfung bedanken. Weiterhin war seine Einführung in das Waferbonden für meine späteren Arbeiten sehr hilfreich.

Die sehr harmonische und kollegiale Atmosphäre am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik war für die Anfertigung dieser Arbeit sehr wichtig und hiermit sei allen, die dazu beitragen, herzlich gedankt. Besonders habe ich die nicht immer nur fachlichen Diskussion mit Dr. J. Schilling, Herrn S. Matthias und Dr. P. Lavéant genossen.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie. Meine Eltern haben mich während meines gesamten Studiums unterstützt und mein verstorbener Vater trug sehr zur Entwicklung meines Interesses für naturwissenschaftliche Probleme bei. Die sehr ausgeglichene Art meiner Frau auf meine sporadischen Anfälle von „Arbeitspanik“ zu reagieren und mir dabei immer wieder verstehen zu geben, daß meine Gegenwart zu Hause mindestens genauso gern gesehen wird, wie auf Arbeit, hat nicht nur die Entstehung dieser Dissertation sehr unterstützt, sondern auch sehr dazu beigetragen, daß ich auch menschlich einigermaßen genießbar blieb. Die Freude über Anton meinen Sohn, der während dieser Arbeit geboren wurde, hat mir vielleicht den nötigen Kreativitätsschub für die Interpretation der Daten aus den vielen, sehr unterschiedlichen Experimenten gegeben.

Herzlichen Dank!

Lebenslauf

persönliche Daten:

Name, Vorname: Heitmann, Johannes
Geburtsdatum: 16.08.1973
Geburtsort: Leipzig
Staatsbürgerschaft: Deutsch
Familienstand: verheiratet
mit: Almut Heitmann geb. Färber
seit: 11. Mai 2001

Werdegang:

9/80 - 7/88 Besuch der Oberschule in Graal-Müritz
9/88 - 2/92 Spezialgymnasium „Albert Einstein“ für Mathematik und Naturwissenschaften in Rostock
3/92 - 7/92 Rudolf-Hildebrand-Gymnasium Leipzig/Markleeberg
7/92 Reifeprüfung am Rudolf-Hildebrand-Gymnasium

9/92 Studium zum Diplomphysiker an der Universität Leipzig
9/94 Vordiplom

9/94 - 2/95 Praktikum bei PAMOM (Bereich elektr. Meßtechnik) Incisa Valdarno, Firenze, Italien
3/95 - 7/95 Sprachkurs Italienisch und Kurse in Philosophie und Religion am Institut für Religionswissenschaften, Incisa Valdarno

9/95 Wiederaufnahme des Physikstudiums in Leipzig
4/97 Diplomhauptprüfung in Experimentalphysik und Theoretischer Physik
6/97 - 12/97 Forschungsaufenthalt am MARC, School of Physics, University of Melbourne, Australien
1/98 - 11/98 Diplomarbeit an der Universität Leipzig, Abteilung Nukleare Festkörperphysik
Thema: *Dreidimensionale Silberverteilung bei der Interkalation von Ag in TiS₂*
Gruppenleiter: Prof. T. Butz
Betreuer: Dr. W. Tröger
30.11.1998 Diplomzeugnis

1/99 - 5/00 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Leipzig, Abteilung für Nukleare Festkörperphysik, SFB Grenzen der Miniaturisierung
seit 6/00 Dissertation am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle
Thema: *Größenkontrollierte Herstellung von Si-Nanokristallen mittels SiO_x/SiO₂-Übergitterstrukturen und ihre Charakterisierung.*

Johannes Heitmann,
Halle (Saale), Juli 2003.

Veröffentlichungen

J. Heitmann, M. Schmidt, L.X. Yi, M. Zacharias, V.Yu. Timoshenko, M.G. Lisachenko, P.K. Kashkarov. Fabrication and photoluminescence properties of Erbium doped size-controlled Silicon nanocrystals. *Materials science and engineering B*, in press.

J. Heitmann, D. Kovalev, M. Schmidt, L.X. Yi, R. Scholz, F. Eichhorn, M. Zacharias. Synthesis and size control of Si nanocrystals by SiO/SiO₂ superlattices and Er doping. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 737 (2003) 271.

M. Zacharias, J. Heitmann, L. Yi, E. Wildanger, R. Scholz. Silicon technology used for size-controlled Si nanocrystals. *NATO Science Series*, ed. by L. Pavesi, Kluwer Academic Publishers, II. Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. **93** (2002) 131.

M. Zacharias, L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Reiche, U. Gösele. Size-controlled Si nanocrystals for photonic and electronic applications. *Solid State Phenomena* **94** (2003) 95.

