

Kapitel 2

Optische Spektroskopie an Nanostrukturen

In dieser Arbeit werden Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie zur Untersuchung von Halbleiter-Nanostrukturen eingesetzt. Diese Methoden bieten gegenüber der Absorptions- und der Transmissionsspektroskopie den Vorteil, dass das Messsignal in der gleichen Richtung detektiert werden kann wie das anregende Licht eingekoppelt wird. Für die Absorptions- und die Transmissionsspektroskopie hingegen muss das Licht die Probe passieren. Dies erfordert beispielsweise bei mittels MBE hergestellten Proben wie den in dieser Arbeit untersuchten InAs-Quantenpunkten häufig ein Dünnen der Proben, damit nicht zu viel Licht vom Substratmaterial absorbiert wird.

In diesem Kapitel zunächst Photolumineszenz- und die Raman-Spektroskopie allgemein erläutert. Ferner werden die für die optische Spektroskopie wichtige Präparation der Proben und der Versuchsaufbau beschrieben. Bei den untersuchten Halbleiter-Nanostrukturen handelt es sich um nasschemisch synthetisierte Partikel, die zunächst in Lösung vorliegen.

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Spektroskopie einzelner Nanokristalle. Für die Messungen werden die Nanokristalle in verdünnter Lösung auf ein Substrat aufgebracht und die Probe in einem Kryostaten montiert. Die Nanokristalle sollten auf der Substratoberfläche einen hinreichend großen Abstand zueinander haben, damit sie einzeln spektroskopiert werden können. Da Nanokristalle leicht Agglomerate bilden, ist der dazugehörige Präparationsschritt anspruchsvoll. Die im Vergleich zu Ensemble-Linien kleinen Signal-Intensitäten stellen hohe Anforderungen an die verwendeten Versuchsaapparaturen.

2.1 Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenz-Spektroskopie ermöglicht es, elektronische Zustände in Halbleitern zu untersuchen. Hierzu wird das Halbleitermaterial mit Laserlicht bestrahlt, dessen Energie größer als die Bandlücke des Halbleiters ist. Das von dem Halbleiter emittierte Licht wird spektral zerlegt detektiert. In diesem Abschnitt wird veranschaulicht, wie die Photolumineszenz-Spektroskopie auf Quantenpunkte angewandt wird. Da die Ausführungen auch für die sphärischen Nanokristalle gelten, wird hier nicht zwischen Quantenpunkten und Nanokristallen differenziert.

Halbleiter-Quantenpunkte zeichnen sich durch einen Potenzialeinschluss in allen drei Raumrichtungen aus. Durch diesen Potenzialtopf bilden sich diskrete Energie-Zustände aus. Abbildung 2.1 zeigt die Übergänge von Elektron und Loch zwischen den Energieniveaus eines Quantenpunktes, wie sie bei der Photolumineszenz-Spektroskopie stattfinden.

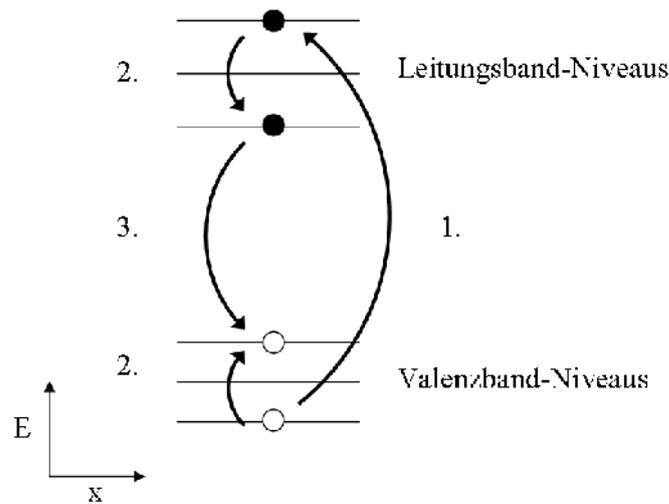


Abbildung 2.1: Der Photolumineszenz-Prozess im Einteilchenbild am Beispiel eines Quantenpunktes. Die drei Schritte zeigen die Absorption eines Photons (1.), die Relaxation von Elektron und Loch zur Bandkante (2.) und die Rekombination des Elektron-Loch-Paares (3.).

