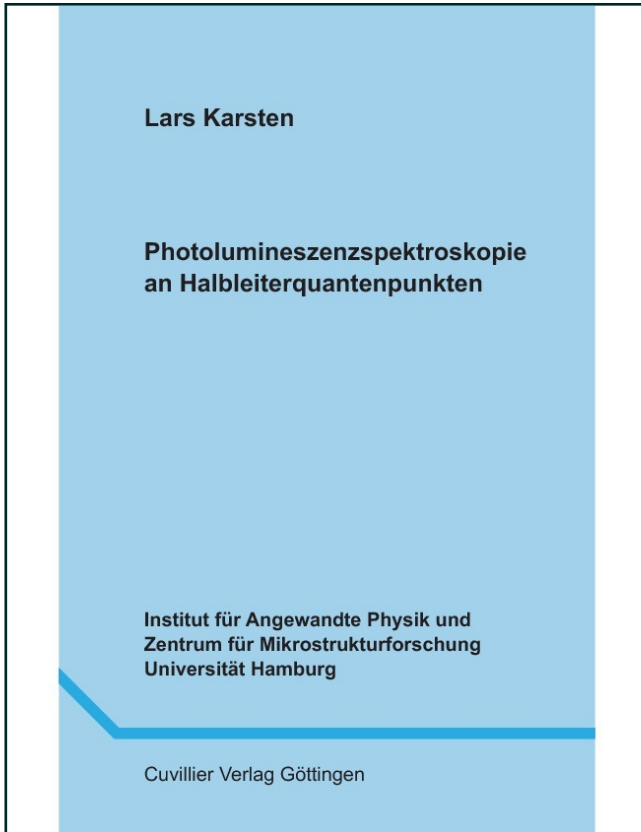




Lars Karsten (Autor)
**Photolumineszenzspektroskopie an
Halbleiterquantenpunkten**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2957>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 1

Einleitung

In dem letzten Jahrzehnt wurden Techniken entwickelt, die es erlauben, Formationen von Halbleiterkristallen herzustellen, deren laterale Ausdehnungen in der Größenordnung von nur 1 bis 100 nm liegen. Die geringe Größe ermöglicht die Beobachtung von Quanteneffekten an diesen Objekten und führte so zu dem Begriff der Halbleiterquantenpunkte. Die Wellenfunktion eines Elektrons in einem Quantenpunkt erfährt einen räumlich Einschluss in allen drei Raumrichtungen durch eine Potenzialbarriere, die z.B. durch das angrenzende Material mit höherer Bandlücke gebildet wird. Das führt zu einer Quantisierung der Energiezustände des Elektrons und äußert sich in diskreten Energiespektren, wie sie von einzelnen Atomen bekannt sind, obwohl die Wellenfunktion des Elektrons über viele Tausend Gitteratome ausgedehnt ist. Die Quantenpunkte werden daher oft als künstliche Atome bezeichnet. Im Gegensatz zu den Atomen, können Größe, Form und Zusammensetzung der Halbleiterquantenpunkte beeinflusst und so eine Vielzahl gewünschter Eigenschaften gezielt eingestellt werden. Das macht die Quantenpunkte nicht nur für die physikalische Grundlagenforschung, sondern auch für technische Anwendungen, zu einem sehr attraktiven System.

Quantenpunkte wurden bereits mit sehr unterschiedlichen Ansätzen und Techniken realisiert. Sie können z.B. mit elektrostatischen Effekten durch Elektroden auf einem zweidimensionalen Elektronensystem induziert werden [1], oder durch das elektrische Feld der Spitze eines Rastertunnelmikroskops [2]. Die elektrischen Felder erschweren optische Untersuchungen an diesen Systemen, weil sie die optisch angeregten Ladungsträger separieren und dadurch deren Rekombination erschweren. Sehr erfolgreich wurden optische Untersuchungen an epitaktisch hergestellten Quantenpunkten durchgeführt, die sich spontan bilden, wenn man Halbleiter mit geringer Gitterfehlpassung aufeinander wächst. Sie werden als *selbstorganisiert gewachsene Quantenpunkte* bezeichnet. Ein weiteres System mit einem guten Zugang für optische Experimente bilden die so genannten *natürlichen Quantenpunkte* – kleine Inseln, die sich durch Monolagenfluktuationen beim Wachstum von Quantenfilmen ausbilden. Beiden ist gemeinsam, dass die Quantenpunkte tief unter der Oberfläche des Kristalls liegen. Dadurch wird nicht-