L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias. Si rings, Si cluster, and Si nanocrystals- different states of ultra thin SiO layers *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 4248.

M. Schmidt, J. Heitmann, R. Scholz, V.Y. Timoshenko, M.G. Lisachenko, M. Zacharias. Er doping of ordered size controlled Si nanocrystals. *Advanced Luminescence Materials and Quantum Confinement, Electrochemical Society Proceedings* **2002-9** (2002) 83.

J. Heitmann, R. Scholz, L. Yi, M. Schmidt, M. Zacharias. Synthesis and size control of Si nanocrystals by SiO/SiO₂ superlattices. *Advanced Luminescence Materials and Quantum Confinement, Electrochemical Society Proceedings* **2002-9** (2002) 93.

M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, M. Schmidt. Active control of position, density and size for Si quantum dots for nanophotonic applications. *Photonics West, Proceedings SPIE* **4654** (2002) 110.

M. Schmidt, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias. Bright luminescence from Erbium doped nc-Si/SiO₂ superlattices. *J. Non-Cryst. Solids* **299-302** (2002) 678.

J. Heitmann, R. Scholz, M. Schmidt, M. Zacharias. Size controlled nc-Si synthesis by SiO/SiO₂ superlattices. *J. Non-Cryst. Solids* **299-302** (2002) 1075.

M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Bläsing. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach. *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 661.

M. Zacharias, J. Heitmann, U. Gösele. Superlattice Process Controls Size of Si Nanocrystals on Si Wafers. *MRS Bulletin* **26** (2001) 975.

M. Zacharias, J. Heitmann, M. Schmidt, P. Streitenberger. Confinement in crystallization and Er doping of Si nanostructures. *Physica E* **11** (2001) 245.

J. Heitmann, J.C. McCallum, J. Meijer, A. Stephan, T. Butz, M. Zacharias. Si doped luminescence gratings. *Nucl. Instr. and Meth. B* **181** (2001) 263.

S. Lebed, T. Butz, J. Vogt, T. Reinert, D. Spemann, J. Heitmann, Z. Stachura, J. Lekki, A. Potempa, J. Styczen, B. Sulkio-Cleff. A novel ultra-short scanning nuclear microprobe: Design and preliminary results. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **181** (2001) 32.

P. Guo, J. Wang, X. Li, J. Zhu, T. Reinert, J. Heitmann, D. Spemann, J. Vogt, R.-H. Flaggmeyer, T. Butz. Combination of Micro-PIXE with the Pattern Recognition Technique for the Source Identification of Individual Aerosol Particles. *Applied Spectroscopy* **54** (2000) 807.

J. Vogt, R.-H. Flaggmeyer, J. Heitmann, D. Lehmann, T. Reinert, St. Jankuhn, D. Spemann, W. Tröger, T. Butz. Solid State Analysis with the New Leipzig High-Energy Ion Nanoprobe. *Mikrochim. Acta* **133** (2000) 105.

J. Wang, P. Guo, X. Li, J. Zhu, T. Reinert, J. Heitmann, D. Spemann, J. Vogt, R.-H. Flaggmeyer, T. Butz. Source Identification of Lead Pollution in the Atmosphere of Shanghai City by Analyzing Single Aerosol Particles (SAP). *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 1900.

J. Wang, P. Guo, X. Li, J. Zhu, T. Reinert, J. Heitmann, D. Spemann, J. Vogt, R.-H. Flaggmeyer, T. Butz. Identification of air pollution sources by single aerosol particle fingerprints - micro-PIXE spectra. *Nucl. Instr. Meth. B* **161-163** (2000) 830.

P. Guo, J. Wang, X. Li, J. Zhu, T. Reinert, J. Heitmann, D. Spemann, J. Vogt, R.-H. Flaggmeyer, T. Butz. Study of metal bioaccumulation by nuclear microprobe analysis of algae fossils and living algae cells. *Nucl. Instr. Meth. B* **161-163** (2000) 801.

T. Butz, R.-H. Flaggmeyer, J. Heitmann, D.N. Jamieson, G.J.F. Legge, D. Lehmann, U. Reibeltanz, T. Reinert, A. Saint, D. Spemann, R. Szymanski, W. Tröger, J. Vogt, J. Zhu. The Leipzig high-energy ion nanoprobe: A report on first results. *Nucl. Instr. Meth. B* **161-163** (2000) 323.

J. Heitmann, J.C. McCallum, W. Tröger, T. Butz, R. Hesse. Concentration profiles and structural changes of silver intercalated titanium disulfide. *Nucl. Instr. Meth. B* **161-163**, 619 (2000).