Der Photolumineszenz-Prozess ist dreistufig. Im ersten Schritt entsteht ein Elektron-Loch-Paar, indem ein Elektron durch das anregende Laserlicht vom Valenzband-Niveau auf ein Leitungsband-Niveau gehoben wird. Das angeregte Elektron und das auf einem Valenzband-Niveau entstandene Loch relaxieren anschließend zu den Niveaus der Bandkanten. Dabei geben sie die entsprechenden Energien an Phononen ab. Anschließend rekombiniert das Elektron-Loch-Paar unter Aussendung eines Photons. Die Energie des Photons entspricht dem Abstand der Energieniveaus von Elektron und Loch. Dieser Abstand addiert sich in erster Näherung aus der Bandlücke und der Quantisierungsenergie des Elektrons und der des Lochs. Ein typischer Wert für die Quantisierungsenergie ist 50 meV.

Um den Photolumineszenz-Prozess genauer als in diesem einfachen Modell zu beschreiben, ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch einzubeziehen. Die beiden sich gegenseitig anziehenden Ladungen bilden gemeinsam ein Exziton. Die folgende Tabelle zeigt die Exzitonbindungsenergie in einigen II-VI-Verbindungshalbleitern. Die Werte stammen aus experimentellen Daten, die von Hattori in [Hat76] zusammengestellt wurden. Ist die Bindungsenergie dieses Quasiteilchens klein gegenüber der Quantisierungsenergie, reicht das vereinfachte Einteilchenbild in Abbildung 2.1 für die Darstellung des Photolumineszenz-Prozesses im Quantenpunkt aus. Andernfalls betrachtet man exzitonische Zustände anstatt das Einteilchenbild anzuwenden.

<i>Exzitonbindungsenergien in II-VI-Verbindungshalbleitern</i>	
Material	Exzitonbindungsenergie (meV) aus: [Hat76]
CdSe-Volumenmaterial	15
CdS-Volumenmaterial	30 ± 2
ZnS-Volumenmaterial	$38; 41 \pm 1$
CdTe-Volumenmaterial	12

Über Absorptions-Spektroskopie lassen sich die Energie-Niveaus eines Quantenpunktes messen. Die Niveaus, über die ein Exziton beim Photolumineszenz-Prozess relaxiert, werden durch Maxima im Absorptions-Spektrum repräsentiert. In einem Photolumineszenz-Spektrum kann die Rekombinationslinie eines Exzitons jedoch vom energetisch niedrigsten Absorptions-Maximum energetisch verschoben sein. In diesem Fall spricht man von einem Stokes-Shift. Die Verschiebung lässt sich am Beispiel eines zweidimensionalen Elektronensystems verdeutlichen. Ein solches Elektronensystem lässt sich innerhalb einer Halbleiter-Heterostruktur durch eine Schicht mit Bandlücke, die kleiner als die des Umgebungsmaterials ist, realisieren. In dieser Schicht sind freie Elektronen durch den Potenzialtopf in ihrer Bewegung in einer Richtung eingeschränkt. Die freien Elektronen lassen sich durch eine Dotierung im Umgebungsmaterial realisieren. Ist der Potenzialtopf an einigen Stellen tiefer als im übrigen Teil, können energetisch niedrige Zustände entstehen, die selbst unwesentlich zur gemessenen Absorption beitragen. Derartige Vertiefungen im Potenzialverlauf können zum Beispiel durch Schichtdicken-Fluktuationen entstehen. Relaxieren die freien Ladungsträger bei der Photolumineszenz-Spektroskopie erst in die vertieften Zustände, bevor sie strahlend rekombinieren, kommt es zum Stokes-Shift.