strahlende Rekombination der Ladungsträger an der Oberfläche verhindert, die optische Experimente erschwert. Ein drittes System bilden Quantenpunkte, für die sich der Begriff *nanocrystals* oder *Nanokristalle* durchgesetzt hat, die mit den Methoden der kolloidalen Chemie hergestellt werden. Auch der Erfolg optischer Untersuchungen an Nanokristallen ist eng an die Passivierung von Oberflächenzuständen geknüpft, die in diesem Fall durch Schalen eines anderen Halbleitermaterials (*core-shell nanocrystals*) oder organischen Komplexbildnern erreicht wird. In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen an selbstorganisiert gewachsenen Quantenpunkten, natürlichen Quantenpunkten und Nanokristallen durchgeführt.

Durch die Analogie zu den Atomen werden die Zustände in Halbleiterquantenpunkten oft mit der gleichen Notation bezeichnet. Das erste Elektron im Grundzustand des Quantenpunktes befindet sich dann in einem *s*-Zustand. Um weitere Elektronen in den Quantenpunkt zu injizieren, werden höhere Energien erforderlich: So muss die Coulomb-Abstoßung überwunden werden, [3, 4] und das Pauli-Prinzip verhindert die Besetzung eines Zustandes mit mehr als zwei Elektronen. Die Elektronen füllen sukzessive die Zustände, wie man es bei den Atomen von der Hundtschen Regel kennt. Durch den starken räumlichen Einschluss können die Energien der beteiligten Effekte, wie Coulomb- und Austauschwechselwirkung stark vergrößert sein und damit leichter beobachtbar werden.

Bei optischen Anregungen in einem Halbleiter entstehen neben den Elektronen immer auch Löcher, die im Volumenmaterial über die Coulomb-Wechselwirkung aneinander gebunden sind und ein Quasiteilchen bilden, das Exziton genannt wird. In einem Quantenpunkt sind Elektronen und Löcher dem gleichen räumlichen Einschluss ausgesetzt, der sie zusätzlich aneinander bindet. Unter Berücksichtigung der Spins ist der Grundzustand des Exzitons in einem Quantenpunkt vierfach entartet.¹ Zwei der Zustände wechselwirken mit Licht (*bright states*), die anderen beiden (*dark states*) sind nur bei Brechung von Symmetrien beobachtbar. Die Spektren dieser Zustände zeigen eine Feinstruktur durch Spinwechselwirkungen [5], Hyperfeinstruktur durch Wechselwirkungen mit den Kernen der Gitteratome [6] und Zeemanaufspaltung bei Anlegen eines magnetischen Feldes. Interessante Effekte ergeben sich auch, wenn man durch zusätzliche Injektion von Elektronen [7] oder Löchern [8] geladene Exzitonen in Quantenpunkten erzeugt, [9, 10] oder durch starke optische Anregung Komplexe aus mehreren Exzitonen [11], deren einfachster Vertreter das aus zwei Exzitonen bestehende Biexziton ist. In den Zuständen von Exziton und Biexziton konnten u.a. verschränkte Zustände [12], und Rabi-Oszillationen [13, 14] beobachtet werden.

Durch Variationen in Größe, Form und Zusammensetzung können diese Effekte in Ensemble-Messungen, die über eine große Anzahl von Quantenpunkten mitteln, nur schwer beobachtet werden. In den letzten Jahren entwickelten die

¹Gemeint sind hier die epitaktisch gewachsenen Quantenpunkten. Für andere Quantenpunkte, wie die nahezu kugelförmigen Nanokristalle, können die Verhältnisse anders sein.