J. Heitmann, J. McCallum, W. Tröger, T. Butz. Silver intercalation into titanium disulphide. *Nucl. Instr. Meth. B* **158**, 689 (1999).

Konferenzbeiträge

Eingeladene Vorträge

M. Zacharias, J. Heitmann, M. Schmidt, L.X. Yi, V.Yu. Timoshenko, M.G. Lisachenko, P.K. Kashkarov. Fabrication and photoluminescence properties of Erbium doped size- controlled Si nanocrystals. E-MRS Meeting, Symposium J (Rare earth doped materials for Photonics), 10.-13. 6. 2003, Strasbourg, France.

J. Heitmann, D. Kovalev, L.X. Yi, R. Scholz, M. Zacharias. Size-control and optical characterization of Si nanocrystals fabricated by SiO/SiO₂ superlattices. Mat. Res. Soc. Fall Meeting, Symposium F (Nanocrystalline semiconductor materials and devices), 2.-6.12.2002, Boston, USA.

M. Zacharias, M. Schmidt, J. Heitmann, L.X. Yi, R. Scholz. Size- controlled Si nanocrystals and Erbium doping. Mat. Res. Soc. Fall Meeting, Symposium E (Physics and technology of semiconductor quantum dots), 2.-6.12.2002, Boston, USA.

M. Zacharias, J. Heitmann, L.X. Yi, M. Schmidt, R. Scholz, U. Gösele. Size-controlled Si nanocrystals for photonic and electronic applications. E-MRS 2002 Fall Meeting, Warsaw, Poland, 15.-19.9. 2002.

M. Zacharias, J. Heitmann, L.X. Yi, R. Scholz, U. Gösele. Highly luminescent Si quantum dots - new ways for size, position, and density control. SPIE Annual Meeting, Optical Properties of Nanocrystals (Am 209), Seattle, USA, 7.-11.7. 2002.

M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, M. Schmidt. Active control of position, density and size for Si quantum dots for photonic applications. SPIE Photonics West, Silicon-Based and Hybrid Optoelectronics IV (OE 20), 19.-25. 1. 2002, San Jose, USA.

J. Heitmann, J.C. McCallum, J. Meijer, A. Stephan, T. Butz. Optical properties of nc-Si microstructures in SiO₂. 7th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications (ICNMTA-2000), 10.-15.9. 2000, Bordeaux, France.

Vorträge (ausgewählt)

J. Heitmann, M. Schmidt, R. Scholz, L.X. Yi, M. Zacharias. Size-control of Si nanocrystals realized by SiO/SiO₂ superlattices and Er doping. NEOP Workshop, 6.-9.10.2002, Dresden, Germany.

J. Heitmann, L. Yi, R. Scholz, M. Zacharias. Si based highly luminescent photonic structures. CLEO, Symposium 6 (Optical Materials, Fabrication and Characterization), 20.-25.5.2002, Long Beach, CA, USA.

M. Schmidt, J. Heitmann, R. Scholz, V.Y. Timoshenko, M.G. Lisachenko, M. Zacharias. Er doping of ordered size controlled Si nanocrystals. Advanced Luminescence Materials and Quantum Confinement, The Electrochemical Society, 12.-17. 5. 2002, Philadelphia, USA.

J. Heitmann, L. Yi, R. Scholz, M. Schmidt, M. Zacharias. Synthesis and size control of Si nanocrystals by SiO/SiO₂ superlattices. Advanced Luminescence Materials and Quantum Confinement, The Electrochemical Society, 12.-17. 5. 2002, Philadelphia, USA.

M. Schmidt, J. Heitmann, M. Zacharias. Size controlled Si nanostructures and their interaction with erbium ions. ICAMS 19, 25.-31.8.2001, Nizze, France.

J. Heitmann, R. Scholz, M. Schmidt, M. Zacharias. A novel approach for silicon nanocrystals with control of particle size and density. ICAMS 19, 25.-31.8.2001, Nizze, France.

J. Vogt, R.-H. Flaggmeyer, J. Heitmann, D. Lehmann, T. Reinert, St. Jankuhn, D. Spemann, W. Tröger, T. Butz. Solid State Analysis with the New Leipzig High-Energy Ion Nanoprobe. 10th Symposium of Solid State Analysis, 5.-7.7.1999, Vienna, Austria.

T. Butz, R.-H. Flaggmeyer, D. Lehmann, W. Tröger, J. Vogt, J. Heitmann. The High Energy Ion Nanoprobe at Leipzig: Installation and Performance Tests. ICNMTA 98, 11.-16.10.1998, Spier Estate, Stellenbosch, South Africa.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltliche entnommenen Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Johannes Heitmann,
Halle (Saale), Juli 2003.