Bei Halbleiter-Nanopartikeln gestaltet sich der Stokes-Shift komplizierter. Er wird in Abschnitt 6.1.3 anhand von Messungen erklärt.

2.2 Raman-Spektroskopie

In den Anfängen der Raman-Spektroskopie, die nach dem Nobelpreisträger C. V. Raman (1888-1970) benannt wurde, konzentrierte man sich auf den Bereich der Molekül-Schwingungen. Neben Phononen werden heute mit dieser Messmethode auch elektronische Anregungen in Halbleiterstrukturen spektroskopiert. Ein aktuelles Beispiel ist die Veröffentlichung [Köp09] aus der Gruppe von Herrn Prof. Dr. Heitmann zu Raman-Experimenten an InGaAs-Quantenpunkten in einer AlGaAs-/GaAs-Heterostruktur. Hierbei bietet die Raman-Spektroskopie gegenüber der Photolumineszenz-Spektroskopie den Vorteil, dass sich Elektronen anregen lassen, ohne ein Loch zu erzeugen. Damit hat man einen direkteren Zugang zu den elektronischen Übergängen als bei der Photolumineszenz-Spektroskopie, bei der man die Emission der Rekombination von Elektron und Loch detektiert. Abbildung 2.2 zeigt ein fiktives Raman-Spektrum. Neben der Linie des anregenden Lasers sind eine Stokes- und eine Anti-Stokes-Linie dargestellt. In diesem Zusammenhang werden die Begriffe Stokes-Linie und Anti-Stokes für die Beschreibung eines Streuprozesses verwendet und sind nicht zu verwechseln mit der oben beschriebenen Stokes-Verschiebung.

Die Stokes- und Anti-Stokes-Linien entstehen durch die Streuung des Laser-Lichts an der Probe. Im Falle des Stokes-Prozesses werden Anregungen durch ein einfallendes Photon erzeugt. Das Photon wird nach der Wechselwirkung mit einer Energie detektiert, die um die Energie der Anregung gegenüber seiner ursprünglichen Energie vermindert ist. Beim Anti-Stokes-Prozess werden bestehende Anregungen vernichtet und das Photon nimmt die Energie der Anregung auf. Daher werden Stokes-Linien im Vergleich zur Laser-Linie mit geringerer Energie und Anti-Stokes-Linien mit höherer Energie detektiert (vgl. Abbildung 2.2). Aus der Energiedifferenz zwischen der jeweiligen Linie und der Laser-Linie lässt sich also die Energie der Anregung ablesen. Deshalb werden in Raman-Spektren die Energiedifferenzen zur Laser-Linie üblicherweise direkt dargestellt und nicht die absoluten Energie-Werte. Der Raman-Streuprozess wird im Folgenden anhand von Beispielen erläutert.