Forscher daher Methoden, einzelne Quantenpunkte zu untersuchen [15, 16, 17]. Dazu bedarf es optischer Aufbauten mit einer hohen räumlichen Auflösung und Techniken, die eine Separation der Quantenpunkte ermöglichen. Im Falle der epitaktisch gewachsenen Quantenpunkte kann die Separation z.B. dadurch erreicht werden, dass man andere Quantenpunkte in der Nachbarschaft durch Ätzen entfernt [11]. Eine weitere Möglichkeit, die auch hier verwendet wird, bieten Schattenmasken, die das optische Gesichtsfeld auf kleine Öffnungen begrenzt [7]. Um die Signale einzelner Quantenpunkte beobachten zu können, müssen Detektoren verwendet werden, die in dem spektralen Bereich der Quantenpunkte hocheffizient arbeiten.

Durch die Möglichkeit, Einfluss auf ihre Eigenschaften zu nehmen, sind Halbleiterquantenpunkte für technologische Anwendungen interessant. Die Nanokristalle bieten allein durch das Einstellen ihrer Größe ein ganzes Spektrum von Anwendungen. Ihre Rekombinationsenergie ist durch die Grundzustandsenergie bestimmt, die empfindlich von ihrer Größe abhängt. Die dadurch erreichbare Farbenvielfalt wird z.B. für so genannte Biomarker genutzt, [18, 19, 20] die verschiedene Bereiche einer Zelle farblich markieren können und so die Vorgänge in einer Zelle sichtbar machen. Quantenpunkte können als Quellen einzelner Photonen [21, 22] dienen und damit quantenkryptographische Informationsübertragung ermöglichen. Außerdem sind sie Kandidaten zur Herstellung von Quantencomputern [23], effizienten Solarzellen [24], Lasern [25], Leuchtdioden [26, 27, 28] und Transistoren [29].

In dieser Arbeit werden einzelne Quantenpunkte mit der Methode der Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Mit diesem Ziel wurde ein vorhandener Photolumineszenzaufbau mit einer neuen, hochempfindlichen CCD-Kamera und einem Bildverstärker ausgestattet. Die automatische Steuerung des Aufbaus wurde für diese Kamera neu entwickelt und der gesamte Aufbau zur Spektroskopie einzelner Quantenpunkte vorbereitet. Zusätzlich wurden Präparationsverfahren untersucht, die die notwendige Separation der Quantenpunkte erlauben. Für eine gezielte Einstellung des Ladungszustandes von InAs-Quantenpunkten wurden zwei unterschiedliche Rückkontakt-Konfigurationen verwendet. Mit diesen Proben wurden geladene Quantenpunkte spektroskopiert und der Einfluss des Rückkontaktes untersucht. Für die natürlichen Quantenpunkten wurde eine anormale Zeemanaufspaltung im Magnetfeld und eine starke Streuung des g -Faktors für verschiedene Quantenpunkte gefunden. Um die Rekombinationsenergie von selbstorganisiert gewachsenen Quantenpunkten in den sichtbaren Spektralbereich zu schieben, haben wir außerdem InAs-Quantenpunkte in eine AlAs-Barrieren eingebettet und für Photolumineszenzexperimente optimiert. Dadurch wurde es möglich, phononunterstützte Anregungsmechanismen in einzelnen InAs/AlAs-Quantenpunkten zu beobachten.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 werden zunächst die physikalischen Grundlagen der experimentellen Techniken erläutert und die Aufbauten, insbesondere die Erweiterung des Photolumineszenzaufbaus, beschrieben. Außer-

dem wird die Präparationstechnik „*nanosphere lithography*“ skizziert, die neu in der Arbeitsgruppe eingeführt wurde. Mit ihrer Hilfe lassen sich schnell, einfach und preisgünstig Schattenmasken präparieren, die die Spektroskopie einzelner Quantenpunkte ermöglichen. Anschließend werden die insgesamt vier untersuchten Quantenpunktsysteme in jeweils einem eigenen Kapitel eingeführt, die wichtigsten Arbeiten anderer Gruppen vorgestellt und die eigenen Messergebnisse präsentiert und diskutiert. Im Einzelnen sind das die nasschemisch hergestellten Nanokristalle in Kapitel 3, die InAs/GaAs-Quantenpunkte mit durchstimmbarem Ladungszustand in Kapitel 4, die natürlichen Quantenpunkte in Kapitel 5 und die InAs/AlAs-Quantenpunkte, deren Lumineszenz durch den Aluminiumanteil in den Barrieren in den sichtbaren Spektralbereich verschoben wurde, in Kapitel 6. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung in Kapitel 7.