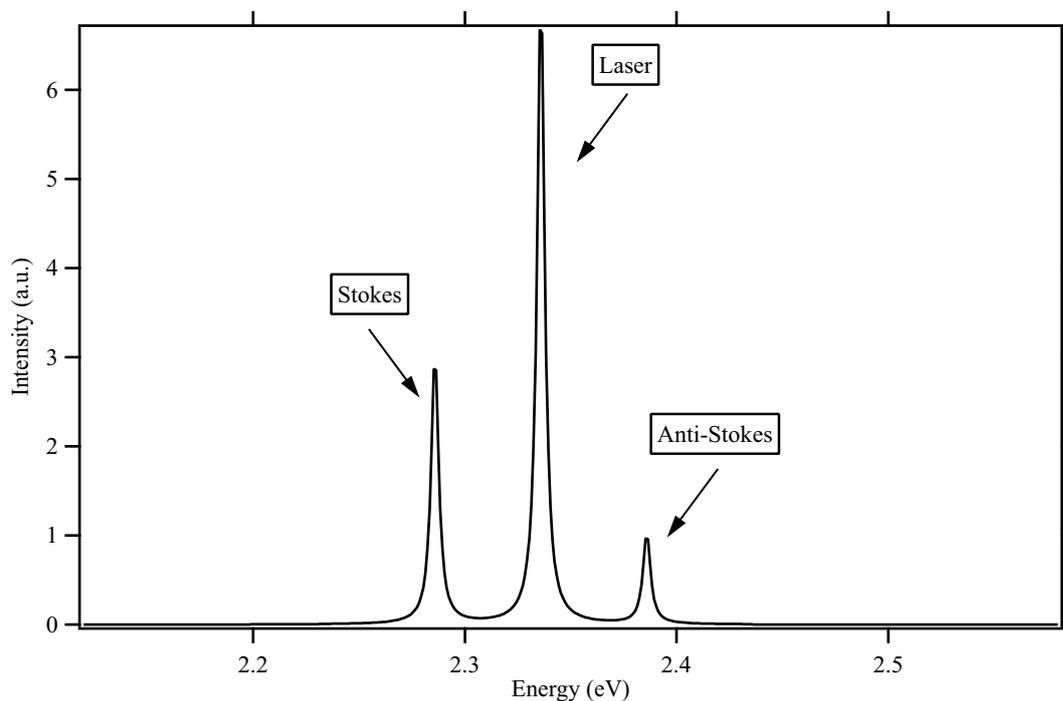


Abbildung 2.2: Konstruiertes Beispielspektrum zur Veranschaulichung des Raman-Streuprozesses. Neben der Laser-Linie sind inelastisch gestreute Signale eingezeichnet. Stokes-Linien befinden sich auf der niederenergetischen und Anti-Stokes-Linien auf der höherenergetischen Seite des anregenden Lichts. In realen Messungen ist das Laser-Licht gegenüber dem gestreuten Licht noch deutlicher ausgeprägt, wenn keine zusätzlichen Filter eingesetzt werden.

Bei der Spektroskopie von Molekülen unterscheidet sich die Raman- von der Rayleigh-Streuung wie folgt: Wird ein Molekül in einen nicht-stationären Zustand angeregt, emittiert das Molekül anschließend Strahlung. Im Falle der Rayleigh-Streuung fällt das Molekül in den Ausgangszustand zurück. Die frei werdende Energie entspricht damit der Anregungsenergie. Kehrt das Molekül jedoch nicht in seinen Ausgangszustand zurück, spricht man von inelastischer oder von Raman-Streuung. Wechselt das Molekül dabei in einen - verglichen mit dem Ausgangszustand - energetisch niedrigeren Zustand, ist die Übergangsgangenergie größer als die Anregungsenergie.

gie. Hierbei spricht man von einem Anti-Stokes-Prozess. Liegt der Zielzustand energetisch höher, handelt es sich um einen Stokes-Prozess. Werden wie in der vorliegenden Arbeit Schwingungen des Kristallgitters eines CdTe-Tetrapods oder eines CdTe-Nanokristalls untersucht, verhält sich die Raman-Streuung analog zu den beschriebenen Übergängen zwischen Schwingungszuständen eines Moleküls. Regt man Elektronen in dem Halbleiter mittels Laser-Lichts an, so kann das Kristallgitter durch die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen Energie aufnehmen oder abgeben. Die erzeugten Elektron-Loch-Paare wechseln aus dem Anregungszustand entweder in einen energetisch niedrigeren Zustand und Phononen werden angeregt oder in einen höheren Zustand und Phononen werden vernichtet.

Im Falle des Stokes-Prozesses, bei dem Phononen erzeugt werden, ist die Energie des emittierten Lichts geringer als die des anregenden Lasers. Beim Anti-Stokes-Prozess führt das Vernichten von Phononen dazu, dass sich das emittierte Signal auf der höherenergetischen Seite des Laser-Signals befindet.

Bei der Raman-Spektroskopie an Nanopartikeln ist im Gegensatz zur Photolumineszenz-Spektroskopie die Resonanz des anregenden Lichtes mit dem entsprechenden Streuprozess im Halbleiter im Allgemeinen besonders wichtig. Von einem resonanten Raman-Streuprozess spricht man, wenn die Energie des einfallenden Laser-Lichts dem Abstand zwischen einem Leitungsband- und einem Valenzbandzustand entspricht (Incoming-Resonanz). Alternativ kann auch das emittierte Licht diesem Abstand entsprechen (Outgoing-Resonanz). Liegt ein solcher Fall vor, ist der Übergang von Ladungsträgern besonders wahrscheinlich und das Messsignal zeigt ein Intensitätsmaximum. Finden die Streuprozesse hingegen außerhalb der Resonanzbedingungen statt, sind Übergänge über virtuelle Zustände notwendig, die weniger wahrscheinlich sind, so dass das Messsignal an Intensität verliert. In Abschnitt 6.2.2 werden die Begriffe Incoming- und Outgoing-Resonanz anhand einer Resonanzmessung ausführlicher diskutiert.

2.3 Experimenteller Aufbau

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden überwiegend im Raman-Labor der Forschungsgruppe von Herrn Prof. Dr. Heitmann am Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Ausnahmen bilden nur die Photolumineszenz- und Absorptionsmessungen an CdTe-Tetrapods und sphärischen CdTe-Nanokristallen, die im Rahmen der Kooperation mit Dr. Roman Krahn an der Universität Lecce entstanden sind. Als Spektrometer wird für die Messungen der vorliegenden Arbeit in dem Labor am Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg das Drei-Gitter-Raman-Spektrometer DILOR XY verwendet. Im Vergleich zu Photolumineszenz-Spektrometern ermöglicht die Verwendung dreier Gitter bei diesem Spektrometer eine erhöhte Streulichtunterdrückung. Dies geschieht, indem das einfallende Licht vom ersten Gitter spektral zerlegt wird und einen Spalt passiert, der als Bandpass wirkt. Vom folgenden Gitter wird die spektrale Zerlegung aufgehoben. So trifft auf das letzte Gitter ein Signal, dessen Streulicht durch die Anordnung der ersten beiden Gittern und des Spaltes verringert ist. Bei Raman-Experimenten stellt das auf der Probe direkt reflektierte Laser-Licht eine besondere experimentelle Schwierigkeit dar, weil es energetisch sehr nahe am Raman-Signal liegt und seine Intensität das Raman-Signal um Größenordnungen übertrifft. Durch die Streulichtunterdrückung des Raman-Spektrometers lassen sich Signale in Spektralbereichen nahe des Laser-Lichts untersuchen, die bei der Verwendung von Photolumineszenz-Spektrometern vom Laser-Licht über-

deckt werden würden. Ein Raman-Spektrometer lässt sich jedoch auch für Photolumineszenz-Experimente nutzen. Im Folgenden (vgl. Abbildung 2.3) wird der Versuchsaufbau des Raman-Labors skizziert, wie er im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz gekommen ist.