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden kurz die experimentellen Methoden vorgestellt, mit denen die Proben untersucht wurden. Im Einzelnen sind das die Photolumineszenzspektroskopie, die Photolumineszenzanregungsspektroskopie und die Kapazitätsspektroskopie, die für die verschiedenen Proben teilweise kombiniert wurden. Anschließend werden die verwendeten Aufbauten und Präparationstechniken vorgestellt.

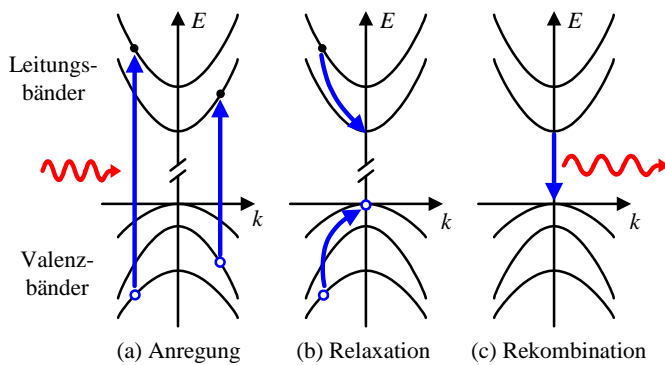


Abbildung 2.1: Die drei wesentlichen Schritte der Photolumineszenz in einem Halbleiter. Ein Elektron wird aus dem Valenzband durch Licht in das Leitungsband angeregt und hinterlässt ein Loch. Beide relaxieren nichtstrahlend bis an die Bandkanten. Anschließend rekombinieren sie und strahlen das Lumineszenzlicht ab.

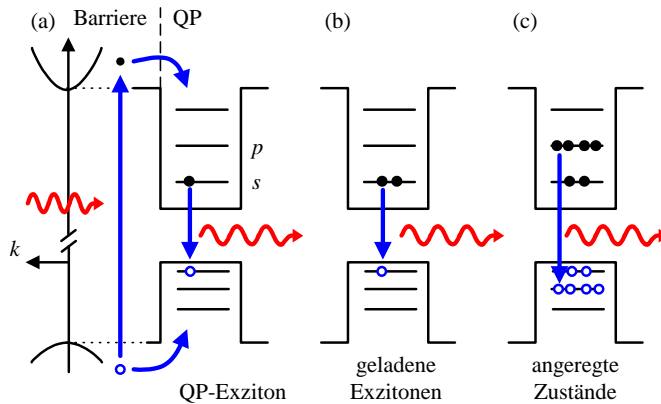


Abbildung 2.2: Photolumineszenz im Quantenpunkt (QP). (a) Typisch ist die Anregung in der Barriere und Relaxation in den QP. (b) Einfang zusätzlicher einzelner Ladungsträger führt zu geladenen Exzitonen. (c) Bei hohen Anregungsdichten wird auch Rekombination aus angeregten Niveaus beobachtet, weil die Relaxation in die besetzten, tieferen Niveaus unterdrückt ist.

2.1 Photolumineszenzspektroskopie

2.1.1 Photolumineszenz

Ein einfaches Modell beschreibt die Photolumineszenz (PL) in einem Halbleiter in drei Schritten: Anregung, Relaxation und Rekombination (Abb. 2.1). Licht vermag ein Elektron nach Absorption aus dem Valenzband in das Leitungsband zu heben und hinterlässt ein Loch. Elektron und Loch relaxieren anschließend zu kleineren Energien innerhalb der Bandstruktur bis an die zwei Bandkanten. Die Energieabgabe erfolgt über nichtstrahlende Streuprozesse an Phononen, Defekten, Störstellen oder auch an anderen Ladungsträgern. Die Bandlücke ist eine zu große Energiedifferenz für solche Streuprozesse, so dass die strahlende Rekombination unter Emission eines Photons wahrscheinlich wird. Im Volumenmaterial entspricht die Rekombinationsenergie im Wesentlichen der Bandlücke abzüglich der Exzitonenbindungsenergie durch die Coulombwechselwirkung von Elektron und Loch.

2.1.2 Photolumineszenz in nulldimensionalen Systemen

In den in dieser Arbeit untersuchten Quantenpunkten werden die Verhältnisse etwas komplizierter: Die Bandlücke ist in den Quantenpunkten kleiner als in dem umliegenden Barrierenmaterial. Ist die Energie des anregenden Lasers größer als

die Bandlücke der Barriere, dann werden Elektron-Loch-Paare in der Barriere erzeugt (Abb. 2.2(a)). Durch Coulombwechselwirkung sind sie gebunden und bilden ein Exziton. In der Nähe eines Quantenpunktes kann das Exziton von diesem eingefangen und lokalisiert werden. Die Bindung von Elektron und Loch beruht dann nicht mehr nur auf der Coulombwechselwirkung, sondern auch auf der Lokalisierung in dem Quantenpunkt. Die Rekombination des Exziton findet aus dem Grundzustand des Quantenpunktes statt, und die Rekombinationsenergie wird eine Funktion der quantisierten Zustände der Quantenpunkte. Es ist auch möglich, dass weitere Exzitonen oder zusätzliche Elektronen oder Löcher aus der Barriere in den Quantenpunkt geraten (Abb. 2.2(b)). Die entstandenen Komplexe werden Biexzitonen (zwei Exzitonen) und geladene Exzitonen (im Falle von genau drei Ladungsträgern auch Trionen) genannt. Die Rekombinationsenergien von Elektron-Loch-Paaren in Anwesenheit der zusätzlichen Ladungsträger führt zu kleinen Verschiebungen in der Energie relativ zum Exziton. Bei sehr hohen Anregungsdichten können so viele Exzitonen in den Quantenpunkt geraten, dass eine Rekombination nicht nur aus dem Grundzustand, sondern auch aus den angeregten Zuständen beobachtet werden kann (Abb. 2.2(c)).

Es ergibt sich eine weitere Schwierigkeit, wenn man die Photolumineszenz in Quantenpunkten in dem einfachen Bild von Abb. 2.1 beschreiben möchte: Durch die Lokalisierung in allen drei Raumrichtungen ist die Zustandsdichte in dem Quantenpunkt deltaförmig. Während in Abb. 2.1 für die Relaxation durch die kontinuierliche Zustandsdichte alle Energiedifferenzen bis zur Bandkante für die Streuprozesse zur Verfügung stehen, sind im Quantenpunkt nur die Differenzen zwischen den diskreten Energiezuständen erlaubt (Abb. 2.3). Der Effekt wurde als *phonon bottleneck* bekannt und wurde von Benisty et al. beschrieben [30]. Wenn die Quantenpunkte so klein werden, dass die Abstände zwischen den Energieniveaus vergleichbar mit der Energie der Phononen werden, wird es unwahrscheinlich, dass es eine Kaskade gibt, die genau die Zustände des Quantenpunktes trifft. Das sollte zu einer geringen Effizienz bei der Photolumineszenz von Quantenpunkten führen, die zu der Zeit auch experimentell beobachtet wurde. Im Gegensatz dazu zeigen die selbstorganisiert gewachsenen Quantenpunkte eine hohe Effizienz, und es entstanden einige Arbeiten, um das Ausbleiben des *phonon bottleneck* zu erklären. Während zunächst davon ausgegangen wurde, dass durch die Inhomogenität der Quantenpunkte in Ensemble-Messungen immer genügend Quantenpunkte die passende Energiedifferenz aufweisen [31, 32, 33, 34], wurde später klar, dass zusätzlich andere effektive Anregungs- und Relaxationsmechanismen zur Verfügung stehen müssen [35]. Die Problematik des *phonon bottleneck* wird für die Untersuchung von InAs/AlAs-Quantenpunkten in Kapitel 6 erneut aufgegriffen. Ein geeignetes Mittel, um diese Anregungs- und Relaxationsmechanismen zu untersuchen, ist die Photolumineszenzanregungsspektroskopie, die im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.