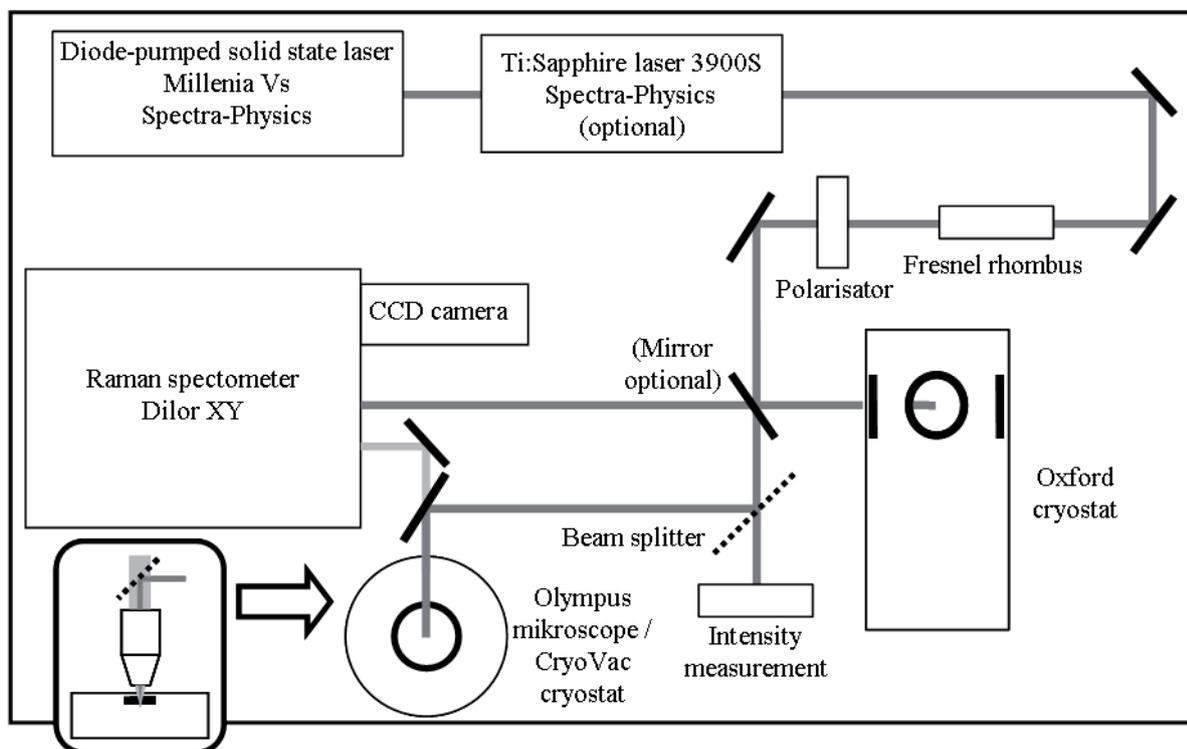


Abbildung 2.3: Experimenteller Aufbau. Die Komponenten sind auf einem schwingungs-gedämpften Tisch montiert. Der Einschub zeigt eine vertikale Ansicht des Mikroskopobjektivs über dem Kryostaten (links unten im Bild). Das Laser-Licht wird über einen Strahlteiler und das Objektiv in den Kryostaten geleitet. Das Messsignal wird von dem Objektiv gesammelt und passiert den Strahlteiler, bevor es in das Spektrometer eingekoppelt wird. Dieser Aufbau wurde in der vorliegenden Arbeit sowohl für die Raman- als auch für die Photolumineszenz-Experimente verwendet.

Als Lichtquellen werden zwei Laser eingesetzt. Für Anregungen im grünen Wellenlängenbereich steht ein diodengepumpter Festkörper-Laser ($E_L = 2.33$ eV) zur Verfügung. Für die Raman-Experimente wurde zusätzlich ein Ti:Saphir-Laser genutzt. Dieser Laser lässt sich mit dem verwendeten Spiegel-Satz in einem Bereich von ungefähr 1.46 eV – 1.77 eV durchstimmen. Für den Betrieb des Ti:Saphir-Lasers wird der diodengepumpte Festkörper-Laser zum Pumpen eingesetzt. Die Intensität der Laser lässt sich mittels Graufilter in Stufen einstellen. Zu einer feineren Einstellung der Intensität wird eine Kombination aus einem Fresnel-Rhombus und einem Polarisator verwendet. Durch den Fresnel-Rhombus kann die Polarisation des Laser-Lichts mit Hilfe eines Schrittmotors stufenweise rechnergesteuert gedreht werden. Der Polarisator lässt anschließend nur den Lichtanteil mit der ursprünglich orientierten Polarisation passieren. Mit einem Leistungsmesser kann die so abgeschwächte Lichtleistung überprüft werden. Die Probe selbst ist während